

CONTAMINANTES ORGANICOS EN AGUAS Y SEDIMENTOS DE AFLUENTES DEL LITORAL ARGENTINO

Juan C. Colombo, A. Barreda, N. Cappelletti, C. Migoya y C. Skorupka

Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica,
Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata
Av. Calchaquí km 23.500, F. Varela, Bs. As., Argentina – laqab@arnet.com.ar

Introducción

La zona litoral Argentina entre el Río de la Plata y Necochea recibe la descarga de numerosos afluentes e instalaciones portuarias cuyo aporte de contaminantes orgánicos es virtualmente desconocido. Este trabajo realizado en el marco del proyecto FREPLATA, presenta resultados sobre la distribución y tendencias de contaminantes orgánicos en aguas y sedimentos de 11 afluentes y puertos litorales.

Métodos

El muestreo de aguas (botella 4 l) y sedimentos (draga) se realizó en el año 2002 en 11 estaciones en la desembocadura y aguas adentro de Atalaya, Río Samborombón, Río Salado, Canal 9, Canal A, Canal 1, Ría Ajó, Punta Rasa, Mar Chiquita, Mar del Plata y Quequén. Los métodos analíticos incluyeron extracción con éter de petróleo:diclorometano (1:1) de aguas totales acidificadas y sedimentos secos, purificación y fraccionamiento en columnas de gel de sílice y cuantificación de hidrocarburos alifáticos (ALI), aromáticos (ARO), plaguicidas organoclorados (POCL) y bifenilos policlorados (BPCs) por cromatografía gaseosa de alta resolución con detectores de ionización de llama, captura de electrones y selectivo de masas (Konik 4000; Agilent 6850 y 6890N /5973N; Colombo et al., 1989; 1990; 2000).

Resultados y discusión

La tabla 1 resume las concentraciones totales de contaminantes orgánicos registradas en aguas y sedimentos. Atendiendo a su baja solubilidad, la detección de contaminantes orgánicos en aguas fue esporádica, en niveles bajos o no detectables en ninguna muestra como en el caso de los hidrocarburos aromáticos. Debido a su mayor abundancia en fuentes naturales y antrópicas, los hidrocarburos alifáticos fueron de detección generalizada en concentraciones más elevadas (0.1-4.6 µg/l; media±desvío estándar: 1.0±1.2 µg/l). Los BPCs y plaguicidas clorados se registraron en concentraciones 3 órdenes de magnitud más bajas (0.8±1.3 y 1.8±2.7 ng/l, respectivamente). Los niveles más elevados de BPCs (3.6 ng/l) e hidrocarburos alifáticos (4.6 µg/l) corresponden a la muestra de aguas internas de Punta Rasa, en cercanías del puerto de pescadores. De acuerdo a la legislación nacional para aguas dulces superficiales según el criterio de protección de la vida acuática (Ley de Residuos Peligrosos 24.051), este valor de BPCs es 4 veces superior al valor guía (1 ng/l), que es del mismo orden que el promedio general. En el caso de los plaguicidas, las concentraciones registradas son menores a los valores recomendados que oscilan entre 1 a 30 ng/l según el compuesto. El gHCH (lindano) que es uno de los plaguicidas más solubles, fue el compuesto de detección

más frecuente en las aguas, siempre por debajo del valor guía (10 ng/l). La composición de los hidrocarburos denota fuentes mixtas petrogénicas (<n-C22 alcanos, isoprenoides) y biogénicas, incluyendo algas (n-C15-17) y plantas terrestres (>n-C23).

En los sedimentos la base de datos más completa también indica concentraciones más elevadas de hidrocarburos alifáticos (3.5 ± 3.8 $\mu\text{g/g}$), seguidos por los aromáticos en niveles un orden de magnitud más bajos (0.11 ± 0.21 $\mu\text{g/g}$) y en concentraciones trazas y más variables los plaguicidas organoclorados (3.1 ± 6.5 ng/g) y BPCs (1.4 ± 2.0 ng/g). La figura 1 presenta las concentraciones de hidrocarburos en los sedimentos discriminados en grupos según orígenes y características moleculares. Como patrón general válido para todos los contaminantes, se observa que los sedimentos internos limo-arcillosos (26-97%) y orgánicos (1-7%) presentan niveles más elevados que en la desembocadura debido a la retención de materiales finos sin dilución con las aguas externas. Las concentraciones máximas de hidrocarburos alifáticos se registran en Atalaya, Salado, Punta Rasa, puerto de Mar del Plata y Quequén (6-13 $\mu\text{g/g}$). La composición de los hidrocarburos indica abundancia de fuentes naturales de n-alcanos con >23 carbonos y predominancia impar característicos de ceras cuticulares de plantas terrestres (n-C27,29,31), con aportes petrogénicos (<n-C22, isoprenoides) más relevantes en el puerto de Mar del Plata. El índice de preferencia de carbono n-C27,29,31/n-C26,28,30 es elevado (7 ± 3) confirmando la importancia de los aportes de detritus vegetal, con valores bajos en sitios marinos y contaminados de Mar del Plata. Los hopanos que son biomarcadores petrogénicos altamente persistentes, corroboran este patrón pero también indican aportes petrogénicos en Atalaya, Salado, Canal A y Punta Rasa (Figura 1).

Los hidrocarburos aromáticos muestran un claro contraste de concentraciones máximas en el puerto de Mar del Plata (0.99 $\mu\text{g/g}$) y valores 1-2 ordenes de magnitud inferiores en el resto de las estaciones. Los niveles guía Canadienses para calidad de sedimento oscilan entre 0.006 y 0.1 $\mu\text{g/g}$ según los compuestos, valores que son superados en el puerto de Mar del Plata, por ejemplo 1-5 veces para fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno (0.17 Vs. 0.04; 0.18 Vs. 0.11; 0.12 Vs. 0.05; 0.05 Vs. 0.03 y 0.06 Vs. 0.06 $\mu\text{g/g}$, respectivamente). La composición aromática indica predominancia de especies no sustituidas características de procesos de combustión de hidrocarburos fósiles o biomasa, y de perileno, hidrocarburo pentacíclico originado por diagénesis a partir de precursores naturales. Los sitios más contaminados (Atalaya, Salado, puerto de Mar del Plata y en menor medida Quequén) presentan una contribución significativa de especies metiladas petrogénicas.

La figura 2 presenta las concentraciones de BPCs y plaguicidas en los sedimentos. Al igual que los hidrocarburos, los BPCs también muestran claros contrastes entre las estaciones más contaminadas como Atalaya, Salado, Punta Rasa, Quequén y el puerto de Mar del Plata que de todas maneras resultan inferiores al valor guía Canadiense para calidad de sedimento (2-7 Vs. 34.1 ng/g), y el resto de los sitios con niveles 2-3 ordenes de magnitud inferiores. La composición de los BPCs indica una predominancia general de hexa-heptaclorobifenilos con mayor proporción de congéneres menos clorados en las estaciones más contaminadas.

El patrón de los plaguicidas organoclorados es consistente con los anteriores indicando valores máximos en Atalaya y puerto de Mar del Plata (12-31 ng/g), donde se superan los valores Canadienses aconsejados para DDTs (10-24 Vs. 6.15 ng/g), y valores 1-2 ordenes de magnitud inferiores en los otros sitios que presentan mayor proporción de HCHs y clordanos.

Tabla 1. Concentraciones totales de contaminantes orgánicos en aguas y sedimentos.

		AGUAS														SEDIMENTOS																						
		ATd	SBd	SLd	C9d	CAd	C1d	RAd	PRa	PRd	MCH	MDP	MDP	MDP	QEd	ATa	ATd	SBa	SBd	SLa	SLd	C9a	C9d	CAa	CAd	C1a	C1d	RAa	RAd	PRa	PRd	MCHa	MCHd	MDPe	MDPc	MDPp	QEd	QEd
ALI	(ug/l)	0.50	0.80	0.67	0.34	0.45	0.28	0.14	4.62	0.30	2.35	0.39	1.97	0.84	0.26	12.04	1.36	4.34	2.68	9.22	3.84	1.52	2.35	1.02	3.25	0.88	0.95	2.78	3.88	12.7	2.52	0.45	0.02	0.13	0.13	8.75	5.77	0.01
ARO	(ug/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.89	0.06	0.04	0.02	0.50	0.27	-	0.01	0.21	-	-	0.08	0.08	0.52	0.16	0.04	-	0.01	-	1.43	0.34	-	
BPCs	(ng/l)	0.10	0.56	0.06	-	0.64	-	-	3.60	-	-	-	0.09	0.57	-	7.05	2.32	0.43	0.73	2.33	1.56	0	0.15	0.055	0.86	0.039	0.01	0.45	1.21	2.96	1.18	0.7	0.01	0.034	0.05	6.78	2.51	0.001
POCL	(ng/l)	0.65	-	-	-	0.56	-	-	7.30	-	-	1.13	-	0.52	0.47	12.07	0.77	0.57	0.09	2.97	1.29	1.54	0.41	0.64	1.42	0.90	1.79	1.84	2.22	1.23	1.03	1.38	0.71	1.80	0.41	30.59	4.91	0.23

AT: Atalaya; SB: Samborombon; SL: Salado; C9: canal 9; CA: canal A; C1: canal uno; RA: Ría Ajó; PR: Punta Rasa; MCH: Mar Chiquita; MDP: Mar del Plata; QE: Quequen; a: adentro; d: desembocadura; e: emisario; c: centro; p: puerto; -: no detectable

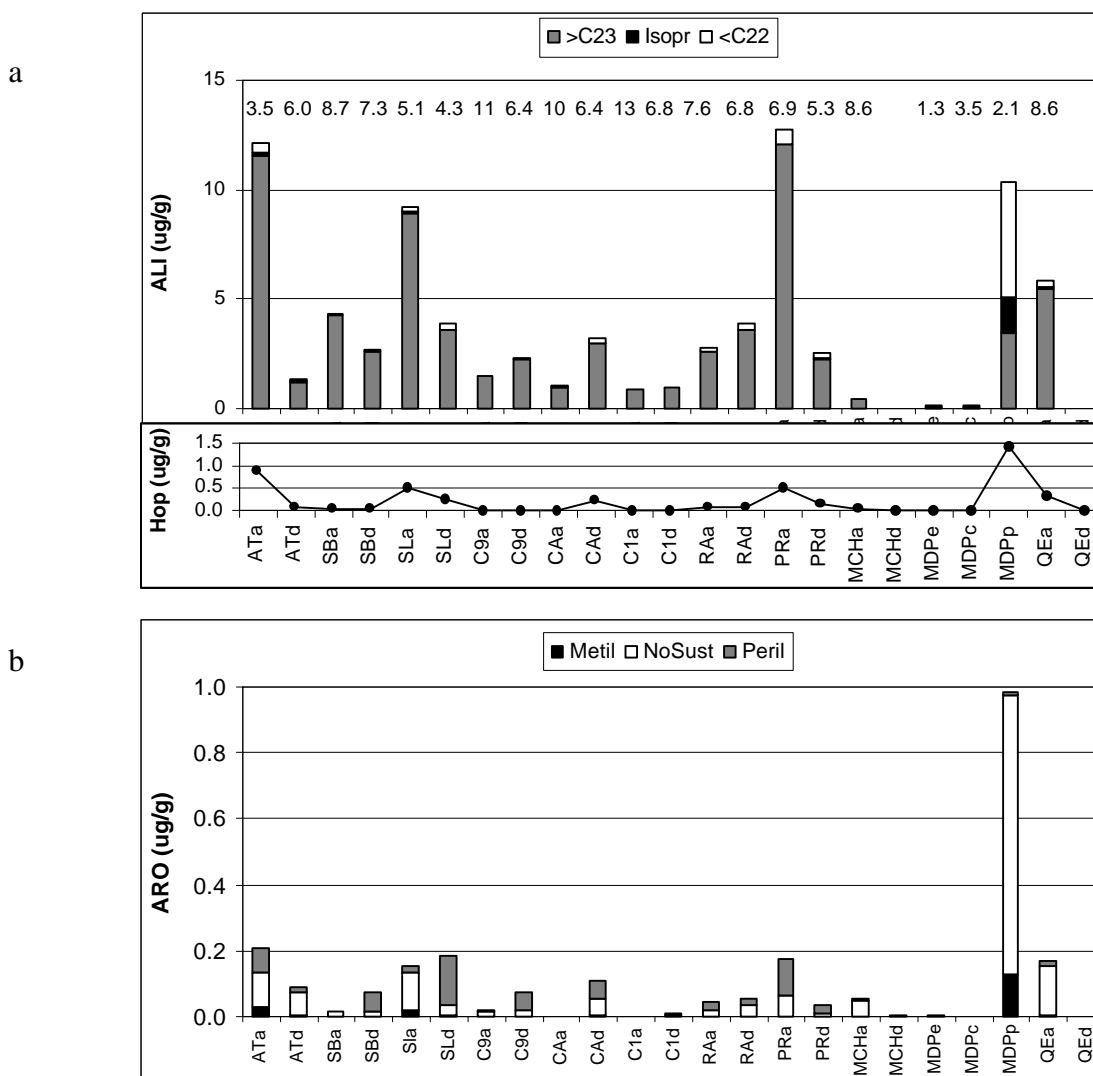


Figura 1. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos (a) y aromáticos (b) en sedimentos. Sobre las barras de alifáticos se incluye el índice de preferencia de carbono. Hop: hopanos; Metil: ARO metilados; NoSust: ARO no sustituidos; Peril: perileno.

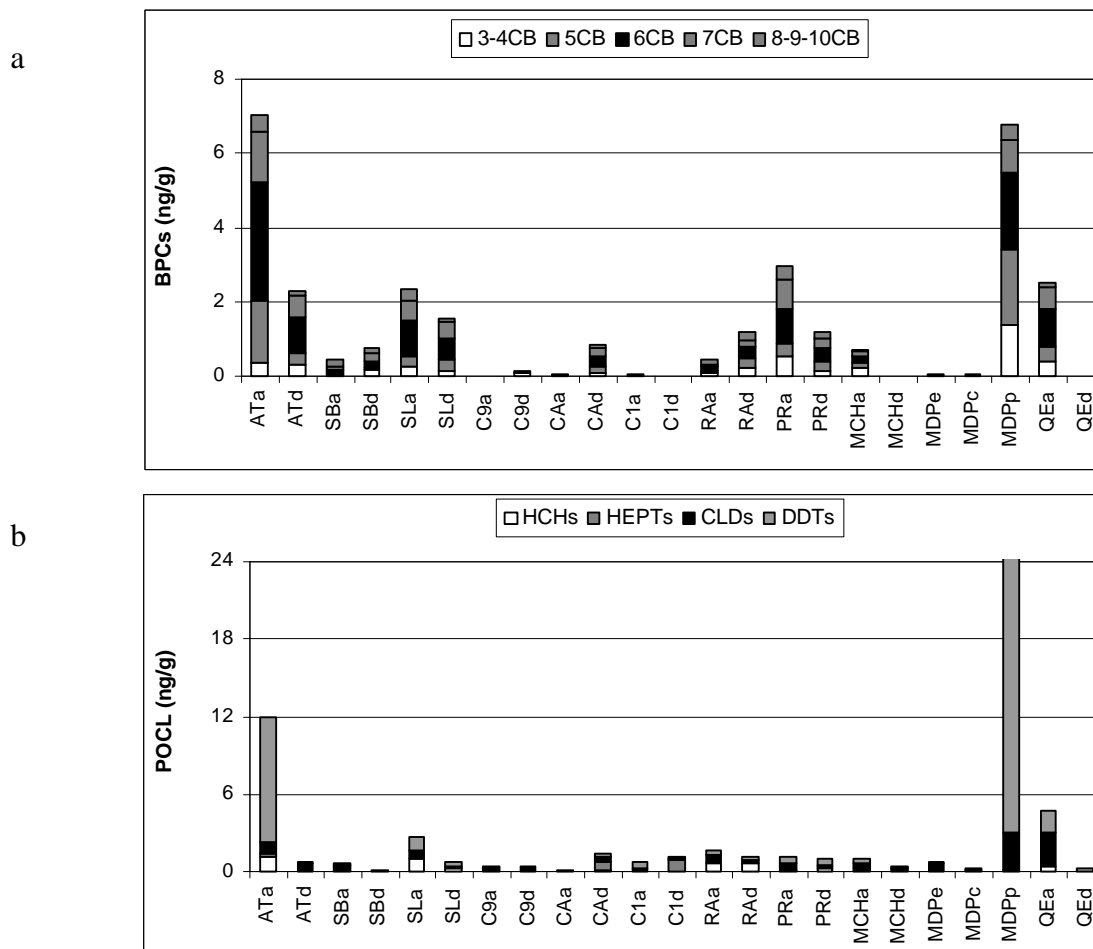


Figura 2. BPCs (a) y plaguicidas clorados (b) en sedimentos. Se indican los grupos de congéneres de BPCs con 3-10 átomos de cloro y la contribución de lindano e isómeros (HCH), heptacloro y su epóxido (HEPTs), trans - cis clordano y nonaclor (CLDs) y DDE, TDE y DDT (DDTs).

Literatura citada

Colombo, J.C., E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil y J. A. Catoggio, 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Río de la Plata Estuary. *Environ. Sci. & Technol.*, 23: 888-894.

Colombo, J.C., Khalil, M.F., Arnac, M., Horth, A. y Catoggio, J.A. 1990. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the Río de La Plata. *Environ. Sci. & Technol.*, 24: 498-505.

Colombo, J.C., C. Bilos, M. Remes Lenicov, D. Colautti, P. Landoni y C. Brochu, 2000. Detritivorous fish contamination in the Río de la Plata estuary. A critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Can. J. Fish. & Aquatic Sci.*, 57: 1139-1150.

Palabras clave: contaminantes orgánicos, aguas, sedimentos