

CONTAMINANTES ORGANICOS PERSISTENTES (COPs) Y METALES PESADOS EN AGUA Y SEDIMENTOS DEL RIO DE LA PLATA Y SU FRENTE MARITIMO

Lucio J. Janiot, Enrique Sik, Omar Marcucci, Alicia Gesino, Daniel A. Molina,
Lorena L. Martínez y Pablo Marcucci

Departamento Oceanografía - Servicio de Hidrografía Naval
Av. Montes de Oca 2124, (C 1270 ABV), Buenos Aires, Argentina - quimica@hidro.gov.ar

Introducción

Como parte del análisis diagnóstico transfronterizo del proyecto FREPLATA, y para evaluar el estado actual por distribución de residuos de metales pesados, plaguicidas organoclorados (OCs) y bifenilos policlorados (PCBs) en el río de la Plata y su frente marítimo, se efectuó un muestreo de agua y sedimentos en la Campaña FREPLATA-01 (noviembre, diciembre de 2001). El área de estudio constituye la descarga de la cuenca del Plata (3.200.000 km²) que drena al océano atlántico a través del río de la Plata formado por los ríos Paraná y Uruguay con caudales medios de 17.000 y 5.000 m³/s respectivamente, pero a la que además contribuyen otras fuentes como tributarios locales, la precipitación atmosférica y los volcados directos, con el consecuente aporte de contaminantes. Por su persistencia en el ambiente y su toxicidad a la biota acuática, los metales pesados y los denominados compuestos orgánicos persistentes (COPs) son objeto de monitoreo en diversos programas. En el área del proyecto y en zonas costeras fueron investigados en las mismas matrices con anterioridad (CARP, 1989; Colombo et al., 1990, Janiot et al. 1997).

Métodos y Materiales

En el área de estudio se obtuvieron 13 muestras de agua sub-superficial, 23 de sedimentos superficiales (draga) y 6 testigos verticales (phleger) en posiciones geo-referenciadas. Las muestras de agua se envasaron en botellas plásticas de 1 litro pretratadas con ácido nítrico para la determinación de metales y en botellones de vidrio ámbar de 4 litros limpios y enjuagados con n-hexano previo al muestreo para COPs. No se incluyeron estaciones costeras. Las muestras para análisis de metales se acidificaron a pH 2 con ácido nítrico. Las muestras de agua se conservaron entre 0 y 4 °C y las de sedimento, se refrigeraron a -10 °C hasta su traslado al laboratorio.

Los análisis se efectuaron de acuerdo a protocolos analíticos del laboratorio de Contaminación Marina del Servicio de Hidrografía Naval. Se analizaron Cd, Cu, Cr y Pb por Absorción Atómica con Horno de Grafito. Las muestras de agua dulce se midieron en forma directa y las de agua estuarina y de mar, se analizaron empleando el método de formación de complejos y extracción/concentración con solventes (Pirrolidin ditiocarbamato de amonio y Dietil ditiocarbamato de sodio en Metil isobutil cetona). Los sedimentos, secos a 60°C y homogeneizados, se midieron en extractos digeridos con ácido nítrico en horno de microondas en recipientes a presión. Como material de referencia certificado (CRM) para el control de calidad analítica se empleó el BCR 320 (sedimento de río, Commission of European Communities).

Para OCs y PCBs se efectuó extracción con n-hexano para las muestras de agua y con n-hexano-diclorometano (1:1) para sedimentos y los extractos se concentraron y purificaron por cromatografía de adsorción en columna de alúmina-sílice ambas desactivadas al 5%, eliminando la interferencia de azufre con cobre activado. Una sola fracción de elución se concentró a 1 ml en atmósfera de nitrógeno. Los extractos se analizaron por cromatografía gaseosa de alta resolución y detección por captura electrónica con columnas capilares operadas en modo split-splitless. Los datos se procesaron con software específico. Para el control de calidad analítico se analizó con cada conjunto de muestras un blanco, un material de referencia (SRM-1941, NIST, USA) y una muestra por duplicado. Los límites de detección del método (LDM) están entre 0,50 y 1,40 ng/l para OCs; 0,39 y 0,88 ng/l para PCBs en agua y en sedimentos entre 0,04 y 0,22 ng/g para OCs y 0,04 y 0,61 ng/g para PCBs. Para Cd, Cr, Cu y Pb en agua en µg/l son: 0,01, 0,5, 0,5 y 0,1 respectivamente y en sedimentos en µg/g 0,01, 0,5, 1,0 y 0,1 respectivamente. Para sedimentos los valores fueron referidos a peso seco y normalizados por tamaño de partículas.

Resultados y Discusión

Los resultados de metales, OCs y PCBs (éstos como grupos de compuestos, isómeros del hexaclorociclohexano, componentes del clordano, del DDT y congéneres individuales de PCBs) en agua y sedimentos se indican en la Tabla 1 como valores medio, mínimo y máximo, dividiéndose arbitrariamente (en base a salinidad) el área de estudio en zona de agua dulce y zona fluviomarina (figura 1). Dada la extensión limitada de este trabajo no se incluye la serie completa de resultados que puede consultarse en los informes del Proyecto. Los valores en agua corresponden al contenido total, es decir disuelto y particulado tanto para metales como para OCs y PCBs que se hicieron sobre muestras sin filtrar. Los sedimentos de testigos verticales (phleguer, no indicados en la tabla) corresponden a la zona del máximo de turbidez (M.T.) en la transecta Punta Piedras-Montevideo que es la zona desde donde se produce un pronunciado gradiente de salinidad por el ingreso de agua de mar (Bazán J. M. y Janiot. L. J., 1991). Allí se produce la adhesión y hundimiento de partículas coloidales y floculación de algunas sustancias disueltas por cambio en la acidez y salinidad en la mezcla de agua de río y de mar, y los metales pueden flocular con la mezcla disueltos o adsorbidos en el material en suspensión (materia orgánica y limo/arcillas), pasando partículas suspendidas de la columna de agua a los sedimentos y aumentando su contenido en metales (Loring, 1991). El perfil vertical de testigos en los puntos 776, 777 y 778 para todos los metales excepto el cromo, muestra una distribución estratificada con valores mas altos en la parte superior. Esto se debe a una acumulación progresiva y reciente de partículas suspendidas con mayor contenido en metales transportadas desde la zona interior donde se produciría un efecto de arrastre de sedimentos de la franja costera sur con alto contenido de metales pesados (trabajos del SHN no publicados). Los valores promedio de esos tres phleger en la zona para las porciones superior, media e inferior son en $\mu\text{g/g}$ (peso seco): Cadmio (0,23 - 0,24 - 0,15), Cobre (54,79 - 44,73 - 40,34), Cromo (37,80 - 39,38 - 37,01), Plomo (31,33 - 26,44 - 19,74). La concentración de todos los metales en las muestras de agua 1.1, 1.2 y 1.3 (zona interior del Río de la Plata) es superior a la de las muestras de la zona exterior (fluviomarina), pero la concentración de metales en sedimentos aumenta progresivamente hacia la zona exterior y en el máximo, que concuerda con el transporte y depositación progresiva de partículas finas hacia el máximo de turbidez. Los valores de Cd en las muestras 3.3 (0.75 $\mu\text{g/g}$) y 4.3 (0.24 $\mu\text{g/g}$) son anormalmente altos respecto al resto de valores, que en las dos zonas (agua dulce y estuarina y de mar) son similares. El análisis de su distribución y orígenes probables exceden el alcance de este trabajo y merecen un estudio comparativo mas detallado.

Para los compuestos orgánicos los resultados en sedimentos de phleger de la zona de sedimentación (transecta Punta Piedras-Montevideo) muestran que solo en dos puntos del M.T., 778 y 785 se detectaron residuos de PCBs en baja concentración (0,69 y 0,49 ng/g como suma de congéneres) y solo en la parte superior, lo que indica acumulación reciente.

La concentración de OCs en todas las muestras de agua estuvo por debajo del límite de detección del método y los PCBs se detectaron en una sola muestra (próxima al Paraná de las Palmas) en el rango 0,40-7,20 ng/l para congéneres individuales y 46,0 ng/l como Ó PCBs. En sedimentos la concentración de OCs como suma de compuestos para toda el área es $1,90 \pm 3,84 \text{ ng/g}$ como valor medio \pm desvío estándar. Los PCBs se hallaron en el rango 0,49-31,68 ng/g como sumatoria de congéneres con un valor medio \pm 1 desvío estándar de $1,06 \pm 1,08 \text{ ng/g}$ para congéneres individuales. En varias muestras, principalmente de la zona media y exterior se detectaron tanto OCs como congéneres de PCBs, en concentraciones menores al límite de detección del método, se los indicó como valores condicionales en los reportes, y no se los tuvo en cuenta al informar la sumatoria de OCs y de PCBs.

Los residuos de ambos tipos de compuestos se detectaron en solo cuatro puntos en la zona exterior, pero también en la muestra 1.2 (con solo 5,1% de fracción fina) y en nueve muestras más en las zonas media e interior. Si bien se ha estimado un input promedio anual de OCs al río de la Plata 40 veces mayor del Paraná respecto al del río Uruguay (Janiot et al., 1994), habría contribución en ese área por aportes localizados. Rovedatti et al. (2001) señalan que el río Reconquista que desagua en el Luján, uno de los principales tributarios próximos al punto de la muestra 1.2, recibe inputs intermitentes de OCs y metales pesados entre otros contaminantes. En la columna de agua a la

altura de la desembocadura del Río Luján en un trabajo previo se observó la presencia de PCBs (16,0 ng/l) y a la altura de Vicente Lopez también de OCs (2,6 ng/l), (Frías y Janiot, 2000). Los altos valores de coeficientes octanol-agua ($\log K_{ow}$ entre 3,5 y 6) para la mayoría de los OCs y PCBs hacen que una vez liberados al ambiente acuático pueden ser absorbidos por organismos o adsorbidos en partículas suspendidas (Dang et al. 2001) y también transportados grandes distancias por diferentes vías hallándose aún en zonas prístinas (Bard et al., 1999, Crane et al. 2001). En este trabajo se hallaron metales pesados y COPs en niveles próximos al LDM, en los puntos 775, 774 y 785 alejados de centros urbanos y de la costa (ninguna muestra se tomó a distancias menores a 3000 metros de la misma. Lo mismo que para metales, la precipitación de partículas coloidales y floculación por cambio en la acidez y salinidad en la mezcla de agua de río y de mar, puede ser determinante de los valores detectados en las muestras de los puntos 777 y 778. En la zona de bahía Samborombón no parece haber aportes importantes localizados y las concentraciones en la única muestra que presenta valores detectables de PCBs, la del punto 781, podría deberse a transporte sedimentario desde la zona interior de contaminantes adsorbidos en partículas arcillosas dado que la misma posee un 98% de partículas de tamaño inferior a 62 μm .

Tabla 1. Valores mínimo, medio y máximo en sedimentos y agua

Muestras de agua						
Compuesto	Zona Agua Dulce			Zona Fluviomarina		
	Mín.	Medio	Máx.	Mín.	Medio	Máx.
Cadmio	0,16	0,22	0,26	0,06	0,09	0,12
Cobre	4,60	6,43	8,47	1,76	2,24	3,18
Cromo	0,64	0,72	0,77	n.d.	0,04	0,12
Plomo	1,99	4,69	7,04	1,13	2,57	3,84
HCHs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CIORDs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DDTs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCBs	0,40	2,00	7,20	n.d.	n.d.	n.d.
Muestras de sedimentos						
Compuesto	Zona Agua Dulce			Zona Fluviomarina		
	Mín.	Medio	Máx.	Mín.	Medio	Máx.
Cadmio	n.d.	0,05	0,13	n.d.	0,03	0,11
Cobre	3,75	12,65	16,5	24,8	37,7	49,0
Cromo	5,51	17,47	22,7	31,7	43,9	55,1
Plomo	3,97	10,86	19,6	12,3	20,0	28,0
HCHs	n.d.	0,86	6,43	n.d.	0,05	0,63
CIORDs	n.d.	0,48	5,00	n.d.	n.d.	n.d.
DDTs	n.d.	0,73	7,10	n.d.	n.d.	n.d.
PCBs	n.d.	4,74	31,68	n.d.	0,26	2,07

Referencias

- CARP (Comisión Administradora del Río de la Plata). (1989). Estudios para la Evaluación de la Contaminación del Río de la Plata. CARP-Servicio de Hidrografía Naval (Argentina)-Servicio Oceanográfico, Hidrográfico y Meteorológico de la Armada (Uruguay). Informe de Avance. Buenos Aires-Montevideo. 42 pp.
- Colombo, J.C., M.F. Khalil, M. Arnac, A.C. Horth and J.A. Catoggio. (1990). Distribution of Chlorinated Pesticides and Individual Polychlorinated Biphenyls in Biotic and Abiotic Compartments of the Río de la Plata, Argentina. *Environmental Science and Technology*. 24: 498-505.

- Janiot, L.J., O. Marcucci y Gesino A. (1997). Plaguicidas y bifenilos policlorados. En: *Franja Costera Sur (FCS). 1997. Calidad de las Aguas de la Franja Costera Sur del Río de la Plata (San Fernando-Magdalena)*. Ed. Consejo Permanente para el Monitoreo de la Calidad de las Aguas de la Franja Costera Sur del Río de la Plata.
- Bazán, J. M. y Janiot, L. J. 1991. Zona de máxima turbidez y su relación con otros parámetros. *Informe Técnico N° 65*. Departamento Oceanografía, Servicio de Hidrografía Naval, Armada Argentina.
- Loring, D.H.1991. Normalization of Heavy-Metal Data from Estuarine and Coastal Sediments. *ICES Journal of Marine Science*, **48**:101-115.
- Janiot, L. J., Sericano, J. L., and Roses O. E. (1994) Chlorinated Pesticides Occurrence in the Uruguay River, *Water Air Soil Pollut*, **76**: 323-331.
- Rovedatti, M. G., Castañé, P. M., Topalián, M. L. and Salibián A. (2001) Monitoring of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in the Water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina), *Wat. Res.* **14**, 3457-3461.
- Frías, J. C. y Janiot, L. J. (2000). Protección Ambiental Costera y Desarrollo Sustentable en el Río de la Plata Frente a las Actividades Basadas en Tierra. UCES. Fundación Mapfre-Servicio de Hidrografía Naval (SHN).
- Dang, D. N., Carvalho, F. P., Nguyen M. A., Nguyen Q. C., Nguyen T. H. Y., Villeneuve, J. P. and Cattini, C. (2001). Chlorinated Pesticides and PCBs in sediments and molluscs from freshwater canals in the Hanoi region, *Environ.Pollut.* **112**, 311-320.
- Bard S. M. (1999). Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the arctic marine ecosystems. *Marine Pollution Bulletin* **38**, 356-379.
- Crane, K., Galasso, J., Brown, C., Cherkashov G., Ivanov G., Petrova V., and Vanstayan B. (2001). Northern Ocean inventories of organochlorines and heavy metals contamination. *Marine Pollution Bulletin*, **43**, 28-60.



Figura 1. Area de muestreo y sitios donde se detectaron residuos de PCBs y las mayores concentraciones de metales en sedimentos