



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN BIOLOGÍA

“Contaminantes orgánicos persistentes (plaguicidas organoclorados, bifenilos policlorados y polibromodifenil éteres) en la región marino-costera del sudoeste bonaerense: exportación, impacto y evolución asociada a los diferentes usos del suelo”

LAUTARO GIRONÉS

BAHÍA BLANCA

2023

ARGENTINA

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Biología de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional del Sur y del Laboratorio de Compuestos Orgánicos Persistentes de Química Marina del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), durante el período comprendido entre el 20 de febrero de 2018 y el 28 de febrero de 2023, bajo la dirección de los Dres. Andrés H. Arias (UNS-IADO-CONICET) y Jorge E. Marcovecchio (IADO-CONICET).

Lic. Lautaro Gironés

28/02/2023

Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia

Universidad Nacional del Sur



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 12/07/2023, mereciendo
La calificación de 10 (Diez) sobresaliente.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al sistema educativo argentino, y por consiguiente, al gobierno nacional y el pueblo argentino, por permitirme acceder a la educación universitaria libre, gratuita y de calidad. Por permitirme realizar la Licenciatura en Ciencias Ambientales en la Universidad Nacional de Avellaneda y el Doctorado en Biología en la Universidad Nacional del Sur.

También agradezco Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y el estado argentino por haberme otorgado la beca doctoral que me permitió realizar el doctorado y otras tareas de investigación y formación académica relacionadas, y por haber financiado la mayor parte de los gastos necesarios para llevar adelante esta tesis. Agradezco, además, al Instituto Argentino de Oceanografía (IADO) y, en especial, a todo el personal, por brindarme un lugar de trabajo confortable y funcional. Además, les agradezco por haber colaborado en cada etapa de esta tesis y por permitirme utilizar las instalaciones y equipamiento.

Agradezco a mis directores de tesis, los Dres. Andrés Hugo Arias y Jorge E. Marcovecchio, por darme la oportunidad de trabajar con ellos y realizar el doctorado bajo su dirección. Por haber hecho lo necesario para que esta tesis y muchos otros proyectos en los que estoy involucrado se puedan llevar adelante y por enseñarme a ser y pensar como científico.

También agradezco a Pitu, la Dra. Ana Laura Oliva, por haberme guiado en el laboratorio y enseñarme diferentes técnicas analíticas en mis primeros años, por escucharme y ayudarme a lo largo de todo el doctorado y por ser una excelente socia en el desarrollo de nuevos y futuros proyectos.

Agradezco a mis compañeras del Laboratorio de Compuestos Orgánicos Persistentes del IADO, especialmente a Tatiana y Pilar, por el esfuerzo, dedicación y tiempo en el trabajo de laboratorio y muestreo.

A la Planta Piloto de Química (PLAPIQUI) y, particularmente, a Leticia y Andrea, por su colaboración invaluable en el análisis instrumental.

A mis padres por haberme inculcado la pasión y dedicación por el trabajo y enseñarme a no rendirme hasta alcanzar mis metas.

A todos mis seres queridos de Avellaneda y Lanús, que en cada viaje a Bahía Blanca nos hacen sentir queridos, unidos y felices.

A Gisele, Juan Martín y Joaquín, los tres pilares de mi vida, por apoyarme, escucharme y ayudarme incansablemente.

RESUMEN

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) son productos químicos de origen humano ampliamente utilizados y regulados a nivel internacional por el Convenio de Estocolmo de las Naciones Unidas debido a su impacto ambiental. A pesar de la extensa investigación sobre su presencia en ecosistemas naturales a nivel mundial, la mayoría de los estudios se han centrado en países desarrollados del hemisferio norte, dejando una brecha de conocimiento en el hemisferio sur, especialmente en Argentina.

Esta tesis doctoral se enfoca en analizar la presencia, comportamiento y destino ambiental de algunos COPs significativos en el estuario de Bahía Blanca y sus afluentes, un ecosistema costero-fluvial de gran relevancia ecológica, social y económica en Argentina. Para abordar esta problemática, se seleccionaron compuestos específicos, como bifenilos policlorados (PCBs), éteres de polibromodifenilos (PBDEs), hexaclorociclohexanos (HCHs) y el Dicloro difenil tricloroetano (DDT) y sus metabolitos, en diversas matrices ambientales y ecosistemas.

El estudio desarrolló y optimizó métodos analíticos e instrumentales para garantizar altos estándares de calidad, bajos niveles de detección, tasas de recuperación óptimas y una excelente reproducibilidad. Los resultados revelaron que se detectaron COPs en todas las muestras, aunque en niveles comparativamente bajos en relación a otros entornos costeros de diferentes continentes, y similares a los niveles promedio en Sudamérica. Además, se concluyó que, según las pautas internacionales de calidad ambiental y riesgo ecológico, todos los sitios de muestreo, incluidos los estuarios y ríos, son seguros para el desarrollo y la supervivencia de los organismos asociados. El consumo de mejillones del estuario de Bahía Blanca tampoco plantea riesgos nocivos para la salud humana en relación a los COPs.

En cuanto al comportamiento ambiental de los COPs, se observó una bioacumulación en mejillones y caracoles, influenciada por el coeficiente de partición octanol-agua. Además, la bioacumulación en mejillones varió a lo largo del año debido a factores como el ciclo reproductivo anual y el contenido de lípidos.

En términos de distribución espacial, se encontró una fuerte correlación entre las concentraciones de COPs y el uso del suelo, particularmente cerca de áreas urbanas e industriales. Las concentraciones de PCBs y DDTs fueron significativamente más altas aguas abajo de la ciudad de Bahía Blanca, y los sedimentos en la desembocadura de la descarga cloacal resultaron los más contaminados en todo el estudio. Esto subraya la importancia de las áreas urbanas como fuentes de COPs y la necesidad de mejorar la calidad de los efluentes urbanos

para preservar el estuario de Bahía Blanca, el Mar Argentino y el Océano Atlántico en última instancia.

ABSTRACT

Persistent Organic Pollutants (POPs) are anthropogenic chemicals widely used and internationally regulated by the United Nations Stockholm Convention due to their environmental impact. Despite extensive research into their presence in natural ecosystems worldwide, most studies have focused on developed countries in the Northern Hemisphere, leaving a knowledge gap in the Southern Hemisphere, especially in Argentina.

This doctoral thesis focuses on analyzing the presence, behavior, and environmental fate of some significant POPs in the Bahía Blanca estuary and its tributaries, a coastal-fluvial ecosystem of great ecological, social, and economic importance in Argentina. To address this issue, specific compounds were selected, such as polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexachlorocyclohexanes (HCHs), and Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites, in various environmental matrices and ecosystems.

The study developed and optimized analytical and instrumental methods to ensure high-quality standards, low detection levels, optimal recovery rates, and excellent reproducibility. The results revealed that POPs were detected in all samples, albeit at relatively low levels compared to other coastal environments on different continents, and similar to the average levels in South America. Furthermore, it was concluded that, according to international guidelines for environmental quality and ecological risk, all sampling sites, including estuaries and rivers, are safe for the development and survival of associated organisms. The consumption of mussels from the Bahía Blanca estuary also poses no harmful health risks related to POPs.

Regarding the environmental behavior of POPs, bioaccumulation in mussels and snails was observed, influenced by the octanol-water partition coefficient. In addition, bioaccumulation in mussels varied throughout the year due to factors such as the annual reproductive cycle and lipid content.

In terms of spatial distribution, a strong correlation was found between POP concentrations and land use, particularly near urban and industrial areas. Concentrations of PCBs and DDTs were significantly higher downstream from the city of Bahía Blanca, and sediments at the sewage outfall were the most contaminated in the entire study. This underscores the importance of urban areas as sources of persistent organic pollutants and the need to improve the quality of urban effluents to preserve the Bahía Blanca estuary, the Argentine Sea, and the Atlantic Ocean ultimately.

ÍNDICE

RESUMEN	5
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN	10
1. Problemática de la contaminación ambiental por contaminantes orgánicos persistentes: plaguicidas organoclorados, bifenilos policlorados y éteres de polibromodifenilos.....	10
2. Objetivos de trabajo	12
2.1. Objetivos generales	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. Estructura de la tesis	13
CAPÍTULO 1. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES: HISTORIA Y CARACTERÍSTICAS DE IMPORTANCIA AMBIENTAL	15
1.1 Historia de los contaminantes orgánicos persistentes seleccionados.....	15
1.1.1 Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	15
1.1.2 Hexaclorociclohexano (lindano y HCH técnico)	17
1.1.3 Bifenilos policlorados (PCBs).....	18
1.1.4 Éteres de difenilos polibromados (PBDEs).....	20
1.2 Destino y comportamiento ambiental de los contaminantes orgánicos persistentes	21
1.2.1 Características físico-químicas de los compuestos	21
1.2.2 Características ambientales que afectan el destino y comportamiento ambiental de los COPs	26
1.2.3 Toxicidad en organismos no-objetivo	32
CAPÍTULO 2. ÁREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA	34
2.1 Breve descripción del área de estudio.....	34
2.1.1 Estuario de Bahía Blanca.....	35
2.1.2 Río Sauce Chico	36
2.1.3 Arroyo Napostá Grande	37
2.2 Diseño de muestreo general	38
2.2.1 Características de los biomonitores elegidos.....	39
2.3 Procesamiento de muestras.....	40
2.3.1 Sedimentos.....	40
2.3.2 Agua (material particulado suspendido)	41
2.3.3 Organismos	42
2.4 Análisis instrumental.....	44
2.5 Controles de calidad.....	44
CAPÍTULO 3. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN EL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA	46
3.1. Contaminantes orgánicos persistentes en mejillones	48

3.1.1 Comparación con otras partes del mundo.....	49
3.1.2 Calidad ambiental y riesgo sanitario por consumo de mejillones.....	52
3.1.3 Distribución espacial de los COPs en mejillones.....	54
3.1.4 Variación estacional de los COPs en mejillones.....	55
3.2 Contaminantes orgánicos persistentes en el sedimento	60
3.2.1 Evolución temporal de los contaminantes orgánicos persistentes en el estuario de Bahía Blanca	60
3.2.2 Comparación con otras partes del mundo.....	62
3.2.3 Calidad ambiental y riesgo ecológico asociado a los COPs	65
3.2.4 Distribución espacial de los COPs en los sedimentos.....	66
3.3 Contaminantes orgánicos persistentes en material particulado suspendido en el agua del estuario	69
3.4 Relación entre mejillones, sedimento y agua (MPS)	72
3.5. Conclusiones	76
CAPÍTULO 4. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN RÍO SAUCE CHICO Y ARROYO NAPOSTÁ GRANDE.....	78
4.1 Caracterización físico-química del agua	78
4.2. Contaminantes orgánicos persistentes en caracoles dulceacuícolas	81
4.2.1. Distribución espacial de COPs en caracoles.....	81
4.2.2. Variación estacional de COPs en caracoles dulceacuícolas	83
4.2.3. Bioacumulación de COPs en caracoles dulceacuícolas	84
4.3 Contaminantes orgánicos persistentes en sedimentos del río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande	85
4.3.1 Calidad ambiental y riesgo ecológico.....	85
4.3.2 Distribución espacial de contaminantes orgánicos persistentes asociados al sedimento – relación con el uso del suelo	86
4.4. Conclusiones	91
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS PRELIMINAR DE LOS AFLUENTES DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA	93
5.1 Distribución espacial y relación con el uso de suelo.....	94
5.2. Relación de COPs en el estuario de Bahía Blanca y sus afluentes.....	97
5.3. Conclusiones	99
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES.....	101
BIBLIOGRAFÍA	103

INTRODUCCIÓN

1. Problemática de la contaminación ambiental por contaminantes orgánicos persistentes: plaguicidas organoclorados, bifenilos policlorados y éteres de polibromodifenilos

La historia de los plaguicidas se remonta a más de 4,500 años atrás, cuando se utilizaban compuestos inorgánicos como el azufre y el cobre, así como extractos de plantas para controlar plagas agrícolas. Sin embargo, a principios del siglo XX, se produjo un avance significativo con el desarrollo de los plaguicidas organoclorados (OCPs, por sus siglas en inglés). Estos compuestos sintéticos se emplearon de manera masiva durante la Segunda Guerra Mundial para controlar vectores de enfermedades. Tras la guerra, los OCPs se adaptaron para el control de plagas en la agricultura y la salud pública, destacándose por su alta eficacia y bajo costo. No obstante, en 1962, Rachel Carson documentó los impactos ambientales, especialmente en las poblaciones de aves, del uso generalizado de uno de los OCPs más comunes, el DDT, en los Estados Unidos, en su influyente obra "Primavera Silenciosa" (Carson, 1962). Este trabajo puso de manifiesto las consecuencias no deseadas del uso indebido de sustancias químicas y generó una controversia entre los beneficios y costos asociados al crecimiento industrial y el bienestar. La publicación provocó una reacción pública y política que condujo a movimientos ambientalistas y protestas masivas, culminando en la prohibición del uso agrícola del DDT y otros plaguicidas organoclorados en muchos países a partir de 1972 (Hayes y Hansen, 2017).

Otro grupo de compuestos organoclorados ampliamente reconocidos a nivel mundial por sus riesgos ambientales y sanitarios, así como por su uso generalizado, son los bifenilos policlorados (PCBs). Estos productos químicos se utilizaron principalmente como aislantes eléctricos en transformadores eléctricos, y como aditivos para mejorar diversas propiedades de materiales como pinturas y plásticos, principalmente como retardantes de llama y plastificantes. Debido a su versatilidad y alto rendimiento, la producción y uso de PCBs experimentaron un crecimiento exponencial entre 1940 y 1970, acumulando una producción total de más de un millón de toneladas (Rossberg et al., 2006). Sin embargo, debido a las crecientes preocupaciones ambientales relacionadas con los compuestos organoclorados, estos comenzaron a ser prohibidos en los países desarrollados y, posteriormente, en todo el mundo.

Una de las regulaciones internacionales más relevantes para abordar esta problemática es el Convenio de Estocolmo del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (<http://pops.int/>). Este convenio, ratificado o aceptado por 186 países y en vigor desde 2004, tiene como objetivo reducir y eliminar de manera segura el uso, la producción y la eliminación de los "contaminantes orgánicos persistentes" (COPs). Estos son productos químicos capaces de persistir en el medio ambiente durante largos períodos, acumularse en la biota, transportarse a largas distancias y causar efectos perjudiciales en los organismos. Inicialmente, este convenio incluía solo doce compuestos o grupos de compuestos, conocidos como la "docena sucia", que abarcaban a los PCBs y el DDT.

Con el tiempo, el Convenio de Estocolmo incorporó nuevos compuestos que comparten estas características. Entre ellos se encuentra el lindano (γ -hexaclorociclohexano), el segundo plaguicida organoclorado más utilizado a nivel mundial después del DDT, así como los α - y β -hexaclorociclohexano y los éteres de polibromodifenilo (PBDEs), retardantes de llama. Estos compuestos fueron incluidos en 2009 y resultaron en una reducción global en su producción, especialmente en el caso de los PBDEs, dado que la mayoría de los países ya habían regulado los HCHs previamente (Abbasi et al., 2019).

A pesar de haber sido prohibidos o restringidos en casi todo el mundo, los COPs siguen siendo detectados en el medio ambiente, a veces en concentraciones relativamente elevadas. Además, debido a su toxicidad en exposiciones a bajas concentraciones durante períodos prolongados, los niveles actuales en el entorno pueden representar un riesgo para la biota (Girones et al., 2020; Petrovic et al., 2013; Sosa-Ferrera et al., 2013). Entre los entornos más afectados, destacan los ambientes fluviales y costeros, debido principalmente a ser áreas donde se producen interacciones clave entre los sistemas acuáticos y terrestres. Por un lado, los residuos y efluentes de diversas fuentes (urbanas, industriales o agrícolas) se descargan directamente a través de sistemas de alcantarillado o vertidos en ríos. Por otro lado, muchos ambientes costeros, especialmente los semicerrados como bahías, estuarios, fiordos o lagunas costeras, tienen un gran potencial para acumular contaminantes orgánicos debido a la limitada pérdida de contaminantes por exportación y dilución, los prolongados tiempos de residencia del agua y la abundancia de materiales adsorbentes, especialmente la materia orgánica.

A pesar de su importancia ambiental y sanitaria, el estudio de los contaminantes orgánicos persistentes en los ambientes sudamericanos es relativamente escaso. Entre los ecosistemas más estudiados, el estuario de Bahía Blanca en el suroeste de Buenos Aires, Argentina, se destaca por la determinación de concentraciones de algunos plaguicidas organoclorados y PCBs en los sedimentos de sus canales principales o costeros. Sin embargo, la mayoría de estos estudios tienen más de una década de antigüedad y se centran únicamente en la medición de concentraciones en los sedimentos. Se requieren investigaciones en profundidad que aborden la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes en este ambiente y sus afluentes principales, lo que permitirá mejorar nuestra comprensión de su dinámica espacial, temporal y estacional, así como de los riesgos asociados. Asimismo, este trabajo aborda la escasez de estudios en múltiples matrices que analicen la bioaccesibilidad de los COPs y su transferencia a la matriz biológica.

2. Objetivos de trabajo

En base a las consideraciones marco del problema se plantan los siguientes objetivos para la presente tesis doctoral.

2.1. Objetivos generales

1. Evaluar la distribución espacial de los contaminantes orgánicos persistentes (DDT, lindano, α - y β -HCH, PCBs y PBDEs) desde sus orígenes continentales (cuencas y afluentes) hasta el estuario de Bahía Blanca.
2. Caracterizar el ciclo dinámico de estos compuestos, destacando sus fuentes actuales, ciclo estacional, subproductos y tasa de degradación.
3. Conocer y evaluar su movilidad hacia la matriz biótica (caracoles y mejillones), rotulando zonas según la magnitud del impacto y estableciendo puntos geográficos críticos.

2.2. Objetivos específicos

1. Optimizar las técnicas para el procesamiento y cuantificación de contaminantes orgánicos persistentes en muestras ambientales de naturaleza compleja: caracoles, mejillones, material particulado suspendido y sedimentos.
2. Determinar la concentración de COPs en muestras de sedimentos, material particulado suspendido y organismos del estuario de Bahía Blanca y sus principales afluentes, río Sauce Chico, arroyos Napostá Grande y Saladillo de García, canal Maldonado, efluente industrial del polo petroquímico de Bahía Blanca y descarga cloacal principal de Bahía Blanca, estableciendo posibles puntos críticos de impacto para estos contaminantes.

3. Estudiar la evolución temporal de los compuestos en relación a estudios previos y a la proporción entre los compuestos originales y sus metabolitos.
4. Evaluar el ingreso y movilidad de los COPs dentro de la cadena alimentaria: cuantificación de procesos de bioacumulación (respecto a sedimentos y material particulado en suspensión).
5. Investigar las diferencias en la bioacumulación de COP entre especies en función de su hábitat, dieta y capacidades metabólicas. Establecer niveles de referencia en especies control, identificando posibles organismos centinelas aptos para futuros estudios de seguimiento y caracterizar diferentes niveles de alerta ecológica, sanitaria y económica para el área de estudio.

3. Estructura de la tesis

Este trabajo de tesis doctoral aborda varios escenarios de análisis, generando una cantidad significativa de información. Con el objetivo de facilitar la lectura y el análisis de los resultados, la tesis se organiza en los siguientes capítulos:

- Capítulo 1: Contaminantes Orgánicos Persistentes: Historia y Características de Importancia Ambiental

En este capítulo, se presenta una revisión exhaustiva de la literatura sobre los aspectos históricos, físico-químicos y ambientales de los contaminantes orgánicos persistentes analizados.

- Capítulo 2: Área de Estudio y Metodología

En este capítulo, se proporciona una breve descripción del área de estudio, es decir, el estuario de Bahía Blanca y sus principales afluentes. Se destacan las características ambientales y sociales relevantes para los propósitos de este trabajo. Además, se detalla el diseño de muestreo, que incluye una breve caracterización de los organismos analizados. Se presentan de manera exhaustiva los procedimientos utilizados para el análisis de los COPs y otras variables, desde el preprocesamiento hasta el análisis instrumental y el tratamiento estadístico de los datos.

- Capítulo 3: Contaminantes Orgánicos Persistentes en el Estuario de Bahía Blanca

Este capítulo se centra en diversos aspectos de la contaminación por COPs en el estuario de Bahía Blanca. Se evalúa el grado de contaminación mediante la comparación de las concentraciones en mejillones y sedimentos con las de otras zonas costeras del mundo, así como con los niveles de calidad ambiental y riesgo ecotoxicológico. También se aborda el riesgo sanitario asociado al consumo de mejillones contaminados por COPs. Se investigan las variaciones estacionales, espaciales y temporales de las concentraciones de contaminantes, así como los factores que influyen en dichas variaciones. Por último, se examina la relación entre las tres matrices ambientales analizadas y el proceso de bioacumulación.

- Capítulo 4: Contaminantes Orgánicos Persistentes en el Río Sauce Chico y el Arroyo Napostá Grande

Este capítulo responde a la pregunta surgida en el capítulo anterior: ¿Cuáles son las fuentes de los COPs detectados en el estuario de Bahía Blanca? La hipótesis planteada es que provienen del río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande, los principales afluentes del estuario. Se analizan las concentraciones en la desembocadura de los cursos de agua y se rastrea la contaminación desde la cuenca alta hasta la cuenca baja. Además, se investigan los procesos de bioacumulación y las variaciones estacionales y espaciales.

- Capítulo 5: Análisis Preliminar de los Afluentes del Estuario de Bahía Blanca

Dado que el capítulo anterior no resuelve completamente la pregunta planteada en el capítulo 3, se plantea una nueva hipótesis y objetivos: los COPs provienen principalmente de fuentes urbanas e industriales. En este capítulo, se analizan las concentraciones de COPs en sedimentos de posibles fuentes de contaminación adicionales, como la descarga cloacal, los efluentes industriales y otros arroyos o canales menores. Estos datos se comparan con la información obtenida en los capítulos 3 y 4.

- Capítulo 6: Conclusiones y Consideraciones Finales

Este capítulo cierra la tesis al resaltar los aspectos más relevantes de cada escenario analizado y su contribución al conocimiento científico. También se destacan aspectos de relevancia para la gestión ambiental y áreas del conocimiento que requieren más investigación.

CAPÍTULO 1. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES: HISTORIA Y CARACTERÍSTICAS DE IMPORTANCIA AMBIENTAL

1.1 Historia de los contaminantes orgánicos persistentes seleccionados

El Convenio de Estocolmo de las Naciones Unidas reconoce una amplia variedad de compuestos como contaminantes orgánicos persistentes. Estos compuestos se clasifican en plaguicidas, químicos industriales y químicos de producción no intencional. Dentro de la categoría de plaguicidas, esta tesis se centra en el DDT y los hexaclorociclohexanos, que incluyen el lindano. En cuanto a los químicos industriales, se analizan los PCBs y los PBDEs. Estos cuatro grupos de compuestos se destacan como los más significativos en sus respectivas categorías debido a su amplio uso, producción y su impacto en el medio ambiente.

A continuación, se presenta un resumen de los usos principales de cada uno de los compuestos analizados en esta tesis y se explora cómo ha evolucionado su producción a lo largo de la historia.

1.1.1 Dicloro difenil tricloroetano (DDT)

El primer plaguicida organoclorado utilizado masivamente en todo el mundo fue el DDT, a partir de 1939, cuando Paul Hermann Muller descubrió sus propiedades como veneno para insectos y su baja toxicidad para los humanos. El DDT se usó indiscriminadamente durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) para proteger a los soldados y civiles contra enfermedades transmitidas por insectos como la malaria, el dengue y el tifus (Wheeler, 1946). Después de la guerra, las cantidades utilizadas aumentaron exponencialmente (Hayes, 1991). La efectividad, persistencia, versatilidad y bajo costo convirtieron al DDT en un plaguicida de uso masivo en la agricultura, la silvicultura y la salud pública durante 30 años (USEPA, 1975). Además de proteger los cultivos y matar insectos domésticos, el uso de DDT para la salud pública evitó la muerte de más de 5 millones de personas al año en todo el mundo. Así, por ejemplo, en India había 75 millones de casos de malaria en 1952 y después de usar DDT masivamente, sólo se registraron 100.000 casos en 1964 (OMS, 1971). En cuanto a los fines agrícolas del DDT, se utilizó en una gran variedad de cultivos, llegando a más de 36.000 toneladas por año hasta su prohibición o restricción (Hayes y Hansen, 2017). Actualmente, la Organización Mundial de la Salud recomienda el uso de DDT en áreas donde la malaria es un problema de salud pública debido a su efectividad en su control (OMS, 2006), y así, se producen alrededor de 3.300 toneladas anuales a nivel mundial (Hayes y Hansen, 2017). En tanto, en Sudamérica el DDT fue uno de los

plaguicidas más utilizados, tanto para el control fitosanitario como en programas antipalúdicos en áreas tropicales y subtropicales desde 1960 (UNEP, 2002). Además, fue producido en Argentina en 1954 (Álvarez, 1998) y en Brasil se produjeron 75500 toneladas entre 1959 y 1982 (Ministerio de ambiente de Brasil, 2015).

Sin embargo, su producción y uso se vio interrumpida debido a diferentes medidas legislativas-administrativas resultantes de la evidencia científica sobre el daño ambiental producido por el DDT. En 1962, Rachel Carson publicó "Primavera Silenciosa" ("Silent Spring"), el primer manifiesto ecológico contra el uso indiscriminado de compuestos organoclorados. Allí denunció que el uso generalizado del DDT podría ser la principal causa de la reducción de la población de varias especies de aves, muchas de ellas ocupando la parte superior de la cadena alimentaria, como el halcón peregrino y el águila calva (Baird, 2018; D'Amato et al., 2002). Debido a los resultados de este y otros estudios presentados por la comunidad científica diferentes administraciones nacionales comenzaron a regular y/o prohibir los insecticidas organoclorados. La ex URSS y Suecia fueron los primeros en prohibir el uso del DDT, en 1970 (D'Amato et al., 2002), y entre 1970 y 1980 esta medida fue adoptada por la mayoría de los países desarrollados (Kutz et al., 1991). Los países en desarrollo, como los sudamericanos, demoraron algunos años más en la adopción de estas medidas y lo hicieron mediante sus propias regulaciones o mediante la firma de convenios internacionales. En Argentina, el uso del DDT como insecticida domiciliario y sanitario se prohibió en 1998 mediante la disposición 7292 de la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT).

Además, al igual que el DDT fue incluido en diversos tratados internacionales que persiguen la reducción de la contaminación ambiental. En 1998, los países de la ONU firmaron la Convención de Rotterdam, donde se propusieron directrices para el transporte, almacenamiento y disposición de compuestos organoclorados incluyendo al DDT (Hough, 2000). Años más tarde, en 2001, firmaron el Convenio de Estocolmo, que entró en vigor en mayo de 2004, donde se proponía la eliminación o minimización progresiva del uso y producción y la eliminación segura de una lista inicial de doce sustancias orgánicas, la llamada "docena sucia", entre las cuales se incluía al DDT y los PCBs. Estos compuestos (y los agregados posteriormente) fueron identificados por el propio Convenio de Estocolmo como "contaminantes orgánicos persistentes" (COPs). Todos ellos compartían características comunes: alta persistencia ambiental, toxicidad, capacidad de bioacumulación y transporte a largas distancias y producción a gran escala.

Sin embargo, a pesar del intenso esfuerzo por restringir y eliminar el uso del DDT a nivel mundial todavía existen fuentes activas de contaminación por este insecticida. Una de las fuentes

principales son las exportaciones continentales desde áreas contaminadas y zonas de acumulación de stocks obsoletos y residuos que los contengan, que actúan como fuentes secundarias. En un informe global publicado en 2003 (UNEP, 2003) y en varios Planes de Implementación Nacionales (NIPs) del Convenio de Estocolmo, se observó que la información sobre los stocks de DDT en la mayoría de los países en desarrollo, como los sudamericanos, es deficiente, escasa o nula (UNEP, 2003; Girones et al., 2020). Además, los suelos agrícolas, urbanos e industriales donde se utilizaron, produjeron o trataron en el pasado y los sedimentos fluviales asociados a estas áreas constituyen depósitos que liberan lentamente los plaguicidas al medio marino, llegando a las aguas costeras por procesos que se explicarán más adelante.

Además, el DDT tiene algunas exenciones específicas o usos aceptables en el Convenio de Estocolmo: puede ser usado y producido para la lucha contra los vectores de enfermedades como la malaria y como intermediario en la producción de Dicofol, un insecticida organoclorado recientemente prohibido por el mismo convenio (<http://pops.int/>). Van den Berg señaló en su revisión de 2009 que el DDT aún se producía en tres países: India, China y Corea del Norte, siendo India el mayor productor y que el principal uso era el control de los vectores de enfermedades. Mientras que en China, se produjeron 4500 toneladas de DDT entre 2000 y 2004 pero destinadas principalmente a la producción de Dicofol (80-90%) y el resto era exportado principalmente a países africanos para combatir la malaria (Van den Berg, 2009).

Otra fuente potencial importante es el uso ilegal del DDT en la agricultura en algunos países (Van Den Berg et al., 2017). Varios autores observaron patrones entre el DDT y sus metabolitos que indicarían un uso reciente de los mismos en diferentes partes del mundo (Carvalho et al., 2009; Chen et al., 2020; Girones et al., 2020; Jin et al., 2017; Rizzi et al., 2017a).

1.1.2 Hexaclorociclohexano (lindano y HCH técnico)

Después del DDT, el plaguicida organoclorado más popular en todo el mundo, incluyendo Argentina, fue el hexaclorociclohexano (HCH) como lindano (γ -HCH puro) o HCH técnico (una mezcla de varios isómeros, incluidos α -HCH, 55-80 %, β -HCH, 5-14 %, y γ -HCH, 8-15%), que se utilizó como insecticida de amplio espectro en semillas, suelos, follaje, árboles, tejidos y madera, así como en el tratamiento contra ectoparásitos en aplicaciones veterinarias y humanas (UNEP, 2002). Voldner y Li (1995) estimaron el uso de 550.000 toneladas de HCH técnico y 720 000 toneladas de lindano entre 1948 y 1993 en todo el mundo. En el plano sudamericano, el lindano ha sido intensamente utilizado, principalmente en aplicaciones agrícolas (UNEP, 2002). En Argentina se produjeron entre 1956 y 1967 (Álvarez, 1998). Algunos reportes indican que se produjeron 20 toneladas de lindano puro en 1956 y que en 1967 se produjeron 5 toneladas de

lindano al 5% y 30 toneladas de lindano al 2,4% (Álvarez, 1998) En Brasil, mientras tanto, se produjeron y se importaron 18400 y 8064 toneladas de lindano, respectivamente (Ministerio de ambiente de Brasil, 2015).

Debido a su comprobado efecto nocivo sobre la biota y el ser humano, el lindano fue prohibido internacionalmente. En Argentina, el uso del lindano fue prohibido para algunos usos particulares algunos años antes de 1998 y, finalmente, la Resolución SAGPyA 513/1998 prohibió su uso, importación y comercialización total en 1998. Mientras tanto, el uso, importación, fabricación, fraccionamiento y comercio del alfa y beta hexaclorociclohexano fueron prohibidos por la Ley 22.289 de 1980. Además, en 2009, el lindano y el α -HCH y β -HCH fueron incorporados a la lista de contaminantes orgánicos persistentes del Convenio de Estocolmo. El único uso de lindano permitido por dicho convenio es como producto farmacéutico para la salud humana contra la pediculosis y como tratamiento de segunda línea contra la sarna, es decir que debería utilizarse cuando otros tratamientos no funcionan o no se pueden aplicar, mientras que el α -HCH y β -HCH están totalmente prohibidos.

1.1.3 Bifenilos policlorados (PCBs)

Los PCBs fueron diseñados para ser químicamente estables y resistentes al fuego, cualidades que los hicieron útiles en equipos eléctricos y otras prestaciones. Su uso principal fue como un fluido dieléctrico para evitar cortocircuitos en transformadores y condensadores. Sin embargo, inicialmente, entre 1930 y 1950, también fue utilizado en retardantes de llama, pinturas, barnices, adhesivos, fluido de transferencia de calor, fluidos hidráulicos, varios plastificantes, tintas, veneno para suelos, extensor de vida útil de insecticidas, e incluso chicles y dentaduras postizas (Markowitz, 2018). Se estima que se han producido más de un millón de toneladas de PCBs (Rossberg et al., 2006), principalmente en Estados Unidos (> 0,6 millones de toneladas) entre 1930 y 1977 y Europa (~0,45 millones de toneladas).

Desde sus comienzos se registraron efectos tóxicos en trabajadores asociados a la producción y/o uso de productos con PCBs. Por ejemplo se han registrado afecciones respiratorias en pintores que utilizaban pinturas con PCB en áreas poco ventiladas y los ojos de trabajadores fueron dañados seriamente luego de ser rociados con Pydraul 150®, un líquido hidráulico que contenía PCBs, por fallas en el sistema de mangueras y tuberías de un sistema hidráulico (Markowitz, 2018). En los 1960s, comenzó a preocupar el riesgo al que podrían estar expuestos no solo los trabajadores vinculados a la producción y uso de los PCBs sino también los consumidores que podrían estar expuestos a ellos sin darse cuenta. En especial por su potencial uso como insecticida y asociado a otros insecticidas como el lindano y, también, por la potencial

fuga de PCBs desde los intercambiadores de calor de los equipos gastronómicos hacia los alimentos. Además, el libro de Rachel Carson de 1962 y la vinculación de la muerte masiva de peces con la contaminación por una planta de PCB en Anniston, Alabama, EEUU, en 1966, motivaron la preocupación por el daño ambiental de los PCBs. Sumado a que diversos estudios científicos evidenciaron la presencia de PCBs en la vida salvaje, alimentos y los humanos, incluso en sitios donde no se habían utilizado o producido PCBs (Risebrough et al. 1968; Soren Jensen et al., 1966).

En consecuencia, los PCBs, al igual que los DDTs, comenzaron a ser prohibidos en la década de los 70s. El primer país en prohibir el uso y producción de PCBs fue Japón. En 1973 Suecia prohibió su uso como plastificante en pinturas y cementos y retardante de llama en telas y policloruro de vinilo (PVC) para aislamiento eléctrico y su uso en adhesivos y pinturas. Reino Unido prohibió su producción y uso en equipos nuevos en 1981. Mientras que, Estados Unidos prohibió la producción de PCBs en 1978 y en 1979 y comenzó a emitir reglamentos para su uso y eliminación segura. A nivel Nacional, los PCBs han sido regulados a través de la Ley N° 25670 en el 2002 y decreto reglamentario 853/2007 en el 2007). Esta normativa establece los presupuestos mínimos para la gestión y eliminación de los PCBs de todo el territorio nacional. En ella se establecieron normas para fiscalizar las operaciones con PCBs y la descontaminación o eliminación de aparatos que contengan PCBs. Además, prohíbe el ingreso de PCBs al país y su producción y comercialización. Sin embargo, los PCBs comenzaron a ser regulados algunos años antes, en 1991 mediante la Resolución 369/91 del Ministerio de Trabajo y Seguridad Social. La cuál persigue “Normalizar el uso, manipuleo y disposición, de los difenilos y trifenilos policlorados que se usan como refrigerantes y dieléctricos en transformadores, capacitores, rectificadores, reactores y afines”. Además, los PCBs fueron incluidos como residuos peligrosos para la ley nacional 24051 (ley de Residuos Peligrosos publicada en 1992) por lo cual debían ser eliminados como tal.

Además, al igual que el DDT, los PCBs, fueron incluidos en la Convención de Rotterdam de la ONU en 1998 (ver DDTs) y en la “docena sucia” regulada por el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes de la ONU, en 2001 y vigente a partir de 2004 (<http://pops.int/>).

Actualmente las fuentes de contaminación principales son los stocks de equipos eléctricos en desuso no tratados, las zonas de tratamiento de PCBs y los suelos urbano-industriales y residuos contaminados, especialmente aquellos ubicados en basurales clandestinos y/o mal planificados y gestionados.

1.1.4 Éteres de difenilos polibromados (PBDEs)

Los éteres de difenilos polibromados (PBDEs) son compuestos bromados utilizados principalmente como retardante de llama (también llamado ignífugo) en plásticos, textiles de tapicería, equipos de computación, televisores, circuitos electrónicos impresos y alfombras. Estos compuestos fueron diseñados como retardantes de llama, es decir, químicos utilizados para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las llamas y fueron utilizados para prevenir incendios. En consecuencia, los PBDEs se hallan en múltiples artefactos y objetos disponibles en cualquier ámbito de la vida cotidiana, incluyendo sectores públicos como escuelas u hospitales y el hogar.

Globalmente los PBDEs se comercializaron como mezclas de compuestos de distinta longitud de cadena y número de bromos, resultando en mezclas comerciales de distintas propiedades y usos (La Guardia et al., 2006). Las mezclas comerciales más importantes de PBDEs fueron el pentabromodifenil éter (pentaBDE), el octabromodifenil éter (octaBDE) y el decabromodifenil éter (decaBDE). El pentaBDE, que incluía al BDE-47 y el BDE-99 como los congéneres más abundantes, se utilizó principalmente en espumas de poliuretano en muebles y colchones y en interiores de automóviles. El octaBDE, que incluía al BDE 183 como congénere más abundante, se usó principalmente en termoplásticos para artículos de oficina y en procesos de moldeo por inyección como la inyección de poliestireno de alto impacto. Mientras tanto, el DecaBDE con el BDE-209 como prácticamente el único congénere, se usó principalmente en textiles y plásticos duros, en especial en cubiertas de artículos electrónicos como televisores y computadoras.

Debido a la prohibición de otros retardantes de llama como los PCBs (Daso et al., 2010) y a su bajo costo y altas prestaciones, su uso y producción se disparó desde 1970 hasta los 2000, alcanzando una producción acumulada de ~175000, 130000, y 1600000 toneladas de pentaBDE, octaBDE y decaBDE, respectivamente. A partir del 2000 la tasa de producción comenzó a descender como consecuencia de la atención de las autoridades ambientales internacionales sobre sus características peligrosas para el ambiente. Las mezclas pentaBDE y octaBDE fueron las identificadas como más tóxicas e importantes desde el punto de vista ambiental y en consecuencia, fueron las primeras que se retiraron del mercado. Algunos años después se retiraron los decaBDE globalmente.

A nivel nacional, estas sustancias no se habrían producido ni importado según el NIP Argentina 2018 (NIP Arg, 2018). Sin embargo, los PBDEs estarían presentes en equipos eléctricos y electrónicos y vehículos importados, los cuales se convierten en residuos al finalizar su vida útil y su principal destino es la disposición final. Cerca del 90% de los residuos de aparatos eléctricos

y electrónicos (RAEEs) son abandonados en basurales a cielo abierto, o en el mejor de los casos, en rellenos sanitarios. El resto es recuperado o reciclado, lo cual re-incorporaría a los PBDEs a la cadena productiva. Para dimensionar el volumen de PBDEs que estaría asociado a los RAEEs en Argentina, el NIP Argentina calculó que al producirse aproximadamente 130.000 toneladas al año de RAEEs, y considerando el contenido estimado promedio de PBDEs en los RAEEs, existirían 217,59 ton de OctaBDE en RAEEs de Argentina.

Por otro lado, el NIP Argentina calculó que la cantidad de pentaBDE asociada a vehículos importados en Argentina correspondía a 16,5 toneladas en vehículos livianos (de las cuales 6 t estarían en vehículos al fin de su vida útil) y 2,6 t en vehículos pesados.

Desde el punto de vista legal, los PBDEs estuvieron permitidos en Argentina hasta 2012 cuando se aceptó la enmienda del Convenio de Estocolmo que incluía a los pentaBDE y octaBDE a los anexos de dicho convenio listados en 2009. El convenio prohíbe la producción de ambas mezclas comerciales y establece exenciones de uso únicamente para el reciclaje de residuos que pudieran contenerlos, siempre y cuando el reciclaje se realizara de una manera ambientalmente segura. Así, al igual que los demás COPs, las fuentes potenciales de contaminación actuales serían aquellos residuos que están en vertederos ilegales y/o mal construidos y operados.

1.2 Destino y comportamiento ambiental de los contaminantes orgánicos persistentes

Una vez que los COPs ingresan al medio ambiente, su destino, comportamiento y distribución espacio-temporal están controlados por una combinación de tres grupos de factores (Mackay et al., 2006). En primer lugar, están las propiedades físico-químicas de los contaminantes, como la composición, la estructura, la masa y el tamaño molecular y la solubilidad en los diferentes medios, que influyen en las tendencias de partición y reacción entre los compartimentos ambientales y la tasa de degradación en otras especies químicas. En segundo lugar están las condiciones ambientales, como la temperatura, los flujos y la composición de los diversos compartimentos ambientales, es decir, aire, agua y sólidos. En tercer lugar están los patrones de uso/liberación al medio ambiente, como la periodicidad y la intensidad de la fuente.

1.2.1 Características físico-químicas de los compuestos

Los contaminantes orgánicos persistentes analizados en esta tesis son químicos que comparten ciertas características estructurales. Tienen una estructura cíclica alifática o aromática altamente halogenada (clorada o bromada), y en algunos casos están asociados con átomos de oxígeno. Como consecuencia de su estructura molecular, la mayoría de los COPs son resistentes

a la degradación biológica, física y química. Esto hace que los perfiles de comportamiento de los COPs en el medio ambiente, como la distribución de fases y los procesos de transporte, tiendan a jugar un papel fundamental en el control de su destino y distribución ambiental. La variabilidad en estos perfiles, por lo general, se atribuye a algunas propiedades fisicoquímicas clave inherentes a cada compuesto químico: solubilidad en agua, solubilidad en octanol, presión de vapor, los tres coeficientes de partición entre aire, agua y octanol (**Figura 1**) y susceptibilidad a reacciones de degradación o transformación. Además, otros descriptores moleculares esenciales son la masa y el tamaño molecular.

La solubilidad es la capacidad máxima de un solvente, como el agua o el octanol, para disolver productos químicos. Dado que la mayoría de los COPs presentan una baja solubilidad en agua, que es aún menor en el agua de mar debido al “efecto salino” (hasta 5,8 veces menor; Cetin et al., 2006), y una alta solubilidad en octanol (un compuesto asimilable a los lípidos y la materia orgánica), el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) es alto, es decir, son hidrofóbicos y lipofílicos.

Por su parte, la presión de vapor (VP), que puede considerarse como una medida de la “solubilidad en aire”, es la concentración de saturación o presión de soluto en una fase gaseosa, y se expresa como mol/m³. La relación entre VP y la solubilidad en agua (mol/m³) determina la constante de la ley de Henry (H; Pa.m³/mol) y el coeficiente de reparto entre aire y agua (K_{AW}). En consecuencia, la presión de vapor afecta la volatilidad y el transporte atmosférico de los COPs, siendo los compuestos con mayor VP los que alcanzan mayores distancias desde la fuente (Muir et al., 1999). Sin embargo, existe una idea errónea común de que las sustancias con un VP muy bajo, es decir, “no volátiles” (o muy poco solubles en el aire), como el DDT y PBDEs, no pueden particionarse hacia la atmósfera y alcanzar lugares tan remotos como la Antártida o las cimas de las montañas (Mackay et al., 2006). Esto no es necesariamente así porque estas sustancias también tienen baja solubilidad en agua, por lo que las constantes de la ley de Henry son relativamente altas y pueden migrar considerablemente del agua a la atmósfera (Mackay et al., 2006). Esta partición es muy sensible al cambio de temperatura debido al gran cambio de entalpía asociado con la transferencia a la fase de vapor, lo que explicaría la destilación global de los COPs, evaporándose en áreas cálidas y condensándose en áreas frías. Así, se explica la presencia de los COPs cerca de los polos norte y sur (Hao et al., 2019; Morales et al., 2022; Riget et al., 2019)

Otro coeficiente de partición importante que ayuda a comprender el comportamiento ambiental de los COPs es el coeficiente de partición octanol-aire, K_{OA} , que se usa principalmente en ambientes continentales para evaluar el intercambio difusivo entre el aire y el suelo, el follaje

y partículas en el aire (Finizio et al., 1997; Mackay et al., 2006). Este parámetro se calcula experimentalmente pero también puede estimarse a partir de esta ecuación: $K_{OA} = K_{OW}/K_{AW}$.

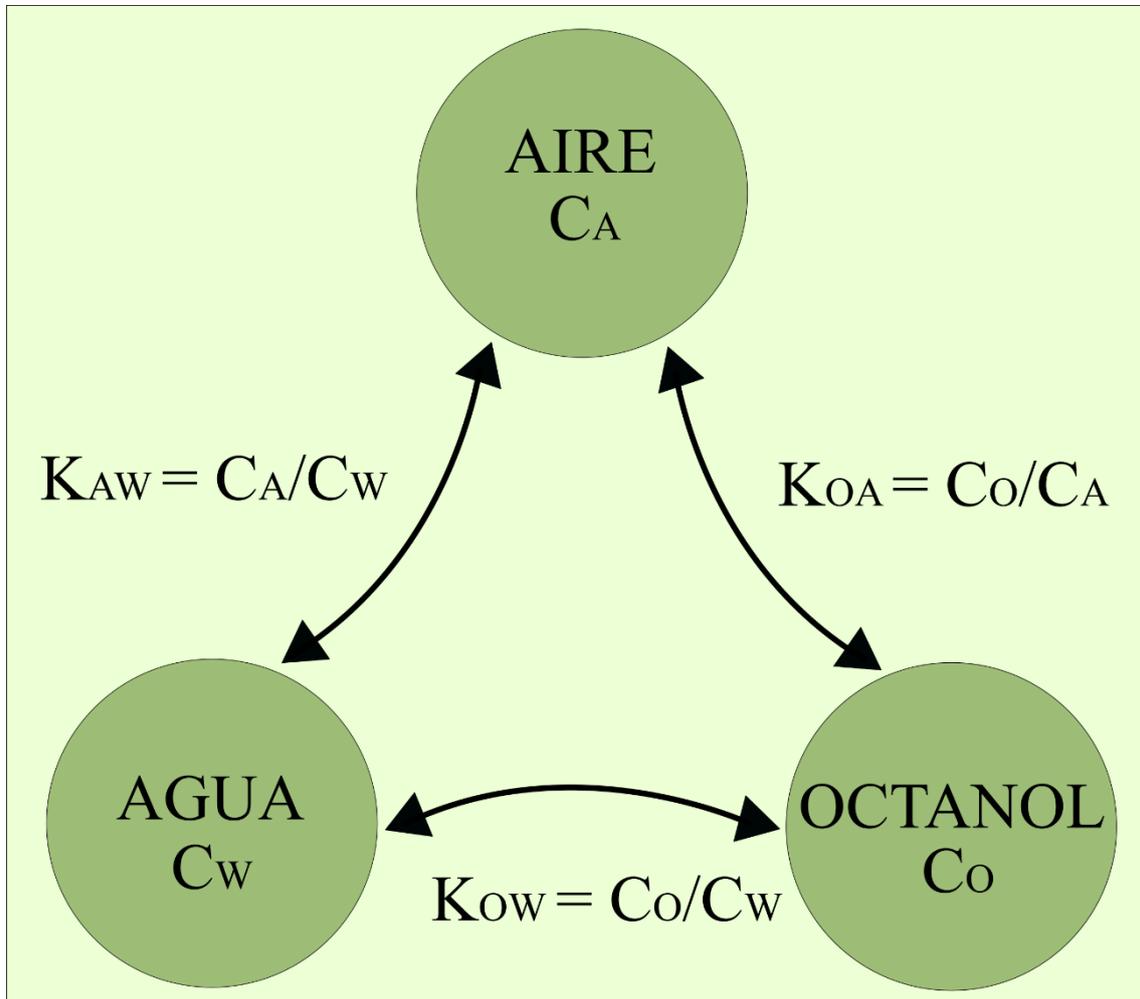
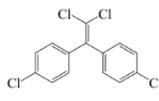
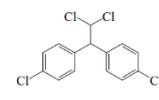
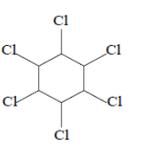
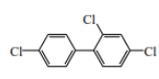
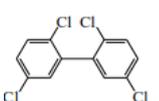
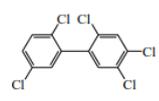
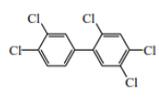
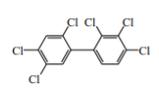
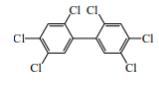
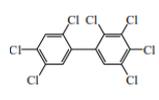


Figura 1. Diagrama de relaciones entre las tres solubilidades: en aire (C_A), en agua (C_W) y en octanol (C_O) y los tres coeficientes de partición: aire-agua (K_{AW}), octanol-agua (K_{OW}), octanol-aire (K_{OA}).

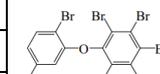
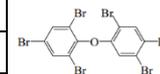
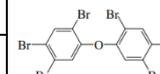
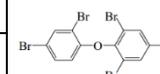
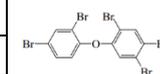
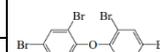
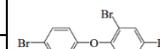
Tabla 1. Características generales y propiedades fisicoquímicas de los contaminantes orgánicos persistentes evaluados en esta tesis: Nombre común - Nombre IUPAC; número CAS [x-x-x]; fórmula y estructura molecular; peso molecular (PM); punto de ebullición (PE); solubilidad en agua (S_w , mg/L a 25°C); presión de vapor (VP, Pa a 25°C); Log de la constante de la Ley de Henry (H, Pa.m³.mol⁻¹); coeficiente de reparto octanol-agua a 25°C (log K_{OW}); coeficiente de partición octanol-aire a 25°C (log K_{OA}); coeficiente de partición carbono orgánico-agua a 25°C (log K_{OC}); Rangos de vida media en aire (A), agua (W) y sedimento (S): 1 (<10 h), 2 (10-30 h), 3 (30-100 h), 4 (100-300 h), 5 (300-1000 h), 6 (1000-3000 h), 7 (3000-10000 h), 8 (10000-30000 h), 9 (> 30000 h)

DDT y sus metabolitos (DDTs)

p,p'-DDT - 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etano						
[50-29-3]	$C_{14}H_9Cl_5$	PM: 354.49	PF: 108,5	S_w : 0.149	VP: 0.0005	
H: 1,1	log K_{OW} : 6.39	log K_{OA} : 9.73	log K_{OC} : 5.4	Vida media. A:4 ; W:7 ; S:9		
p,p'-DDE - 1,1-dicloro-2,2-bis-(p-clorofenil)-etileno						

[72-55-9]	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	PM: 318.03	PF: 89	Sw: 0.251	VP: 0.003	
H: 4.200	log K _{OW} : 6.93	log K _{OA} : 9.70	log K _{OC} : 5.0	Vida media. A:4 ; W:9 ; S:9		
p,p'-DDD - 1,1-Dicloro-2,2-bis (4-clorofenil)etano						
[72-54-8]	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	PM: 320.04	PF: 109.5	Sw: 0.736	VP: 0.001	
H: 0.500	log K _{OW} : 6.33	log K _{OA} : 10.03	log K _{OC} : 5.0			
Hexaclorociclohexano (HCH)						
α-HCH - 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano						
[319-84-6]	C ₆ H ₆ Cl ₆	PM: 290.83	PF: 158	Sw: 1.000	VP: 0.100	
H: 0.872	log K _{OW} : 3.81	log K _{OA} : 7.46	log K _{OC} : 3.8			
β-HCH - 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano						
[319-85-7]	C ₆ H ₆ Cl ₆	PM: 290.83	PF: 309	Sw: 0.100	VP: 0.026	
H: 0.116	log K _{OW} : 3.80	log K _{OA} : 8.74	log K _{OC} : 3.4			
γ-HCH (lindano) - 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano						
[58-89-9]	C ₆ H ₆ Cl ₆	PM: 290.83	PF: 112.5	Sw: 7.300	VP: 0.027	
H: 0.149	log K _{OW} : 3.70	log K _{OA} : 7.74	log K _{OC} : 3.0	Vida media. A:5 ; W:8 ; S:9		
δ-HCH - 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano						
[319-86-8]	C ₆ H ₆ Cl ₆	PM: 290.83	PF: 141.5	Sw: 8.000	VP: 0.027	
H: 0.073	log K _{OW} : 4.14					
Bifenilos policlorados (PCBs)						
PCB-28 - 2,4,4'-Triclorobifenilo						
[7012-37-5]	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	PM: 257.54	PF: 57	Sw: 0.26	VP: 0.0234	
H: 30,2	log K _{OW} : 5.8	log K _{OA} : 7.85	log K _{OC} : 5.3	Vida media. A:5 ; W:8 ; S:9		
PCB-52 - 2,2',5,5'-Tetraclorobifenilo						
[35693-99-3]	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	PM: 291.99	PF: 87	Sw: 0.14	VP: 0.012	
H: 25.12	log K _{OW} : 5.91	log K _{OA} : 8.22	log K _{OC} : 5.4	Vida media. A:6 ; W:9 ; S:9		
PCB-101 - 2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenilo						
[37680-73-2]	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	PM: 326.43	PF: 78.5	Sw: 0.033	VP: 0.0024	
H: 24	log K _{OW} : 6.33	log K _{OA} : 8.73	log K _{OC} : 5.7	Vida media. A:6 ; W:9 ; S:9		
PCB-118 - 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo						
[31508-00-6]	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	PM: 326.43	PF: 106	Sw: 0.022	VP: 0.0001	
H: 14,4	log K _{OW} : 6.69	log K _{OA} : 9,36	log K _{OC} : 5.8	Vida media. A:6 ; W:9 ; S:9		
PCB-138 - 2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenilo						
[35065-28-2]	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	PM: 360,88	PF: 80,5	Sw: 0.0067	VP: 0.0005	
H: 30,2	log K _{OW} : 7,22	log K _{OA} : 9,66	log K _{OC} : 6,3	Vida media. A:7 ; W:9 ; S:9		
PCB-153 - 2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo						
[35065-27-1]	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	PM: 360,88	PF: 103,5	Sw: 0.011	VP: 0.0006	
H: 19,97	log K _{OW} : 6,87	log K _{OA} : 9,44	log K _{OC} : 6,4	Vida media. A:7 ; W:9 ; S:9		
PCB-180 - 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo						
[35065-29-3]	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	PM: 395,32	PF: 109.5	Sw: 0.0052	VP: 0.0001	
H: 8,51	log K _{OW} : 7,16	log K _{OA} : 10,16	log K _{OC} : 6,6	Vida media. A:7 ; W:9 ; S:9		

Polibromodifenil éteres (PBDEs)					
BDE-28 - 2,4,4'-Tribromodifenil éter					
[41318-75-6]	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	PM: 406,89	PF: 64,2	Sw: 0.334	VP: 0.0015
H: 1,92	log K _{OW} : 5,8	log K _{OA} : 9,41		Vida media. A:4 ; W:6 ; S:7	
BDE-47 - 2,2',4,4'-Tetrabromodifenil éter					
[5436-43-1]	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	PM: 485,79	PF: 84	Sw: 0.0947	VP: 0.00021
H: 1,107	log K _{OW} : 6,39	log K _{OA} : 10,44		Vida media. A:4 ; W:7 ; S:8	
BDE-99 - 2,2',4,4',5-Pentabromodifenil éter					
[60348-60-9]	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	PM: 564,68	PF: 92,5	Sw: 0.0389	VP: 0.00003
H: 0,53	log K _{OW} : 6,76	log K _{OA} : 11,26		Vida media. A:5 ; W:7 ; S:8	
BDE-100 - 2,2',4,4',6-Pentabromodifenil éter					
[189084-64-8]	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	PM: 564,68	PF: 110	Sw: 0.0541	VP: 0.00004
H: 0,384	log K _{OW} : 6,53	log K _{OA} : 11,02		Vida media. A:5 ; W:7 ; S:8	
BDE-153 - 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodifenil éter					
[68631-49-2]	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	PM: 643,58	PF: 161,5	Sw: 0.0167	VP: 0.000009
H: 0,342	log K _{OW} : 7,08	log K _{OA} : 11,89		Vida media. A:6 ; W:7 ; S:8	
BDE-154 - 2,2',4,4',5,6'-Hexabromodifenil éter					
[207122-15-4]	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	PM: 643,58	PF: 131		
H: 0,24	log K _{OW} : 7,39	log K _{OA} : 11,92			
BDE-183 - 2,2',3,4,5,5',6-Heptabromodifenil éter					
[207122-16-5]	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	PM: 722,48	PF: 171		
H: 0,0074	log K _{OW} : 7,14	log K _{OA} : 12,62		Vida media. A:6 ; W:7 ; S:8	



*Solubilidad en agua (mg/L a 25°C), Presión de vapor (Pa a 25°C), Constante de la Ley de Henry (H/Pa.m³.mol⁻¹), log K_{OW} y log K_{OA}, para hexaclorociclohexanos se seleccionaron de Mackay et al. (2006), para los DDTs de Shen y Wania (2005), para PCBs de Li et al. (2003) y para PBDEs de Wania y Dugani (2003). El log K_{OC} y la vida media en el aire (A), agua (W) y sedimento (S) para todos los compuestos se seleccionaron de Mackay et al. (2006), excepto para los PBDE que fueron seleccionados desde el estudio de Wania y Dugani (2003).

Además de los K_{OW}, K_{AW} y K_{OA} (**Figura 1**), se utilizan otros coeficientes de partición para modelar y predecir el destino ambiental de los OCPs, como K_{OC} (coeficiente de partición de carbono orgánico-agua), K_{OM} (coeficiente de partición materia orgánica-agua) y K_B o BCD (factor de bioconcentración agua-peces) (Mackay et al., 2006). Estos coeficientes se calculan a partir de mediciones de laboratorio y de campo o se estiman a partir de la relación con otros coeficientes, por ejemplo, K_{OC} a menudo se estima que es equivalente a 0,35 K_{OW} (Seth et al., 1999), K_{OM} es 0,56 K_{OC} (es decir, 56% de carbono orgánico en la materia orgánica; Mackay et al., 2006), y K_B es 0,05 K_{OW} (es decir, 5% de lípidos en los peces; Mackay, 1982). Sin embargo, estas estimaciones pueden variar considerablemente de los valores reales debido a la complejidad de las matrices y las condiciones ambientales, ya sea por la variación de pH, contenido y tipo de carbono orgánico, temperatura, concentración de contaminantes, polaridad y edad, o por la capacidad de los organismos de metabolizar los compuestos, por lo que se debe tener cuidado al utilizarlos.

Otra característica que afecta notablemente el destino y la distribución ambiental de los COPs es su vida media en el medio ambiente. Como la misma se ve afectada por la naturaleza de los compartimentos y las condiciones ambientales, es imposible documentar un único valor fiable para este parámetro. Sin embargo, se puede establecer un rango de vida media bastante confiable para cada compuesto. Así, en la **Tabla 1** se resumen los rangos para la vida media de los COPs estimados para condiciones ambientales promedio según Mackay et al. (2006) para los principales medios abióticos: aire (A), sedimento (S) y agua (W). Dadas las diferentes exposiciones a los agentes atmosféricos, en general, la vida media de los COPs en el agua es aproximadamente 30 veces mayor que en el aire y en los sedimentos es 10 veces mayor que en el agua; es decir, si la vida media en el aire del compuesto es de 1 día, en el agua durará un mes y en los sedimentos casi un año. Esto se resume y se muestra en la **Tabla 1**, junto con la estructura y las propiedades fisicoquímicas de todos los compuestos analizados en esta tesis.

1.2.2 Características ambientales que afectan el destino y comportamiento ambiental de los COPs

Como se mencionó anteriormente, conocer las propiedades fisicoquímicas de los COPs no es suficiente para comprender y predecir su comportamiento y destino ambiental, también es necesario conocer la heterogeneidad de los compartimentos y las condiciones ambientales que afectan el transporte advectivo (Ciffroy, 2018).

Por transporte advectivo se entiende al transporte del contaminante dado por el movimiento de las fases en las que se encuentra disuelto o asociado, por ejemplo, el movimiento de masas de aire y agua en un río o corrientes oceánicas, y la sedimentación o resuspensión de sedimentos (**Figura 2**). Mientras que la heterogeneidad de las fases se entiende como la presencia de distintas fracciones o dominios dentro de un mismo compartimento ambiental (atmósfera, agua, suelo o sedimento; **Figura 2**). El movimiento de los químicos entre las diferentes fracciones o dominios de cada compartimento es un factor determinante en la distribución, biodisponibilidad y toxicidad de los COPs y, por tanto, su estudio es fundamental para comprender el comportamiento ambiental de estas sustancias. Así, a continuación se analizan ambos procesos, el transporte advectivo y movimiento o partición entre las fracciones o dominios de cada compartimento ambiental, de acuerdo a los compartimentos ambientales más importantes.

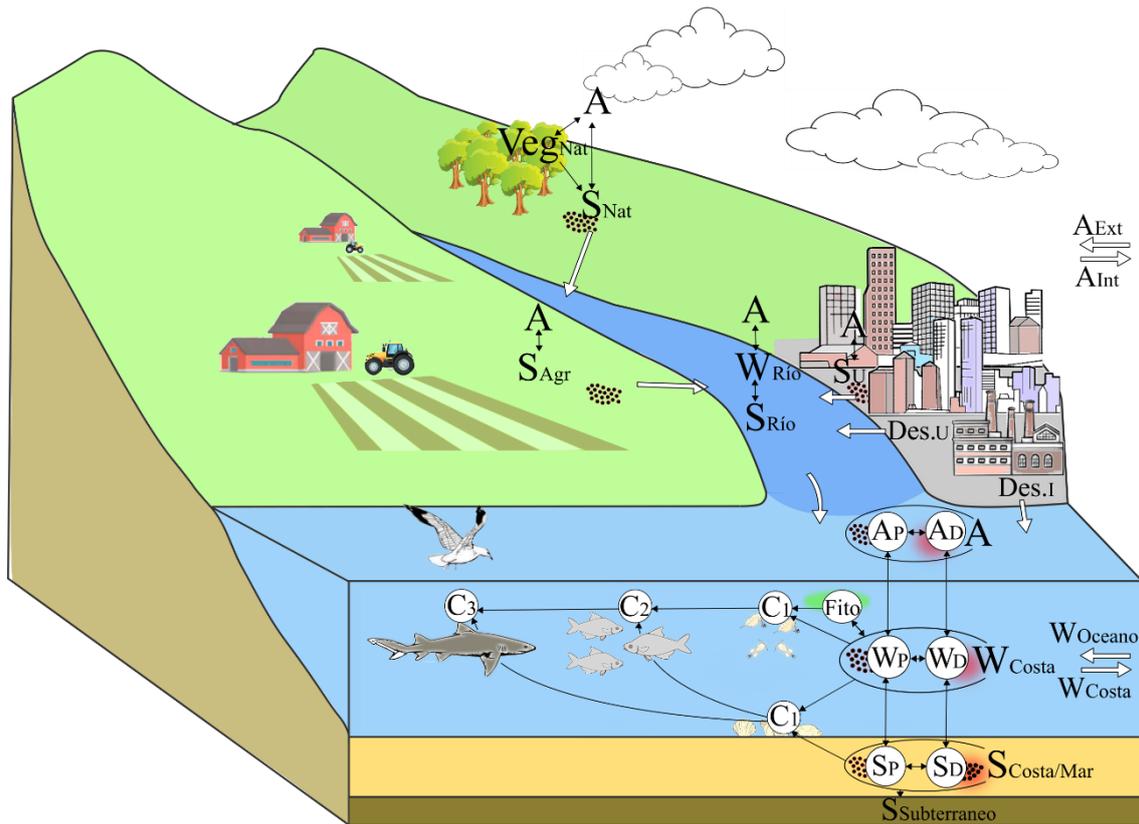


Figura 2. Representación esquemática de los principales procesos de destino de plaguicidas organoclorados en ambientes costeros. A: aire; A_P: fracción asociada a partículas del aire; A_D: fracción disuelta en aire; W: agua; W_P: fracción asociada a partículas del agua; W_D: fracción disuelta en agua; S: sedimento o suelo; S_P: fracción asociada a partículas del sedimento; S_D: fracción disuelta en el sedimento; C: consumidor (C₁, C₂, C₃: niveles tróficos); Fito: productores primarios; S_{AGR}: suelo agrícola; S_{NAT}: suelo natural; S_U: suelo urbano; Des.U y Des.I: Descarga de aguas residuales urbanas e industriales; Veg: vegetación.

1.2.2.1 Agua

A pesar de ser hidrófobos, el agua es el principal medio de transporte de los COPs desde su fuente hasta su sumidero, es decir, la atmósfera, los sedimentos o la biota. Las lluvias pueden arrastrar partículas o agua de las reservas de COPs obsoletas, residuos que los contengan o suelos contaminados hacia los ríos o los desagües pluviales/cloacales mediante la escorrentía y, posteriormente, descargarlos en el mar (**Figura 2**).

Como se puede ver en la **Tabla 1**, el rango de log K_{ow} de los COPs analizados va de 3.7 a 7.4, por lo que raramente se encuentran disueltos en el agua y tienden a concentrarse en la fracción particulada del agua. Esta tendencia es aún mayor en medios salados porque la solubilidad de los COPs puede ser hasta 5,8 veces menor que en agua destilada debido al “efecto salado” (Cetin et al., 2006).

La fracción particulada comprende sólidos que, según su masa y la hidrodinámica local predominante, quedan como partículas en suspensión o ceden a la gravedad, sedimentándose

y convirtiéndose en lecho sedimentario. Debido a su alta afinidad por las partículas, la distribución de los COPs tanto en los sedimentos como en el agua de las costas marinas está generalmente asociada a los patrones de sedimentación característicos de los vertidos desde el continente, en los que las partículas más gruesas precipitan cerca de la desembocadura del río y las partículas más finas y ligeras y los coloides (partículas de $\varnothing < 1 \mu\text{m}$) precipitan más lejos o permanecen en suspensión (Burgess, 2012). Sin embargo, otros procesos como la resuspensión, la bioturbación, la turbulencia y los cambios en la salinidad y la temperatura juegan un papel importante en el destino de las partículas y los COPs asociados (Ciffroy, 2018).

1.2.2.2 Sedimento

Los COPs disueltos, acumulados en organismos o asociados a partículas en la columna de agua pueden convertirse en parte del sedimento por transporte advectivo, por ejemplo, por precipitación de partículas o materia orgánica y, en menor grado, por transporte difusivo, a través de un gradiente de concentración desde la columna de agua. En el sedimento, los COPs asociados con partículas/materia orgánica pueden enterrarse bajo capas de sedimento y adsorberse irreversiblemente para persistir durante décadas (Doody, 2002), metabolizarse por actividad microbiológica o química, o convertirse en fuentes secundarias de contaminación por resuspensión o difusión en la columna de agua ya sea de forma natural, es decir, perturbaciones abióticas o bioturbación (por acción de organismos), o antrópica, como ocurre durante las tareas de dragado.

En el sedimento, al igual que en la columna de agua, los COPs se distribuyen entre la fracción disuelta y particulada. Esta partición está regulada en gran medida por la interacción del compuesto con materia orgánica disuelta (DOM) o materia orgánica sedimentaria (asociada con partículas de sedimento; SOM). Dado que el K_{ow} y el K_{oc} de los COPs son altos, es habitual que sus niveles sedimentarios estén directamente relacionados con el contenido de SOM. Sin embargo, en ocasiones, esta relación falla porque la SOM no es homogénea. Se pueden diferenciar física y químicamente dos tipos diferentes de SOM: el dominio amorfo o “blando” y el dominio condensado, “duro” o vítreo (Weber et al., 1992). La primera es la forma dominante de la SOM y comprende principalmente sustancias húmicas y fúlvicas (Xiao et al., 2004). Tiene una baja capacidad de sorción de COPs porque tiene isoterms de sorción lineales y tasas de sorción y desorción relativamente rápidas, con poca o ninguna diferencia entre ambas tasas (por ejemplo, Weber et al., 1992; Xiao et al., 2004). En cambio, el dominio condensado es una parte menor de la SOM, que se forma como consecuencia de la alteración geológica y térmica del dominio amorfo, y comprende principalmente kerógeno, hollín, carbón negro (BC) y ácidos húmicos en el forma vítrea (Xiao et al., 2004). Son formas más estructuradas, con mayor relación

H/O, mayor aromaticidad y mayor capacidad de sorción debido a que presentan isothermas de sorción no lineales, tasas de sorción y desorción lentas e histéresis de sorción-desorción, es decir, los COPs quedan atrapados y retenidos (en algunos casos irreversiblemente) en microporos de materia orgánica condensada que pueden deformarse dando lugar a diferentes isothermas de sorción y desorción (Weber et al., 1992, 1998; Xiao et al., 2004). Esta cinética de sorción/desorción juega un papel importante en el medio ambiente ya que regula el intercambio de contaminantes entre las fracciones disueltas y particuladas (Lasaga, 2014) y determina la biodisponibilidad de los compuestos. En consecuencia, según la biodisponibilidad de los COPs se pueden establecer tres fracciones: la fracción biodisponible en la fracción disuelta; la potencialmente biodisponible, asociado con la DOM y el dominio amorfo de la SOM; y la fracción poco o nada biodisponible, asociada al dominio condensado de la SOM (**Figura 3**).

Sin embargo, aunque la capacidad de sorción de los sedimentos es esencial, otros factores influyen en la biodisponibilidad de los COPs en los sedimentos, como la naturaleza y las propiedades de los compuestos, incluido el K_{ow} y el tamaño molecular (Lyytikäinen et al., 2003), las condiciones ambientales como la temperatura, el pH, la salinidad y densidad aparente (Akkanen y Kukkonen, 2001), y el tiempo que hayan estado los COPs en contacto con el sedimento, lo que aumenta la importancia de las fracciones no disponibles (Reichenberg y Mayer, 2006).

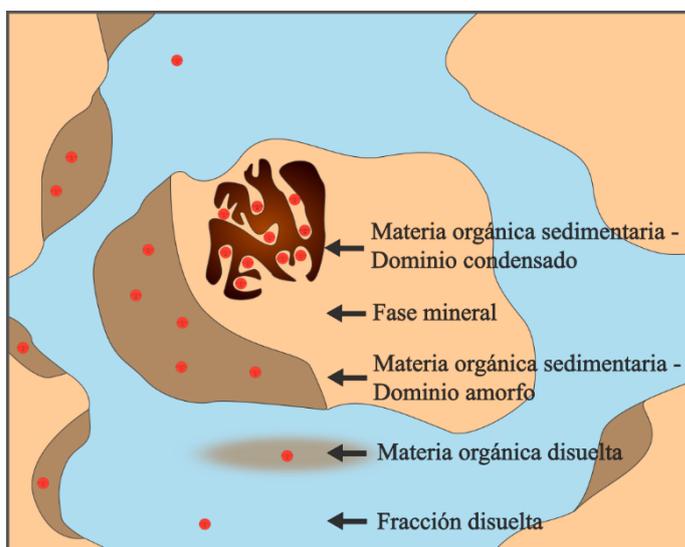


Figura 3. Representación esquemática de las principales fases y dominios de los geosorbentes en sedimentos del medio acuático.

Además de los procesos de sorción, un proceso muy importante en la dinámica ambiental de los COPs es la degradación. El lugar donde ocurre este proceso es, principalmente, los sedimentos,

ya sea por acción microbiana o química. La degradación química puede ocurrir por fotólisis (en las zonas fóticas del sedimento), hidrólisis, oxidación y reducción (Andreu y Pico 2004). Sin embargo, estudios que compararon las tasas de degradación en sedimentos estériles vs sedimentos no estériles, notaron que en los primeros la pérdida de muchos COPs fue insignificante (Girones et al., 2022). En consecuencia, la acción de los microorganismos sería la principal ruta para la degradación de estos compuestos en el ambiente, incluso los COPs más halogenados y recalcitrantes, para los que se han identificado algunas bacterias capaces de degradarlos (Girones et al., 2022). Estas bacterias son respiradoras de organohaluros obligadas o facultativas (OHRB) que transforman contaminantes altamente halogenados, como PCBs y PBDEs, en productos finales menos halogenados en condiciones anaeróbicas, a través de un proceso llamado deshalogenación reductora en la que los COPs funcionan como aceptores de electrones (Maphosa et al., 2010; Tokarz et al., 2008; Zanaroli et al., 2015). Este proceso es muy lento y depende de varios factores, incluyendo la presencia de microorganismos funcionales, la abundancia de aceptores y dadores de electrones, y el tipo y concentración del contaminante (Zanaroli et al., 2015). Los COPs menos recalcitrantes, en especial los plaguicidas organoclorados, en cambio, se degradan mediante otros procesos. En general, los microorganismos los utilizan como fuente de carbono y energía, a través de la deshidrocloración (Vollhardt y Schore, 2000) y por co-metabolismo (consorcio microbiano), que genera una serie de transformaciones consecutivas hasta la degradación total del plaguicida (Borja et al., 2005; Alexander, 1981). En estos procesos, también influyen la naturaleza y las propiedades del compuesto químico, la existencia y abundancia de microorganismos funcionales, la biodisponibilidad de los compuestos (De Weert et al., 2008; Harwood et al., 2012), y las condiciones ambientales como la temperatura, el nivel de oxígeno, la radiación solar y el pH (Kang y Kondo, 2005; Ying y Kookana, 2003).

1.2.2.3 Aire

El transporte atmosférico es una de las principales vías de dispersión de contaminantes (Takeoka et al., 1991) y es la principal fuente de contaminación en las regiones polares y la alta montaña (Bacon et al., 1992; Ono et al., 1987). Debido al gradiente de temperatura y, en consecuencia, al gradiente K_{AW} , los COPs tienden a volatilizarse en regiones de baja latitud, donde ingresan a las células de circulación atmosférica y son transportados a latitudes altas, donde tienden a condensarse e incorporarse al suelo y cuerpos de agua. Este fenómeno se conoce como destilación global y puede ser responsable de las altas concentraciones de algunos COPs en regiones templadas y polares (Simonich y Hites, 1995). Los COPs con bajo peso molecular y alta presión de vapor, como los hexaclorociclohexanos (HCH), generalmente se dispersan de manera

más efectiva en las células de circulación atmosférica. En cambio, aquellos con baja presión de vapor y alto peso molecular, como el DDT, PCBs y PBDEs, no se transportan efectivamente a latitudes altas (Iwata et al., 1994; Simonich e Hites, 1995). Sin embargo, la combinación del amplio uso global, la persistencia ambiental y la constante de la ley de Henry relativamente alta de estos COPs promueve su presencia, generalmente asociada a la biota o los sedimentos, en latitudes altas. Además de la destilación global, ocurren procesos sucesivos de volatilización/deposición y transporte en todo el mundo desde el ecuador hacia los polos a través del llamado “grasshopping”. Este proceso es una de las razones por las cuales casi todos los ambientes y ecosistemas del mundo estén afectados por COPs (Jurado y Dachs, 2008), ya que los químicos pueden incorporarse por intercambio agua-aire en estas áreas o en el suelo, vegetación y/o agua de las cuencas de drenaje de influencia (Dachs y Méjanelle, 2010; **Figura 2**).

1.2.2.4 Biota

Los animales acuáticos pueden estar expuestos a los COPs a través de diferentes vías. Los COPs disueltos en el aire o asociados a partículas atmosféricas pueden ingresar a los organismos a través de la respiración pulmonar. Mientras tanto, los COPs disueltos en agua (fracción considerada biodisponible), pueden ingresar a los organismos a través del agua ingerida o a través de superficies externas como branquias o tejidos de la piel. Además, los COPs potencialmente disponibles de la fracción particulada (es decir, aquellos asociados con el dominio amorfo de la materia orgánica) y los COPs incorporados en organismos pueden ingresar a los organismos consumidores a través de la ingesta, siendo asimilados desde el intestino (Knezovich et al., 1987). En general, los niveles de COPs en organismos pequeños están regulados por la distribución equitativa entre los lípidos corporales y el agua, es decir el K_{ow} . En cambio, los niveles de OCPs en organismos consumidores están mejor relacionados con la dieta que con el K_{ow} . El efecto de la dieta es particularmente importante debido a que los COPs, al ser compuestos lipofílicos y persistentes, aumentan su concentración a través de la red trófica; por tanto, la concentración en los predadores superiores suele ser mayor que en aquellos organismos con niveles tróficos bajos (biomagnificación), alcanzando diferencias de hasta 10.000 veces mayores (Kajiwara et al., 2004; Kleivane et al., 2004; Tanabe et al., 1994). Asimismo, los niveles de COPs muestran una gran variabilidad interespecífica e intraespecífica, determinada por la complejidad de los factores químicos, biológicos y ecológicos que influyen en las dietas, como el hábitat, el comportamiento alimentario y los mecanismos de digestión, así como la capacidad de metabolización, el K_{ow} y el tamaño molecular (Belfroid et al., 1996; Lyytikäinen et al., 2003; Weston et al., 2000).

Una vez que los organismos los asimilan, el destino de los COPs en el cuerpo es complejo: pueden almacenarlos, metabolizarlos o excretarlos. Principalmente, tienden a migrar hacia las reservas de lípidos debido a su alto K_{ow} , y es común encontrar un gradiente de concentración tracto gastrointestinal > hígado o cerebro > riñón > músculo (Bryan et al., 1987; Dang et al., 2016; Zhao et al., 2014). Mientras que la excreción a través de la orina se considera insignificante, debido a su baja solubilidad en agua. Por el contrario, es notable la eliminación de los COPs mediante la movilización de lípidos en procesos como la maduración gonadal, la ovulación, el embarazo o la lactancia (Aguilar, 1987). En la movilización de lípidos, algunos COPs permanecen en el tejido, pero otros dejan el tejido con los lípidos (Aguilar, 1987). Esto explica las bajas concentraciones de residuos en las hembras adultas de mamíferos marinos sobre los machos adultos (Girones et al., 2020; Kajiwara et al., 2004). Otra forma de eliminar los OCPs es la degradación, en la que los propios organismos transforman el compuesto químico en metabolitos. Este proceso ocurre en la mayoría de los organismos y la principal vía metabólica es a través del sistema del citocromo P-450 (CYP-450), que contiene hemiproteínas con hierro utilizadas en la oxidación de compuestos xenobióticos hidrofóbicos. A través de una enzima citocromo P-450 reductasa, se produce la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que atrae una molécula de oxígeno y oxida el contaminante formando un grupo hidroxilo (hidroxilación), lo que hace que la molécula sea más hidrosoluble y permite que sea excretada por la orina (Parkki et al., 1977). Sin embargo, no todos los organismos tienen la misma capacidad para degradar y eliminar los COPs. Esta capacidad se basa en adaptaciones bioquímicas de desintoxicación que estarían relacionadas principalmente con la dieta, por ejemplo, la capacidad de desintoxicación de los herbívoros es mayor que la de los carnívoros debido a que están expuestos a un mayor número de toxinas naturales en su dieta (Focardi et al., 1988; Fossi et al., 1988).

1.2.3 Toxicidad en organismos no-objetivo

1.2.3.1 Toxicidad en animales

La exposición a altas concentraciones ambientales de COPs genera efectos nocivos sobre la biota a corto y largo plazo. El efecto más notable fue la disminución de la población de algunas especies de aves silvestres en sitios agrícolas con uso intensivo de DDT, donde este compuesto se asoció con el adelgazamiento de las cáscaras de los huevos y consecuentemente con su rotura y falla reproductiva (Bitman et al., 1969; Burnett et al., 2013).

Sin embargo, lo que generó mayor interés en la comunidad científica fueron los efectos que los niveles bajos de COPs estudiados pueden producir en la reproducción y desarrollo de organismos no-objetivo. Estos químicos pueden actuar como disruptores endocrinos (Petrovic et al., 2013; Sosa-Ferrera et al., 2013) porque pueden interferir con los mensajeros químicos

endógenos como hormonas, neurotransmisores, factores de crecimiento y sustancias inhibitoras, lo que afecta directamente el desarrollo, el control de la homeostasis y la función de estos sistemas (Colborn et al., 1993). Esta alteración del sistema hormonal se ha relacionado con el aumento de algunos tipos de neoplasias, malformaciones y disfunciones del sistema reproductivo y fallas en la respuesta inmune (Diamanti-Kandarakis et al., 2009). Sus efectos son más notorios en embriones, fetos y recién nacidos, produciendo en muchos casos efectos irreversibles producto del retraso en el desarrollo y organización del organismo (Guillette et al., 1995; Mori y Nagasawa, 1988).

Debido a la gran cantidad de indicadores químicos presentes entre las células de los sistemas en desarrollo, existen numerosos objetivos en los que los COPs pueden actuar como mensajeros químicos. Por lo tanto, detectar los pequeños efectos que provocan y predecir lesiones o modificaciones en el desarrollo es muy difícil. Además, puede haber una gran demora entre la exposición y los efectos, por lo que estos últimos pueden no expresarse hasta la madurez del individuo. Estos individuos pueden parecer normales pero a menudo experimentan una muerte prematura o infertilidad como resultado de la exposición (Colborn y Smolen, 1996). Si el problema se extendiera, estas alteraciones en los individuos podrían tener graves consecuencias en los niveles de población.

1.2.3.2 Toxicidad en seres humanos

En los lugares donde todavía se usan COPs, la exposición dérmica y aérea es importante, por ejemplo, en los casos en que se usa DDT para controlar la malaria (Van Dyk et al., 2010). Además, en algunos lugares, el consumo de pescado y mariscos contaminados podría ser una fuente de exposición humana a los COPs (Beard, 2006). Ambas fuentes de exposición a los COPs derivan en niveles significativos en muestras de suero, tejido adiposo o leche materna de poblaciones no expuestas ocupacionalmente (Gajski, 2012).

La exposición a los COPs, incluso a niveles muy bajos, se asocia con períodos gestacionales cortos, bajo peso en los recién nacidos y mediciones del perímetro cefálico por debajo del promedio (Jacobson y Jacobson, 1993). Además, puede afectar la fertilidad del individuo, especialmente si esta exposición ocurre durante los períodos prenatales (Sharpe y Skakkebaek, 1993), y generar problemas hepáticos, neurológicos, pulmonares y cardíacos (Furuya et al., 2005; Nakanishi et al., 2005). También, algunos compuestos tendrían capacidad genotóxica (Canales-Aguirre et al., 2011) y/o cancerígena en humanos, por ejemplo, el lindano y los PCBs son considerados cancerígenos, el DDT es probablemente cancerígeno, y el HCH es considerado posible cancerígeno, según IARC (IARC, 2022).

CAPÍTULO 2. ÁREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

2.1 Breve descripción del área de estudio

El área de estudio de esta tesis se localiza al sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, aproximadamente entre los $37^{\circ}50'S$ $62^{\circ}50'O$ y $39^{\circ}S$ $62^{\circ}O$, y comprende al estuario de Bahía Blanca y sus principales afluentes: Río Sauce chico, Arroyo Napostá Grande y Canal Maldonado, entre otros (**Figura 4**).

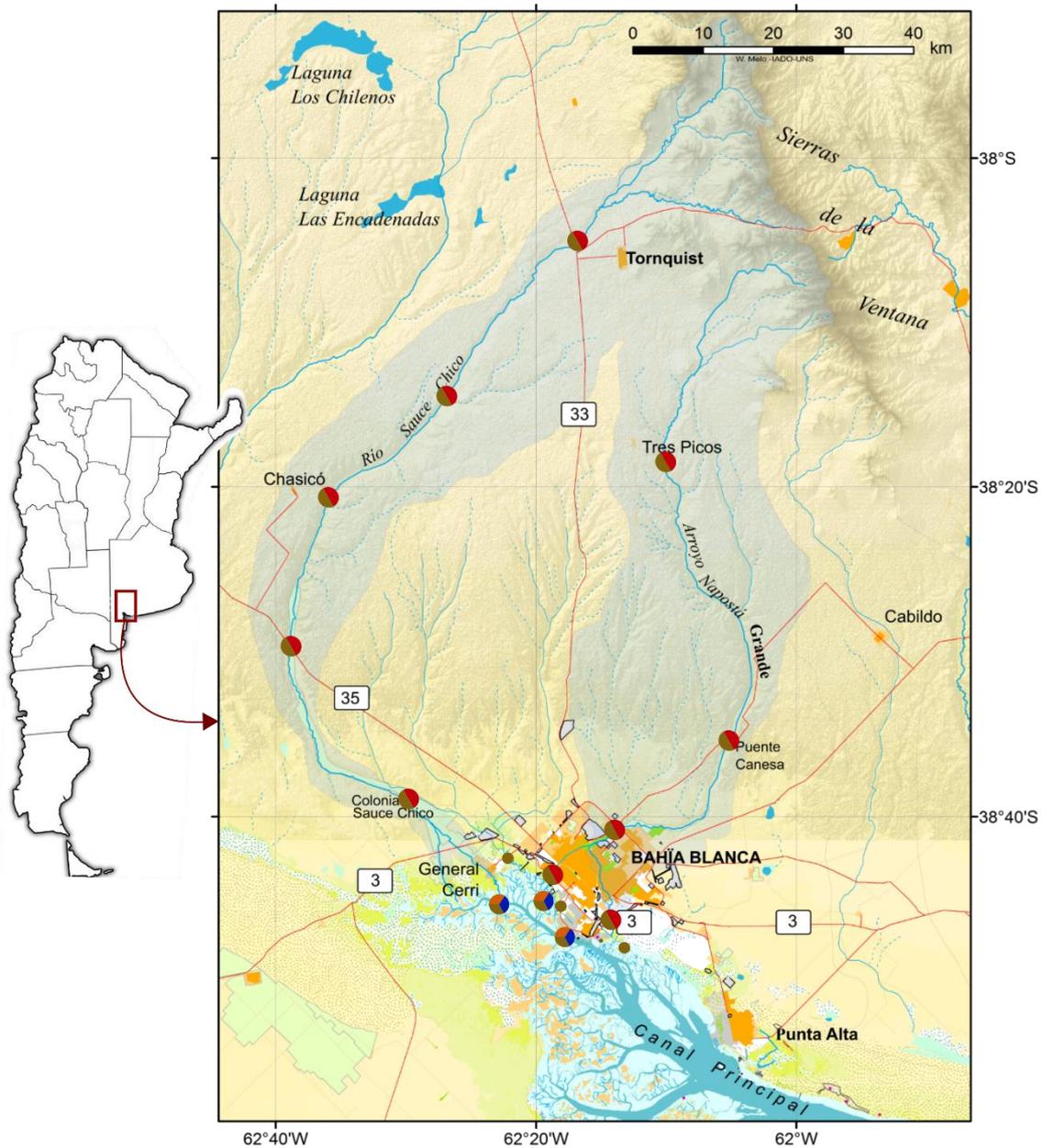


Figura 4. Mapa del área de estudio mostrando las cuencas del arroyo Napostá Grande y río Sauce Chico y sus cursos principales, el estuario de Bahía Blanca y las zonas urbanas y la ubicación de los sitios de muestreo (círculos) y matrices analizadas en cada uno: sedimentos (marrón), caracoles (rojo), mejillones (naranja), material particulado suspendido del agua (azul).

2.1.1 Estuario de Bahía Blanca

El estuario de Bahía Blanca es un sistema mesomareal con un régimen de marea semidiurno (Perillo et al., 2001) y amplitud de marea entre los 2,2 m en la boca y 4 m en la cabecera. Abarca una superficie aproximada de 2300 km² (Melo, 2004) y está conformado por una serie de canales con dirección predominante NO-SE, planicies de marea, islas y marismas (Melo, 2004), destacándose el Canal Principal, de aproximadamente 68 km de largo y un ancho que varía entre 100 m en el nacimiento y 10 km en la unión con el Océano Atlántico (Perillo y Piccolo, 1990). Los principales afluentes de agua dulce son el río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande, con un caudal promedio de 1,8 y 0,8 m³/s respectivamente (Melo, 2004) y picos de hasta 200 m³/s en días lluviosos (Piccolo et al., 2008). Existen otros tributarios menores, como el Canal Maldonado y el arroyo Saladillo de García, de carácter intermitente, activos solo durante períodos de lluvia (Melo *et al.*, 2003). Estos aportes de agua dulce otorgan una gran variabilidad en la salinidad a la zona interna del estuario, con valores que oscilan entre 17,9 y 41,3; zona que en verano se vuelve “hipersalina” (Freije et al., 2008) por el escaso aporte de agua dulce, la alta tasa de evaporación y los patrones de circulación restringida (Freije et al., 2008).

Además de agua dulce, estos afluentes descargan nutrientes y materia orgánica que contribuyen a mantener eutrófico el sistema estuarial (Freije et al., 2008). También, es probable que estén descargando sustancias nocivas como los compuestos target de esta tesis.

Sumado a las descargas fluviales, el veril norte del Canal Principal se caracteriza por una importante presión antrópica como consecuencia del desarrollo de actividades industriales, comerciales y residenciales. Cerca de 400000 personas viven en las principales ciudades localizadas en esta zona: Bahía Blanca, Punta Alta, Ingeniero White y General Cerri (INDEC, 2022). La cobertura del sistema cloacal es muy alta (89%), pero el tratamiento de esos efluentes es deficiente, por lo que microorganismos, nutrientes, plásticos y sustancias tóxicas ingresan al estuario a través de los desagües cloacales (<https://www.bahia.gob.ar/cte/efluentesliquidos/>). Mientras tanto, el agua de los desagües pluviales, que arrastra todo tipo de sustancias y materiales a su paso por las ciudades, no recibe ningún tipo de tratamiento.

Además, sobre el veril norte del EBB se ubica uno de los principales complejos portuarios de la Argentina. Está conformado por los puertos: Galván, Ingeniero White, Rosales y la Base Naval Puerto Belgrano. Es considerado el principal sistema portuario de aguas profundas con un calado mínimo de 45 pies (13,7 m) de profundidad, y es utilizado para el transporte, carga y descarga de cereales, productos de la actividad pesquera, combustibles y productos petroquímicos (<https://puertobahiablanca.com/>). Al impacto directo del transporte, carga y descarga, se suma

el impacto del mantenimiento de los canales de navegación que implican su dragado periódico y su consecuente resuspensión, transporte y redistribución de sedimentos así como de las sustancias químicas que contienen.

También sobre el veril norte del EBB, al sur de la ciudad de Bahía Blanca, se emplazan el polo petroquímico más importante del país y un parque industrial de gran envergadura. En ellos se ubican empresas que producen cloro, soda cáustica, etano, naftas, fuel oil, gas oil, asfalto, kerosén, plásticos (PVC y polietileno), y fertilizantes (urea y amoníaco), molinos cerealeros, silos, malterías y frigoríficos. Tales empresas descargan sus efluentes industriales y cloacales directamente en el estuario, previo al tratamiento correspondiente.

Por último, otra característica de gran importancia relativa a la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes es la presencia de múltiples basurales clandestinos sobre o próximas a las costas del estuario, en ellos se acumulan materiales que podrían lixiviar químicos peligrosos hacia el estuario sin ningún tipo de control o tratamiento.

2.1.2 Río Sauce Chico

El curso central del río Sauce Chico alcanza los 159 km de longitud desde sus nacientes en el Sistema de Ventania (SO de la provincia de Buenos Aires) hasta la cabecera del estuario de Bahía Blanca (Torrero, 2009). Su cuenca, de 1595 km², es alargada y atraviesa los partidos de Tornquist, Villarino y Bahía Blanca (Torrero, 2009). Representa el aporte fluvial más importante que recibe el EBB (1,8 m³s⁻¹), con caudales máximos y mínimos de entre 570 y 0,310 m³s⁻¹, respectivamente (Melo, 2004).

El clima de la cuenca es templado, con temperaturas medias anuales de 14°C a 20°C, y una gran amplitud térmica diaria y estacional. Por ejemplo, en la ciudad de Bahía Blanca, las mínimas y máximas promedio son 3 y 13.7 en Julio y 15.7 y 30.6 en Enero (SMN, 2022). En relación a las precipitaciones, la zona se caracteriza por la heterogeneidad estacional que presenta inviernos húmedos y veranos secos, alta variabilidad temporal, influenciada por el fenómeno El Niño-Oscilación del Sur (Piovan, 2016), y un gradiente de precipitaciones desde la zona serrana (media anual de 745 mm) hacia la desembocadura (media anual de 684 mm; Torrero, 2009).

La vegetación natural, se caracteriza por un escaso tapiz vegetal de estepa xerófila donde alternan arbustos de bajo porte y pastos duros (Bruno et al., 1999). Sin embargo, algunas zonas presentan vegetación diferenciada, por ejemplo cerca del arroyo Saladillo de Lázaga (un afluente de la cuenca baja) se desarrolla un arbustal con gramíneas halófilas aisladas por la salinidad del

suelo y sobre los cursos de agua la vegetación es más higrófila, representada por cortaderas (*Cortadera dioica*) y sauces (*Salix humboldtiana*), entre otros.

La vegetación natural se ve interrumpida por el desarrollo de una intensa actividad agrícola-ganadera. El uso en la cuenca alta es exclusivamente ganadero en el sector serrano y agrícola en el pie de sierra y valles, predominando el cultivo de avena, trigo y maíz. En la cuenca media alternan agricultura y ganadería, caracterizados por el cultivo de pasturas introducidas y mixtas (alfalfa, sorgo, pasto llorón, etc.). En la cuenca baja y el sur de la cuenca media predominan los cultivos del tipo hortícola, frutales, cereales de grano fino y grueso y pasturas (Torrero, 2009).

En cuanto al uso de plaguicidas organoclorados dentro de la cuenca, no existe ningún tipo de documento que registre las cantidades y tipo de plaguicidas utilizados. Tan solo podemos inferir que se han utilizado este tipo de plaguicidas porque en 1987, Zubillaga et al. publicaron un estudio que demostraba la presencia de plaguicidas organoclorados en el agua de la descarga del río Sauce Chico en el Estuario de Bahía Blanca (Zubillaga et al., 1987). Otra fuente importante, además del uso dentro de la cuenca, podría ser el aporte atmosférico proveniente del N-NO que acarrearía OCPs desde las zonas más productivas del país, la pampa húmeda, y los depositaría en la cuenca del río Sauce Chico a través de la deposición húmeda y/o seca (Tombesi et al. 2017).

2.1.3 Arroyo Napostá Grande

El curso central del arroyo Napostá Grande tiene una longitud máxima de 105 km desde sus nacientes en el Sistema de Ventania (SO de la provincia de Buenos Aires) hasta la desembocadura en la zona media del estuario de Bahía Blanca. Su cuenca tiene una superficie de 1.110 km², es alargada y atraviesa los partidos de Tornquist y Bahía Blanca. Representa el segundo aporte hidrográfico más importante que recibe el EBB (0,8 m³s⁻¹ en promedio), con caudales máximos y mínimos de entre 220 y 0,06 m³s⁻¹, respectivamente (Perillo et al, 2004).

El clima y la vegetación natural de la cuenca son similares a los de la cuenca del río Sauce Chico, pero el uso del suelo difiere un poco. En la cuenca alta y media el uso es agrícola-ganadero, con plantaciones de trigo, maíz, cebada, verdeos de invierno y verano y pasturas (<http://visor.geointa.inta.gob.ar/>). En la cuenca baja se desarrolla una gran ciudad, la ciudad de Bahía Blanca, por lo que los usos del suelo son diversos: comercial, recreativo, educativo, residencial e industrial. El cauce principal, es decir el arroyo Napostá Grande, alcanza el derivador Maldonado, en el Parque de Mayo, dentro de la ciudad de Bahía Blanca, y se bifurca en el canal aliviador Maldonado y el cauce natural del arroyo. El canal Maldonado, luego, recibe los aportes de varios desagües pluviales con cuencas enteramente urbanas y desagua en el

estuario de Bahía Blanca sobre el canal de marea del mismo nombre, Maldonado. El cauce natural del río está canalizado y dragado desde el derivador hasta la desembocadura, al este del puerto de Ingeniero White, y entubado entre la calle Casanova y Brown (Melo, 2004).

En cuanto al uso de plaguicidas organoclorados en de la cuenca, al igual que para el río Sauce Chico, no existe ningún documento que registre las cantidades y tipo de plaguicidas utilizados y solo se sabe que en 1987 se detectaron en varios sitios de muestreo de la cuenca baja del arroyo (Zubillaga et al., 1987). Sin embargo, como se dijo anteriormente, esta información no asegura que los plaguicidas organoclorados hayan sido utilizados en la cuenca. Los PCBs y PBDEs, de origen principalmente urbano e industrial, posiblemente estén presentes en la cuenca baja del arroyo Napostá Grande, en la ciudad de Bahía Blanca en basurales clandestinos, rellenos sanitarios y suelos industriales y urbanos contaminados. Sin embargo, no existe ningún registro que indique explícitamente y haya demostrado su presencia más allá de estudios de la presencia de estos compuestos en el estuario de Bahía Blanca (Arias et al., 2013; Tombesi et al., 2017)

2.2 Diseño de muestreo general

A fin de abordar los objetivos generales y específicos propuestos en la introducción, se realizó el siguiente diseño de muestreo.

Entre mayo de 2017 y mayo 2018 se realizaron muestreos estacionales en las zonas costeras de la zona interna del estuario de Bahía Blanca y a lo largo del río Sauce Chico y arroyo Napostá Grande, desde la cuenca alta hasta su desembocadura.

En el estuario de Bahía Blanca se recolectaron muestras de agua de la columna de agua, sedimentos superficiales y mejillones de la especie *Brachidontes rodriguezii* trimestralmente. Mientras que en los cursos de agua dulce se tomaron muestras de sedimento superficial y caracoles de la especie *Chilina parchappi* en invierno y verano.

Los sitios de muestreo se muestran en la Figura 1, donde puede verse que la elección de los sitios respondió a la búsqueda de una representación coherente de zonas con distinto impacto ambiental y uso del suelo.

Mientras tanto, la elección de los compartimentos ambientales analizados respondió a alcanzar los objetivos de la tesis, en particular, conocer la ocurrencia ambiental de los contaminantes orgánicos persistentes, su biodisponibilidad y la incorporación en la cadena trófica, es decir, su comportamiento y destino ambiental. En este sentido, los sedimentos fueron escogidos por ser considerado un reservorio y sumidero de este tipo de compuestos y, en consecuencia, mayor probabilidad de detectarlos con los métodos analíticos e instrumentales disponibles. Además,

es una matriz fácil de muestrear, conservar y procesar y representa exactamente el sitio que se quiere caracterizar. Por otro lado, es la matriz más estudiada a nivel mundial y en la que se basan la mayoría de los niveles guías internacionales sobre calidad ambiental y riesgo ecotoxicológico, por lo que si el objetivo es conocer cuál es el grado de contaminación del ambiente, resulta la matriz ideal.

Sin embargo, las concentraciones en sedimento tienen alta variabilidad espacial debido a que dependen intrínsecamente de las características del sedimento (ver introducción) y la detección de los COPs no significa que estén disponibles para la biota (incluyendo al humano). En consecuencia, la elección de matrices biológicas respondió principalmente a conocer si los contaminantes orgánicos persistentes se encuentran biodisponibles en el ambiente y si estarían siendo incorporados en la cadena trófica. A las matrices biológicas utilizadas para tal fin se las denomina comúnmente “centinelas”, “bioindicadores” o “biomonitores” y en este caso fueron mejillones del estuario y caracoles dulceacuícolas.

2.2.1 Características de los biomonitores elegidos

Para considerarlos buenos biomonitores o centinelas, los organismos deben ser abundantes, fáciles y rápidos de identificar, característicos de la fauna local, bien estudiados en su ecología y ciclo biológico y con poca movilidad (Villanueva y Botello, 2014). Además, deben tener buena capacidad para acumular los químicos de interés y baja capacidad para metabolizarlos.

Los dos grupos de organismos elegidos para esta tesis doctoral presentan, en mayor o menor medida, las características necesarias para ser considerados buenos biomonitores de contaminantes orgánicos persistentes.

Ambos grupos taxonómicos elegidos son abundantes y están presentes durante todo el año en los sitios donde se muestrearon, son característicos de la fauna local y tienen un tamaño relativamente grande. En consecuencia, su muestreo es simple, rápido y no atenta contra la supervivencia de sus comunidades.

Además, son animales sésiles o con baja dispersión, razón por la cual se pueden considerar suficientemente representativos del sitio donde fueron recolectados.

Ambos grupos tienen tejidos ricos en lípidos y grasas, que los convierte en excelentes acumuladores de químicos orgánicos con alto coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) como los COPs.

En cuanto al conocimiento sobre su ecología y ciclo biológico, la información disponible es limitada por tratarse de especies nativas distribuidas exclusivamente en las aguas costeras sudamericanas y del Océano Atlántico Sur, en el caso de mejillones, y los cursos de agua dulce de la región pampeana y patagónica, en el caso de los caracoles. Sin embargo, existen algunos estudios sobre la dieta y ciclo biológico, y sus cambios ontogénicos que permiten analizar las diferencias inter- e intra-específicas observables en la acumulación de los OCPs.

2.3 Procesamiento de muestras

De acuerdo a la naturaleza de la matriz estudiada se realizaron diferentes procedimientos analíticos y mediciones que permitieran conocer tanto las concentraciones de los contaminantes orgánicos persistentes en dichas matrices como los parámetros que pudieran afectarlas. A continuación se detallan las diferentes variables analizadas y los métodos analíticos utilizados en cada determinación.

2.3.1 Sedimentos

2.3.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes

Las muestras fueron procesadas de acuerdo a un método optimizado durante el desarrollo de esta tesis. El mismo estuvo basado en el método 3540C de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y un método utilizado por el Centro de Investigación de Compuestos Tóxicos en el Medio Ambiente (RECETOX) de República Checa y se describe en detalle a continuación.

Para la extracción de los COPs, 5 a 6 gramos de sedimento liofilizado y sin restos vegetales se dispusieron en un cartucho de extracción de celulosa.

La extracción se realizó mediante dispositivos Soxhlet, con una mezcla de hexano-acetona 1:1 durante 8 hs. Posteriormente los extractos obtenidos fueron concentrados en un evaporador rotatorio (rotaevaporador), bajo condiciones de presión negativa y temperatura de 42°C hasta ≈ 2 mL.

Más tarde, se realizaron dos pasos de limpieza para eliminar los compuestos orgánicos e inorgánicos no objetivo que pudieran dificultar la identificación y cuantificación de los COPs durante el análisis instrumental. El primer paso consistió en una limpieza general para eliminar sólidos, agua y compuestos orgánicos principalmente polares mediante el uso de columnas de vidrio de 1 cm de diámetro rellenas con 10 g de sílica neutra, 5 g de alúmina y 0,5 g de sulfato de sodio. Luego de la siembra de los extractos en las columnas, los COPs fueron eluidos con 15

ml de hexano que fueron descartados por contener principalmente hidrocarburos alifáticos. Siguieron 5 ml de hexano y 70 mL de hexano-diclorometano (7:3), que sí fueron recolectados. Luego los extractos obtenidos fueron concentrados hasta ≈ 2 mL en el rotaevaporador. El segundo paso consistió en una limpieza selectiva para compuestos orgánicos halogenados que eliminó la mayoría de los compuestos susceptibles a la degradación ácida como hidrocarburos policíclicos aromáticos, plaguicidas no halogenados, grasas y lípidos, entre otros. En este caso, se utilizaron columnas de vidrio de 1 cm de diámetro rellena con 1 g de sílica neutra, 8 gramos de sílica ácida (44% ácido sulfúrico p/p), 0,5 g de sílica neutra y 0,5 g de sulfato de sodio. Luego de la siembra de los extractos en la columna, se eluyó con 30 ml de hexano:diclorometano (1:1) (Belháčová-Minaříková et al., 2022). Posteriormente los extractos obtenidos fueron concentrados el rotaevaporador hasta ≈ 2 mL y, finalmente, transferidos a un vial donde se concentraron hasta 0,5 ml utilizando nitrógeno gaseoso.

2.3.1.2. Características físico-químicas

Algunos de los parámetros clave que afectan la acumulación de COPs en el sedimento son el contenido de materia orgánica y la granulometría (ver introducción).

La determinación de la materia orgánica del sedimento fue realizada mediante el método de pérdida por ignición (LOI por sus siglas en inglés), el cual supone que todos los compuestos orgánicos son oxidados entre los 300 y 500°C (Davies, 1974). Brevemente, consistió en secar 10 gramos de sedimento a 100°C durante al menos 8 horas en una estufa y luego exponerlo a 450°C durante 4 horas en un horno mufla. Por gravimetría se determinó el contenido de humedad luego del primer paso y el contenido de materia orgánica luego del segundo.

La determinación de la distribución del tamaño de partículas del sedimento (granulometría) se realizó mediante un analizador de partículas Malvern Mastersizer 2000, que utiliza el método de difracción láser. Previamente se eliminaron la materia orgánica y los carbonatos tratando la muestra con peróxido de hidrógeno 130 volúmenes y ácido clorhídrico al 10%, respectivamente.

2.3.2 Agua (material particulado suspendido)

2.3.2.1 Contaminantes orgánicos persistentes

Al llegar al laboratorio, las muestras de agua (1 L) se filtraron a través de filtros de fibra de vidrio de 0,45 μm de apertura de poro. Luego, los filtros se liofilizaron, pesaron y guardaron en papel aluminio hasta su análisis. Los procedimientos de extracción y limpieza fueron los mismos que los del sedimento.

2.3.2.2 Características físico-químicas

Durante los muestreos se midieron diferentes parámetros físico-químicos *in situ* para caracterizar el agua en el momento en que fue recolectada, entre ellos se destacan: pH, temperatura, conductividad, salinidad, potencial Redox y sólidos totales suspendidos, mediante el uso de un sensor multiparamétrico (Hanna Instruments, EE. UU.). Además, en el laboratorio, se determinó la masa exacta del material particulado suspendido mediante el filtrado del agua a través de filtros de fibra de vidrio de 0.45 µm de apertura de poro y diferencia gravimétrica.

2.3.3 Organismos

2.3.3.1 Contaminantes orgánicos persistentes

Los individuos se seleccionaron y clasificaron de acuerdo a su tamaño. Todos los individuos considerados para el estudio fueron adultos (Martín, 2003), los caracoles midieron entre 14 y 25 mm y los mejillones midieron entre 15 y 40 mm. Se eligieron estas tallas para lograr una homogeneización y poder comparar entre sitios de muestreo y estaciones del año. El número de individuos por muestra varió entre 100 y 200, dependiendo de la abundancia en el sitio y la estación, conservando un esfuerzo de muestreo similar para todos los sitios.

Al llegar al laboratorio, los organismos se almacenaron a -20 °C hasta su procesamiento. Una vez descongelados, se separó el tejido blando de la concha utilizando pinzas y bisturíes. Luego se homogeneizaron y trituraron utilizando bisturíes y se liofilizaron.

La extracción de COPs de las muestras biológicas se realizó de acuerdo con un método publicado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP, 1993). Brevemente, cinco gramos de cada muestra liofilizada se extrajeron con 250 ml de metanol durante 8 h en dispositivos Soxhlet. Luego, se añadieron hidróxido de sodio (0,7 M) y agua tridestilada y se sometieron a reflujo durante 2 h. Posteriormente se realizaron tres extracciones líquido-líquido con n-hexano en un embudo de decantación. La fase orgánica se concentró en el rotaevaporador hasta \approx 2 mL y se sometió al mismo método de limpieza que los sedimentos y el material particulado suspendido.

3.3.2. Características biológicas y ecológicas

A fin de describir las características de los organismos seleccionados en este estudio, se determinaron la longitud, peso, contenido de humedad y de lípidos.

Los individuos se midieron utilizando un calibre electrónico y pesaron en una balanza analítica (**Tabla 2**). Posteriormente las conchas fueron removidas y separadas de los tejidos blandos. El contenido de humedad se determinó por diferencia de peso entre el tejido liofilizado y el húmedo de toda la muestra.

El contenido de lípidos se determinó en base a un método QUECHERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) modificado (**Tabla 2**; Tölgyessy y Miháliková, 2016). Brevemente, 1 g de tejido liofilizado y molido y 2 gramos de sulfato de sodio, se colocaron en un tubo falcon de 15 ml. Se agregaron 10 ml de hexano-acetona (1:1) y se agitó en un vortex durante 3 minutos. Luego, se centrifugó a 4000 RPM durante 5 minutos y el sobrenadante se trasvasó a un vaso de precipitados previamente pesado. El solvente se evaporó a temperatura ambiente hasta sequedad y se determinó el contenido de lípidos por diferencia gravimétrica.

Tabla 2. Contenido lipídico (%) y peso y largo promedio de cada individuo y desvío estándar (entre paréntesis) de las muestras de mejillones y caracoles analizados.

Matriz	Estación del año	Sitio de muestreo	% lípidos	Peso individual	Largo individual
Mejillones	Otoño 2017	M1	3,39	30,27 (5,31)	2,74 (1,31)
		M2	2,95	21,04 (3,07)	1,02 (0,44)
		M3	2,83	28,31 (4,78)	2,22 (1,21)
	Invierno 2017	M1	5,26	31,05 (5,02)	3,01 (1,55)
		M2	6,23	22,82 (3,45)	1,65 (0,67)
		M3	5,23	29,55 (4,13)	2,71 (1,26)
	Primavera 2017	M1	6,11	34,04 (3,23)	3,98 (0,88)
		M2	7,28	25,81 (2,65)	2,07 (0,73)
		M3	5,77	31,14 (3,67)	3 (1,13)
	Verano 2018	M1	3,89	28,92 (3,52)	2,01 (0,83)
		M2	8,35	22,68 (2,61)	1,37 (0,37)
		M3	3,55	29,73 (3,46)	2,44 (0,82)
	Otoño 2018	M1	2,67	29,12 (4,77)	2,54 (1,43)
		M2	2,98	22,21 (2,81)	1,35 (0,56)
		M3	2,83	27,85 (4,35)	2,31 (1,02)
Caracoles	Invierno 2017	N3	2,07	18,95 (2,70)	0,8 (0,32)
		N4	2,55	17,28 (2,07)	0,62 (0,25)
		N5	2,73	20,48 (1,98)	0,96 (0,26)
		S5	3,98	19,13 (3,49)	0,73 (0,38)
		N3	3,38	16,31 (1,86)	0,52 (0,16)
	Verano 2018	N4	2,51	18,69 (1,71)	0,82 (0,24)
		N5	3,16	21,35 (2,50)	0,95 (0,31)
		S5	3,92	18,67 (3,28)	0,72 (0,29)
		S4	3,54	16,53 (2,20)	0,6 (0,24)

2.4 Análisis instrumental

Las concentraciones de COPs de todas las matrices analizadas (mejillones, caracoles, material particulado suspendido y sedimentos intermareales y fluviales) se cuantificaron utilizando un cromatógrafo gaseoso (GC) equipado con un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (GC-MS/MS; Shimadzu, modelo GCMS-TQ8040, Japón), perteneciente a la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), CONICET Bahía Blanca. El equipo fue operado en modo EI+ y modo de monitorización de reacciones múltiples (MRM) con nitrógeno como gas de colisión con un flujo de 1,5 ml/min. Se utilizó una columna de sílice fundida Rtx-5MS UI (30 m; 0,25 mm; 0,25 mm, Agilent J&W, EE. UU.) con helio como gas portador a un flujo de 0.89 ml/min. Se inyectó un 1 μ l de cada extracto en el modo splitless. La curva de temperatura del horno comenzó con una temperatura inicial de 90 °C mantenido durante 1 minuto, luego se incrementó 8 °C min⁻¹ hasta 315 °C y se mantuvo esta temperatura durante 2.5 minutos, totalizando 31.6 minutos.

La temperatura del inyector, la fuente de ionización y de la interfase fue 250 °C, 220 °C y 280 °C, respectivamente.

Se determinaron las concentraciones de plaguicidas organoclorados (α -, β -, γ - y δ -HCH y p,p'-DDT y sus principales metabolito: p,p'-DDD y p,p'-DDE), bifenilos policlorados (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-153, PCB-138 y PCB-180) y polibromodifenil éteres (PBDEs; BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 y BDE-183). La identificación y confirmación de los compuestos se realizó teniendo en cuenta el tiempo de retención y la abundancia relativa de al menos 2 iones producto del MRM con un margen de tolerancia de 20%, 25%, 30% y 50% cuando la intensidad del pico secundario fuera >50%, 20-50%, 10-20% y <10% del pico de cuantificación, respectivamente. Para la cuantificación se consideró la abundancia relativa del ion producto primario en relación a la abundancia relativa de la curva de calibración externa de ocho puntos con concentraciones de 1 ng/ml a 500 ng/ml.

2.5 Controles de calidad

Durante todo el procedimiento, incluyendo el muestreo y el procesamiento analítico e instrumental, se llevaron a cabo medidas rigurosas para evitar la contaminación. Todos los materiales utilizados fueron sometidos a un proceso de lavado previo con hexano, acetona y diclorometano. Además, los sorbentes, como la sílica gel, la alúmina y el sulfato de sodio, así como los viales y las pipetas Pasteur de vidrio, se sometieron a una mufla a 450 °C durante 4 horas para eliminar cualquier posible residuo de contaminantes antes de su uso.

Los solventes utilizados (hexano, diclorometano y acetona) cumplían con los estándares de grado cromatográfico o de análisis de plaguicidas. Para evaluar la posible contaminación durante

el proceso analítico e instrumental, se llevaron a cabo blancos de laboratorio cada 6 muestras, siguiendo el procedimiento estándar, pero sin la adición de la muestra.

Para evaluar la eficiencia del método, se utilizaron muestras fortificadas con estándares. Las recuperaciones medias de los analitos variaron del 73 % al 110 % (**Figura 5a**). Además, con el propósito de validar el método, se realizaron análisis de muestras previamente analizadas en el Centro de Análisis de COPs del Convenio de Estocolmo para Europa del Este, RECETOX, en la República Checa. Los resultados obtenidos en nuestro estudio se compararon favorablemente con los del centro de análisis (**Figura 5b**). Los HCHs alfa, beta y delta, no se detectaron en ninguno de los dos estudios. En el caso del HCH gamma, las variaciones oscilaron entre +28% y -27% en comparación con los valores de referencia. En relación a los PCBs, las variaciones fueron de +17% a -27% (promedio $\pm 20\%$; SD=11%), excepto para el PCB 28, que mostró una diferencia de entre +51% y +58% en nuestro estudio. En cuanto al DDE, las variaciones fueron de -24% a +12% en comparación con el valor de referencia, mientras que para el DDD, las variaciones fueron de -21% a +2%. El DDT solo fue detectado en una muestra en nuestro estudio, con un valor que representó el 44% del valor de referencia. Es importante destacar que los niveles de PBDEs determinados por RECETOX estuvieron siempre por debajo de nuestros límites de detección, que oscilaron entre 0,001 y 0,02 ng/g. Esto podría deberse al uso de cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas de alta resolución por parte de RECETOX.

Los límites de detección se determinaron de acuerdo al método recomendado por la EPA en el documento "Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2" de diciembre de 2016 (https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf). Como se detectó únicamente el PCB 28 en los 10 blancos de procedimiento analizados, utilizamos la ecuación recomendada por la EPA cuando no se registra señal en los blancos. La ecuación se basa en muestras fortificadas y se calcula de la siguiente manera:

$$\text{MDLs} = t(n-1, 1-\alpha=0.99) S_s$$

Donde:

- t es el valor t de Student apropiado para un percentil de cola única del 99% estadístico t y una estimación de la desviación estándar con $n-1$ grados de libertad.
- S es la desviación estándar de la muestra de los análisis replicados de la muestra fortificada.

En nuestro caso, se realizaron 7 réplicas en total, por lo que el valor de t correspondiente es 3,143. El valor de S varió según el compuesto, y como resultado obtuvimos límites de detección que oscilaron entre 0,01 y 0,08 ng/g.

Es importante destacar que todas las mediciones se realizaron siguiendo las mismas condiciones instrumentales y utilizando un automuestreador, lo que contribuye a la robustez y confiabilidad de los resultados obtenidos.

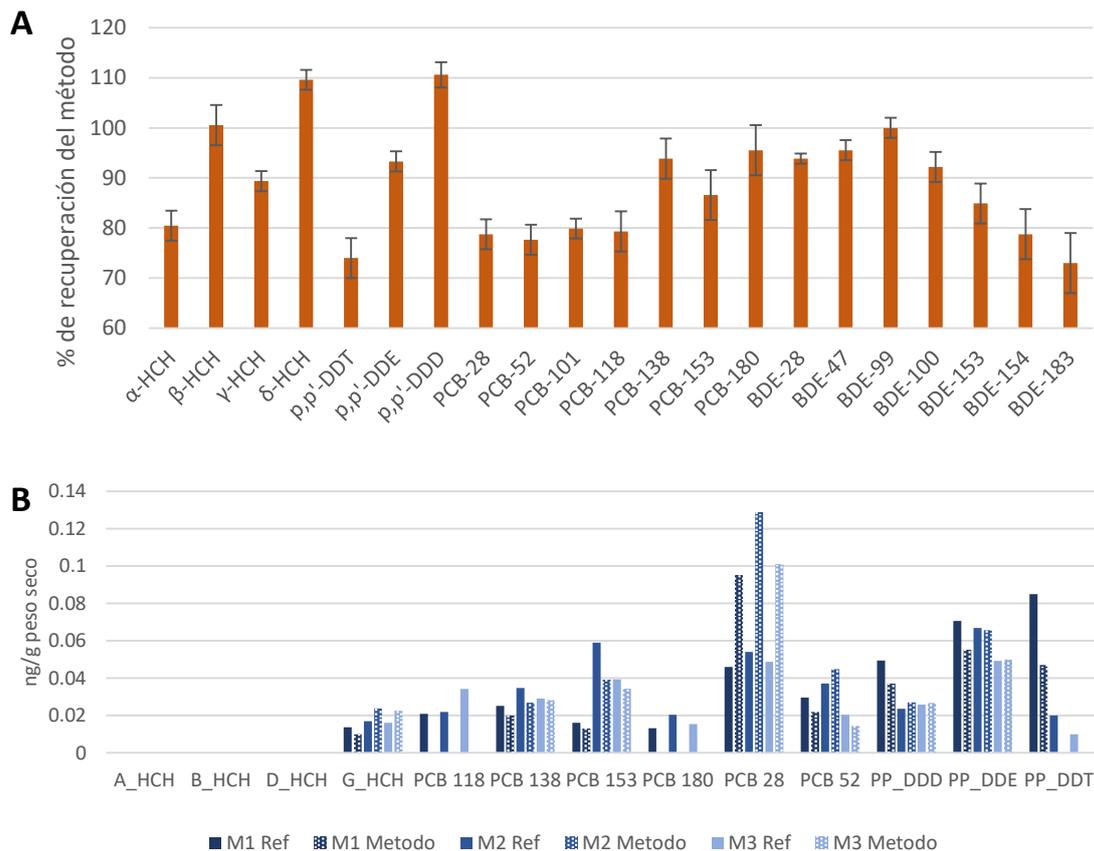


Figura 5. A) Porcentaje de recuperación de muestras fortificadas con los compuestos target de esta tesis (HCHs, DDTs, PCBs y PBDEs) de acuerdo al método de procesamiento de sedimentos y material particulado suspendido. **B)** Comparación de los resultados del análisis de sedimento (ng/g peso seco) de esta tesis (barras con trama) con los del material de referencia (barras con relleno sólido).

CAPÍTULO 3. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN EL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA

El estuario de Bahía Blanca es uno de los ambientes marino-costeros más estudiados de Sudamérica por su importancia ecológica, económica y social. Sin embargo, la información relativa a la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes como los estudiados en esta tesis es escasa. Si bien existen precedentes de estudios que analizaron la presencia ambiental de estos compuestos en el estuario, esta es la primera vez que se analizan en el material particulado suspendido del agua (MPS) y en mejillones. Además, es la primera vez que se analizan los PCBs y PBDEs en alguna matriz biológica y se evalúa la transferencia o incorporación de estos compuestos en la cadena trófica desde el ambiente (sedimento y MPS), además de la variación estacional y espacial y los factores que la afectan.

Para este capítulo se analizaron las concentraciones de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en mejillones de la especie *Brachidontes rodriguezii*, sedimentos intermareales y agua (material particulado

suspendido) recolectados en tres sitios de la zona interna del estuario de Bahía Blanca durante cinco muestreos estacionales entre otoño de 2017 y otoño de 2018. El sitio 1 se ubicó en el muelle de Puerto Cuatrerros, en la localidad de General Daniel Cerri, cerca de la cabecera del estuario y de la desembocadura del río Sauce Chico y su canal secundario (**Figura 6**). El sitio 2 se ubicó en el extremo del “paseo costero” localizado en el basural clandestino “la quema”, sobre el canal de marea Maldonado y cerca de la desembocadura del canal homónimo, la planta de tratamiento cloacal de la “tercera cuenca” y el arroyo Saladillo de García (**Figura 6**). El sitio 3 se ubicó en el Club Náutico de Bahía Blanca, sobre el canal principal y próximo al polo petroquímico y parque industrial de Bahía Blanca y a los puertos comerciales Ingeniero White (principalmente carga de cereales y subproductos) y Galván (principalmente operación con productos químicos, petroquímicos y combustibles) (**Figura 6**).

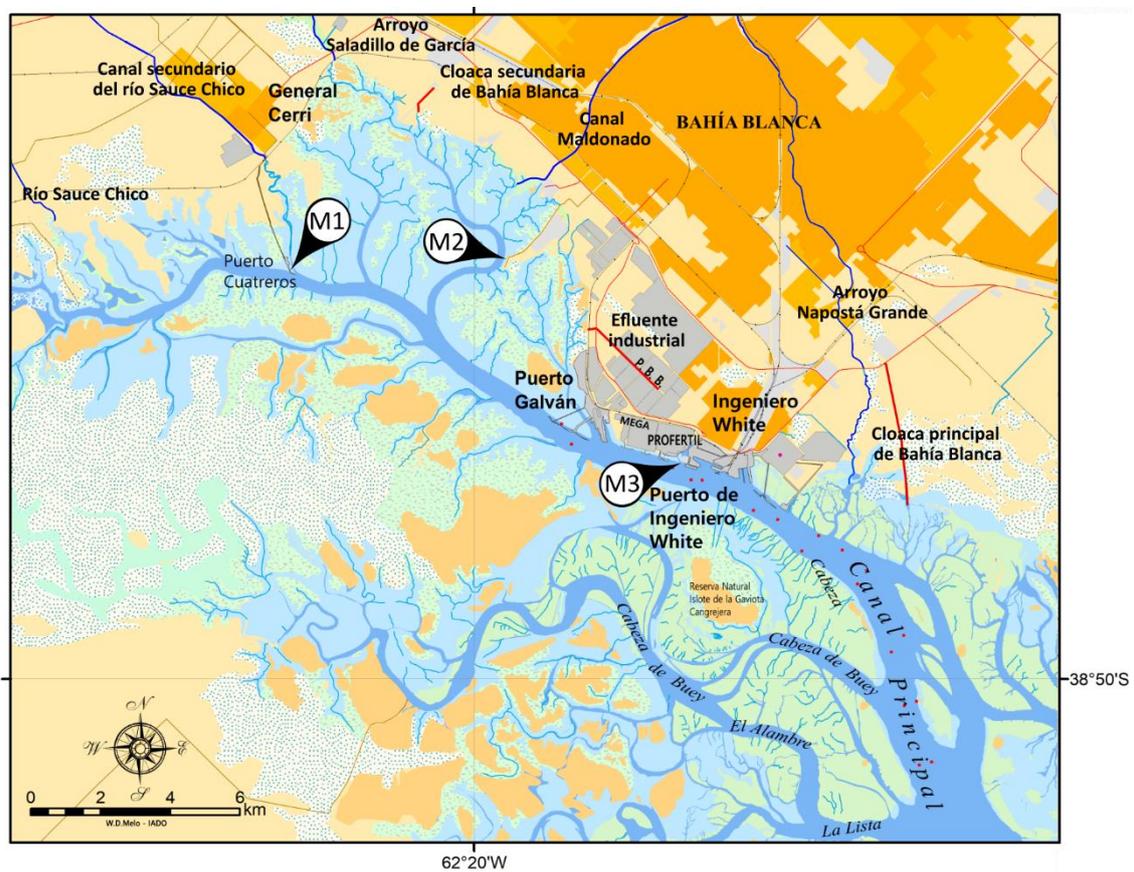


Figura 6. Mapa del estuario de Bahía Blanca mostrando la ubicación de los sitios de muestreo (M1, M2 y M3) y los afluentes fluviales (azul) y cloacales e industriales (rojo) del estuario.

A continuación se resume el análisis de la distribución, comportamiento y destino ambiental y riesgo asociado de los contaminantes orgánicos persistentes para cada matriz independientemente (sedimento, mejillones y MPS) y, al final, un apartado resume la relación existente entre las tres matrices enfocado en el proceso de bioacumulación de los COPs.

3.1. Contaminantes orgánicos persistentes en mejillones

Los mejillones *Brachidontes rodriguezii* del estuario de Bahía Blanca mostraron niveles detectables de 10 compuestos entre los 21 analizados. Todos los PCBs analizados (7 en total) se detectaron al menos una vez y entre ellos los PCB-28, -101 y -153 fueron omnipresentes y los PCB-52, -118 y -138 tuvieron una frecuencia de detección mayor al 80%. Entre los plaguicidas organoclorados, el DDE fue detectado en todas las muestras mientras que el DDD, el DDE y los HCHs no se detectaron. Mientras tanto, entre los PBDEs, los BDE-47 y -100 se detectaron en más del 90% de las muestras, mientras que el resto de los congéneres no se detectaron.

En relación a las concentraciones, se observó que, en promedio, los PCBs representaron el 74% del total de COPs, mientras que los DDTs y PBDEs representaron el 20% y 5%, respectivamente. La concentración media de PCBs fue 0.66 ng/g peso húmedo (p.h.) (SD= 0.27) y las de DDTs, PBDEs y HCHs fueron 0.18 (SD=0.07), 0.05 (SD=0.03) y <LD, respectivamente. Este patrón (PCBs>DDTs>PBDEs>HCHs) coincidió con el reportado en la mayoría de los estudios sobre mejillones (**Tabla 2**).

Entre los PCBs, se encontró que los PCBs más clorados fueron predominantes: los PCB 153 y 138 representaron el 28% y 25%, respectivamente. Estos congéneres se han observado dominantes en todos los estudios revisados, incluyendo estudios sobre mejillones de la costa de la Patagonia Argentina (Amin et al., 2010; Commendatore et al., 2015), Brasil (Galvao et al., 2014), Países Bajos-Bélgica (Van Ael et al., 2012) y Croacia (Herceg-Romanić et al., 2014), entre otros. A nivel general, el perfil de PCBs en mejillones fue similar al de la mezcla técnica Aroclor 1254 (**Figura 7**), por lo que se podría inferir que los PCBs en los mejillones del estuario de Bahía Blanca provendrían de equipos que contienen o contenían esta mezcla técnica. Sin embargo, el bajo número de congéneres analizados y las posibles rutas de metabolización que sufren los compuestos al ser liberados al ambiente y su comportamiento ambiental hacen muy imprecisa esta asociación.

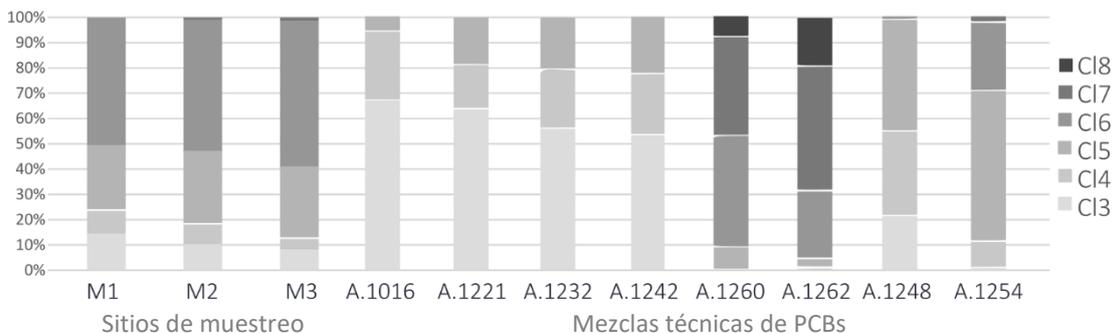


Figura 7. Abundancia relativa promedio de cada grupo de congéneres de acuerdo al número de cloros en la sumatoria de PCBs totales en mejillones del estuario de Bahía Blanca agrupados según el sitio de muestreo: M1, M2 y M3. También se muestran la abundancias relativas de los diferentes grupos de PCBs en las mezclas técnicas más comercializadas: Aroclor 1016, 1121, 1232, 1242, 1260, 1262, 1248 y 1254.

Entre los DDTs el único compuesto detectado fue el DDE. Teniendo en cuenta que el compuesto parental, es decir, el p,p'-DDT, se degrada principalmente a p,p'-DDE y p,p'-DDD, y que los 3 compuestos fueron evaluados en esta tesis, es posible identificar la antigüedad del ingreso del DDT al sistema (por ejemplo, Girones et al., 2020; Tombesi et al., 2017). Así, las fuentes actuales de DDT al sistema serían menores a las del pasado debido a que la relación DDT / (DDE+DDD) es menor a 1.

Entre los PBDEs, el BDE-47 y BDE-100 representaron en promedio el 52 y 48%, respectivamente. Esto coincide con lo reportado en la mayoría de los trabajos sobre mejillones revisados, donde el BDE-47 fue el compuesto más abundante (Ael et al., 2012; Ramu et al., 2007) y el BDE-100 se ha encontrado entre los compuestos más abundantes junto con otros congéneres como el BDE-99, el BDE-209 (no analizado en esta tesis) y el BDE 183 (Ael et al., 2012; Ramu et al., 2007; Sun et al., 2015). Además, la mayor abundancia relativa del BDE-47 y BDE-100 indicaría que los PBDEs acumulados en los mejillones provendrían, principalmente, de espumas de poliuretano con PentaBDE como retardantes de llama, las cuales fueron utilizadas en muebles y colchones y en interiores de automóviles (ver introducción). Estos materiales tienden a degradarse y desintegrarse fácilmente, por lo que los PBDEs de la mezcla técnica PentaBDE (mayoritariamente BDE-47, BDE-99 y BDE-100) se liberarían rápidamente al ambiente. Sin embargo, los PBDEs con mayor contenido de bromo, como los utilizados en las mezclas técnicas OctaBDE y DecaBDE, podrían contribuir a la mayor abundancia de PBDEs menos bromados en las muestras al degradarse.

3.1.1 Comparación con otras partes del mundo

En relación a bivalvos de otros ambientes costeros del mundo, las concentraciones halladas en esta tesis fueron bajas a moderadas, según el compuesto (**Tabla 2, Figura 8**). Las concentraciones de DDTs, HCHs y PCBs se ubicaron en el cuartil 1, es decir, fueron más bajas que el 75% de los sitios comparados. Mientras que, los niveles de PBDEs en Bahía Blanca se encontraron en el cuartil 2, es decir, entre el 25 % y 50% de los niveles medios hallados en los sitios comparados (**Figura 8**).

A nivel regional, los niveles de DDTs fueron similares a los hallados en mejillones de Bahía Ilha Grande (Brasil) y algunas zonas de la Bahía Sepetiba (Brasil) y Ushuaia (Argentina). Fueron superiores a los del golfo San Jorge (Argentina) e inferiores a los hallados en la Bahía Guanabara (Brasil) y la mayoría de las muestras de Ushuaia y la Bahía Sepetiba (**Tabla 2**).

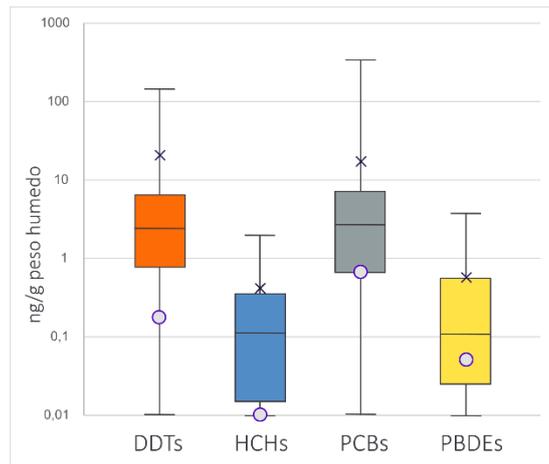


Figura 8. Diagrama de cajas resumiendo la información de la **Tabla 2** sobre las concentraciones de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en bivalvos de otras partes del mundo. La bisagra central representa la mediana, las bisagras inferior y superior representan el primer (Q1) y el tercer cuartil (Q3), y los bigotes reflejan el valor mínimo y máximo. Los círculos representan la concentración promedio de cada grupo de compuestos en los mejillones *B. rodriguezzi* de Bahía Blanca. Los resultados están expresados en ng/g en base peso húmedo y escala logarítmica.

Tabla 2. Resume la información sobre las concentraciones de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en bivalvos de otras partes del mundo. La tabla incluye el número de congéneres considerados para cada grupo de compuesto (n), la media y desvío estándar (entre paréntesis) y el rango (min-máx). Cuando la media no estuvo disponible se incluyó la mediana. Unidad (U): ng/g peso húmedo (1); ng/g peso húmedo convertido desde ng/g peso seco utilizando 85% de humedad (2); ng/g peso húmedo convertido desde ng/g peso de lípidos utilizando % de lípidos informado y 85% de humedad (3).

Ubicación	País	Especies	n	DDTs	n	HCHs	n	PCBs	n	PBDEs	U	Referencias
Estuario de Bahía Blanca	Argentina	<i>Brachidontes rodriguezzi</i>	3	0,18 (0,07)	4	<0,01	7	0,66 (0,27)	7	0,05 (0,03)	1	Esta tesis
				0,06-0,29				0,23-1,16		<0,01-0,10		
Golfo San Jorge	Argentina	<i>Mytilus edulis</i>	3	<0,01	4	<0,01	11	0,03 (0,02)			2	Commendatore et al., 2015
								0,01-0,07				
Bahía Ushuaia	Argentina	<i>Mytilus edulis chilensis</i>	3	6,21 (6,20)			14	6,89 (12,8)			3	Amin et al., 2011
				0,05-19,84				0,09-53,64				
Bahía Guanabara	Brasil	<i>Perna</i>	5	3,91*	5	1,71*	18	9,05*	7	<0,08	2	Galvao et al., 2014
				2,92-4,35		0,73-2,01		7,19-9,09				
Bahía Sepetiba	Brasil	<i>Perna Perna</i>	5	0,74*	5	0,17*	18	1,39*	7	<0,08	2	Galvao et al., 2014
				0,24-0,94		0,11-0,26		0,93-1,77				
Bahía Ilha Grande	Brasil	<i>Perna Perna</i>	5	0,36*	5	0,22*	18	1,22*	7	<0,08	2	Galvao et al., 2014
				0,07-0,14		0,10-0,29		1,01-1,37				
Estuario Santos-São Vicente	Brasil	<i>Crassostrea brasiliana</i>				<0,08	7	2,44 (2,28)	7	<0,08	2	Fontenelle et al., 2019
								0,62-5,75				
Estuario Cananéia-Iguape	Brasil	<i>Crassostrea brasiliana</i>				<0,08	7	0,44 (0,27)	7	<0,08	2	Fontenelle et al., 2019
								0,26-0,63				

Puget sound	Estados Unidos	<i>Mytilus trossulus</i>	5	0,81 (0,84)	3	<0,135	17	12,02 (7,40)	11	1,40 (1,39)	1	Langness et al., 2020
				0,23-5,00				4,04-32,10		0,29-7,08		
Estuario Scheldt	Países Bajos-Bélgica	<i>Mytilus edulis</i>	3	30,91*	3		6	337,00*	7	3,80*	1	Van Ael et al., 2012
								119-759		2,09-12,40		
Rías de Galicia	España	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	4	1,01 (1,29)			10	7,52 (11,58)			2	Carro et al., 2022
				0,11-15,21				0,02-106,36				
Costa Mediterránea	España	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	4	3,54		0,02		7,88			1	Campillo et al., 2017
				0,63-20,06		<LOQ-0,18		0,67-39,20				
Costa oeste de Argelia	Argelia	<i>Mytilus galloprovincialis</i>					7	3,55 (4,41)			2	Benali et al., 2017
								0,32-11,99				
Mar Adriático	Croacia	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	3	0,72*	3	0,84*	6	2,70*			1	Herceg-Romanić et al., 2014
				0,15-2,61		0,40-1,61		0,88-17,54				
Golfo Thermaikos	Grecia	<i>Mytilus galloprovincialis</i>							9		1	Dosis et al., 2016
										0,07-1,51		
Mar Negro	Bulgaria	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	3	2,13			15	<0,02			1	Georgieva et al., 2016
Estuario del río Pearl	China	<i>Meretrix meretrix L.</i>	5	2,90*			69	0,47*	9	0,32*	1	Sun et al., 2015
				2,70-3,10				0,37-0,51		0,22-0,35		
Estuario del río Pearl	China	<i>Ruditapes philippinarum</i>	5	2,90*			69	0,30*	9	0,03*	1	Sun et al., 2015
				1,80-3,40				0,20-0,35		0,01-0,25		
Mar del noreste de China	China	Varias especies de moluscos	3	30,81 (45,71)	4	1,85 (1,21)					1	Zhou et al., 2014
				4,89-317,77		0,66-7,11						
Ambientes costeros	China	<i>Perna viridis</i> y <i>Mytilus edulis</i>	3	81,71 (83,60)	3	0,32 (0,22)	62	0,46 (0,32)	14	0,24 (0,17)	3	Ramu et al., 2007
				3,22-257,40		0,11-0,76		0,05-1,12		0,04-0,58		
Ambientes costeros	Hong Kong	<i>Perna viridis</i>	3	138,90 (227,33)	3	0,09 (0,06)	62	5,20 (5,27)	14	0,75 (0,54)	3	Ramu et al., 2007
				7,92-754,00		0,04-0,23		0,33-15,60		0,14-1,69		
Ambientes costeros	India	<i>Perna viridis</i>	3	5,94 (4,46)	3	1,97 (3,08)	62	4,18 (3,44)	14	0,02 (0,01)	3	Ramu et al., 2007
				1,41-10,32		0,03-5,52		0,21-6,24		0,01-0,03		
Ambientes costeros	Indonesia	<i>Perna viridis</i>	3	2,39 (1,35)	3	0,11 (0,03)	62	6,72 (4,12)	14	0,11 (0,02)	3	Ramu et al., 2007
				1,20-4,32		0,07-0,15		3,06-12,60		0,08-0,13		
Ambientes costeros	Japón	<i>Mytilus edulis</i>	3	2,05 (2,17)	3	0,36 (0,27)	62	9,38 (16,18)	14	0,35 (0,41)	3	Ramu et al., 2007
				0,24-5,32		0,11-0,76		0,41-38,00		0,03-0,93		
Ambientes costeros	Corea	<i>Mytilus edulis</i>	3	1,85 (2,00)	3	0,16 (0,19)	62	3,44 (3,95)	14	1,31 (2,15)	3	Ramu et al., 2007

			0,19-9,20	0,01-0,76	0,13-15,18	0,05-10,12						
Ambientes costeros	Malasia	<i>Perna viridis</i>	3	0,65 (0,29)	3	0,08 (0,05)	62	0,98 (0,93)	14	0,07 (0,10)	3	Ramu et al., 2007
				0,19-0,86		0,02-0,15		0,09-2,40		0,01-0,24		
Ambientes costeros	Vietnam	<i>Perna viridis</i>	3	135,24 (191,05)	3	0,03 (0,03)	62	0,78 (0,89)	14	0,02 (0,03)	3	Ramu et al., 2007
				1,51- 424,00		0,01-0,06		0,15-2,32		0,00-0,06		

3.1.2 Calidad ambiental y riesgo sanitario por consumo de mejillones

En relación al sistema de clasificación de calidad ambiental de Noruega, las concentraciones de PCBs, HCHs y DDTs en mejillones se ubicaron en la Clase 1 del sistema, indicando que el grado de contaminación ambiental por estos compuestos fue “insignificante” (Green et al., 2015).

En relación a la aptitud de los mejillones para el consumo humano, las concentraciones halladas fueron muy inferiores a la concentración máxima de PCBs en pescados y mariscos comestibles permitida por la Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (2000 ng/g en peso húmedo; FDA, 2001). Mientras que las concentraciones de HCHs (<0.01 ng/g p.h.) y DDTs (0.06 a 0.29 ng/g p.h.) fueron muy inferiores a las máximas admisibles por la Unión Europea (DDTs: 50 ng/g p.h.; lindano: 25 ng/g p.h.; α- y β-HCHs: 10 ng/g p.h.) (Binelli y Provini, 2003). En consecuencia, los mejillones del estuario de Bahía Blanca serían aptos para el consumo humano en relación a los niveles de PCBs, HCHs y DDTs.

Sin embargo, la aptitud para el consumo no implica ausencia de riesgo sanitario, ya que en este influyen la tasa de consumo y el peso del consumidor. Así, resulta un desafío el cálculo de dicho riesgo debido a que no existe una estadística oficial ni extraoficial que indique la cantidad de mejillones consumidos por cada argentino y entendemos que el consumo de este recurso es muy variable entre la población. Sin embargo, si consideramos a los habitantes de zonas costeras asociados al mar o personas que acostumbran consumir este tipo de productos, podemos asumir una tasa de consumo per cápita similar al de países donde el consumo de estos productos es popular. Por ejemplo, en España se consumen en promedio 1 kg de mejillones por año, es decir, 2,7 g/día. Este valor (IDM: ingesta diaria de mejillones), junto a las concentraciones en los mejillones analizados (Ci: ng/g p.h.), se utilizó para calcular la ingesta diaria estimada (EDI, por sus siglas en inglés) promedio y máxima, mediante la siguiente ecuación: $EDI = Ci \times IDM$

En el nivel de exposición promedio, los EDI para γ-HCH, DDTs y PCBs fueron <0,027, 0,49 y 1,78 ng/persona/día, mientras que en el nivel de exposición máximo, los EDI fueron <0,027, 0,78 y 3,13 ng/persona/día, respectivamente. Estos EDI fueron muy inferiores a los valores de ingesta diaria admisible (IDA) y la ingesta diaria tolerable provisional (IDTP) recomendadas por la

Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación y la Organización Mundial de la Salud (FAO/OMS): 350000, 1400000 y 70000 ng/persona/día para γ -HCH (lindano), DDTs y PCBs, respectivamente (Herceg-Romanić et al., 2014). Esto indicaría que las personas habituadas a consumir este tipo de productos del mar no estarían bajo ningún tipo de riesgo sanitario en asociación con el lindano, DDTs y PCBs si consumieran mejillones del estuario de Bahía Blanca.

Otro índice asociado al riesgo sanitario calculado con frecuencia es el riesgo cancerígeno y no cancerígeno para la salud humana asociado al consumo de mejillones. Para esto se utilizó el cálculo de índices de riesgo (HR) con las concentraciones de exposición de los percentiles 50 y 95 (**Tabla 3**) (Lee et al., 2014; Wang et al., 2011) mediante las siguientes ecuaciones:

$$HR \text{ no cancerígeno} = \frac{\text{Índice de dosis real (EDI/Peso del consumidor)}}{\text{Índice de dosis segura o de referencia (RfD)}}$$

$$HR \text{ cancerígeno (ILCR)} = \text{índice de dosis real} \times \text{Cancer oral slope factor (SF)}$$

Los valores SF y RfD (ng/kg/día) se obtuvieron del Sistema de Información Integrada sobre Riesgo de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (IRIS USEPA, 2012) y el peso del consumidor se estimó en 70 kg.

Este índice determina que existe un riesgo potencial para los consumidores y son necesarias medidas de manejo de los riesgos cuando el HR no cancerígeno resulta ≥ 0.2 y que existe un potencial riesgo de cáncer para los consumidores cuando el ILCR es mayor a 0.00001 (Buah-Kwofie et al., 2018; USEPA, 2000).

De acuerdo a las concentraciones de exposición de los percentiles 50 y 95 y a los cálculos descriptos, no existiría riesgo potencial cancerígeno ni no cancerígeno por el consumo de mejillones del Estuario de Bahía Blanca, siendo seguro para la salud humana (**Tabla 3**).

Tabla 3. Análisis de riesgo cancerígeno y no cancerígeno según USEPA. El “Cáncer oral slope factor” (SF) está expresado como (kg día)/mg, el índice de dosis de referencia (RfD) como ng/kg/día, la concentración como ng/g p.h. y el índice de dosis real como ng/kg/día.

Compuestos	SF*	RfD*	Concentración		Índice de dosis real		HR no cancerígeno		HR cancerígeno	
			50%	95%	50%	95%	50%	95%	50%	95%
α -HCH	6,3	-	<0,01	<0,01	<0,0004	<0,0004			<2,5x10 ⁻⁹	<2,5x10 ⁻⁹
β -HCH	1,8	-	<0,01	<0,01	<0,0004	<0,0004			<7,2x10 ⁻¹⁰	<7,2x10 ⁻¹⁰
γ -HCH	-	300	<0,01	<0,01	<0,0004	<0,0004	<1,3x10 ⁻⁶	<1,3x10 ⁻⁶		
HCHs	1,8	-	<0,01	<0,01	<0,0004	<0,0004			<7,2x10 ⁻¹⁰	<7,2x10 ⁻¹⁰
<i>p,p'</i> -DDD	0,24	-	<0,01	<0,01	<0,0004	<0,0004			<9,6x10 ⁻¹¹	<9,6x10 ⁻¹¹
<i>p,p'</i> -DDE	0,34	700	0,17	0,29	0,0066	0,0112	9,4x10 ⁻⁶	1,6x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁹	3,8x10 ⁻⁹
<i>p,p'</i> -DDT	0,34	500	<0,01	<0,01	<0,0004	<0,0004	<8x10 ⁻⁷	<8x10 ⁻⁷	<1,4x10 ⁻¹⁰	<1,4x10 ⁻¹⁰

PCBs	2	-	0,63	1,03	0,0243	0,0397		4,9x10 ⁻⁸	7,9x10 ⁻⁸
Aroclor 1016	-	70	0,63*	1,03*	0,0243	0,0397	3,5x10 ⁻⁴	5,7x10 ⁻⁴	
Aroclor 1254	-	20	0,63*	1,03*	0,0243	0,0397	0,0012	0,002	
BDE 47	-	100	0,027	0,053	0,0010	0,0020	1,04x10 ⁻⁵	2,04x10 ⁻⁵	
BDE 99	-	100	<0,01	<0,01	0,0004	<0,0004	<4x10 ⁻⁶	<4x10 ⁻⁶	
BDE 153	-	200	<0,01	<0,01	0,0004	<0,0004	<2x10 ⁻⁶	<2x10 ⁻⁶	

3.1.3 Distribución espacial de los COPs en mejillones

En relación a las diferencias entre los sitios de muestreo y distribución espacial, se observó que los niveles promedio de DDTs, PCBs y PBDEs fueron superiores en el sitio 2 (**Figura 9**). Este sitio se localiza sobre el canal de marea Maldonado, un canal que recibe la descarga del arroyo Saladillo de García (con plantas industriales en su cuenca), la planta de tratamiento de efluentes cloacales “tercera cuenca” de Bahía Blanca, el canal Maldonado (canal aliviador del arroyo Napostá Grande) y que está próximo al basural clandestino “La Quema”. Sin embargo, cuando se compararon todos los datos, utilizando el método no paramétrico Kruskal Wallis se observó que las diferencias entre los sitios no fueron estadísticamente significativas, con *p* valor de 0,195, 0,421 y 0,783 para PCBs, PBDEs y DDTs, respectivamente (**Figura 9**).

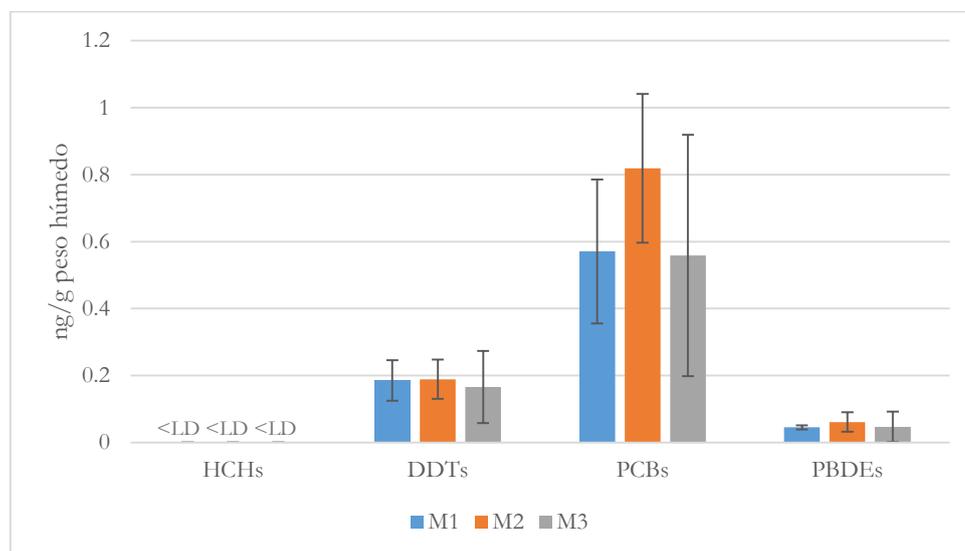


Figura 9. Variación espacial en las concentraciones medias y desvío estándar de los contaminantes orgánicos persistentes en mejillones del estuario de Bahía Blanca, identificándose los sitios de muestreo como M1, M2 y M3.

Respecto a la composición de la sumatoria de PCBs, el sitio 3, próximo al polo petroquímico de Bahía Blanca y zona portuaria mostró, en promedio, mayor abundancia de congéneres más

clorados (**Figura 10**), es decir, cogeneres más recalcitrantes y con menor capacidad de dispersión. Mientras que el sitio 1, más alejado de la zona urbana, es el que tuvo mayor proporción de congéneres menos clorados (**Figura 10**). De todas formas, las diferencias en la proporción de los congéneres en los mejillones de distintos sitios fueron estadísticamente no significativas.

Mientras tanto, la composición de la sumatoria de PBDEs estuvo compuesta únicamente por los BDE 100 y 47 y casi no hubo diferencias entre los tres sitios, por lo que la prueba de Kruskal Wallis indicó que no hubo diferencias significativas entre los sitios.

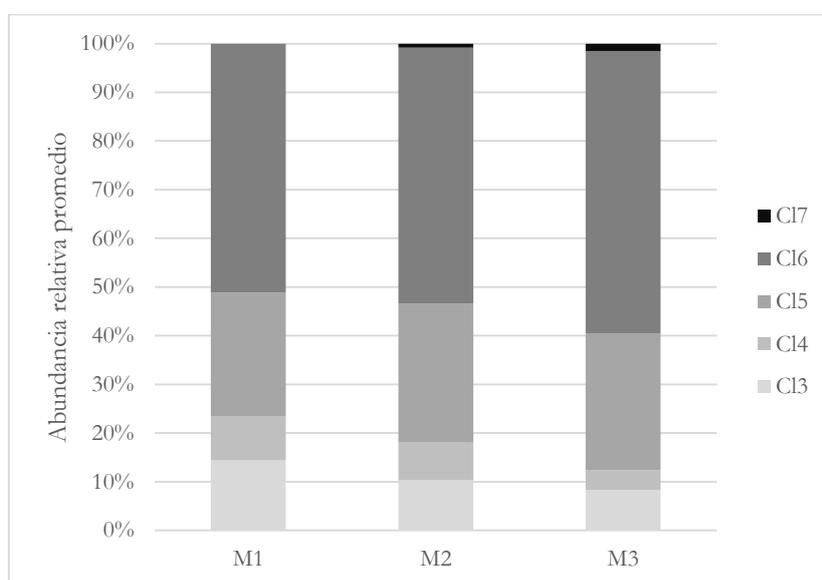


Figura 10. Abundancia relativa promedio de los bifenilos policlorados (PCBs) con distinto número de cloros en la sumatoria de PCBs totales en mejillones del estuario de Bahía Blanca de acuerdo a cada sitio de muestreo.

3.1.4 Variación estacional de los COPs en mejillones

La variación estacional en los niveles de contaminantes orgánicos persistentes fue más evidente que la variación espacial. Las diferencias estacionales fueron estadísticamente significativas de acuerdo a la prueba de Kruskal Wallis para PCBs ($p = 0,029$) y DDTs ($p = 0,026$), pero no para PBDEs ($p = 0,36$) (**Figura 11**). Las concentraciones de DDTs y PCBs en los mejillones muestreados durante la primavera fueron estadísticamente más altas que las de los mejillones muestreados durante el otoño (**Figura 11**). Mientras que estos compuestos se hallaron en concentraciones similares en verano e invierno. Los niveles de PBDEs siguieron patrones similares a los PCBs y DDTs, acumulándose más en primavera que en otoño, pero las diferencias no fueron estadísticamente significativas (BDE-47, $p = 0,226$; BDE-100, $p = 0,586$)

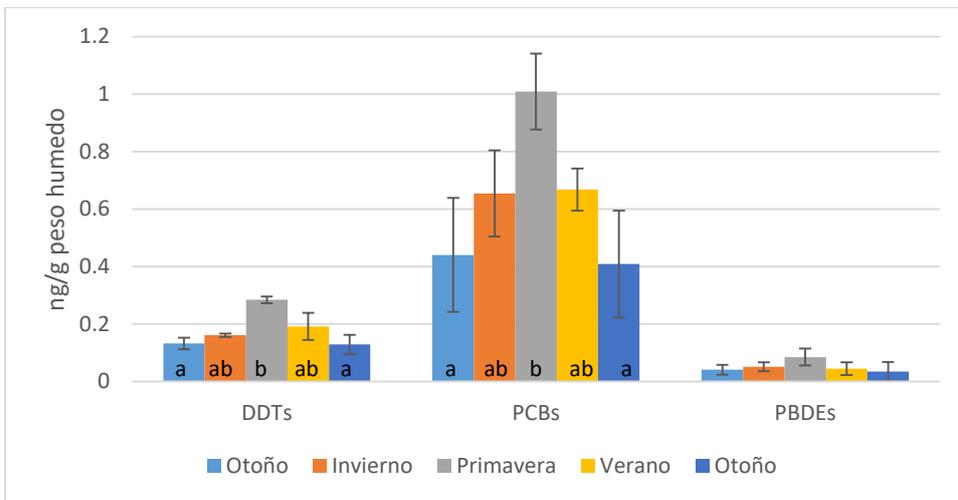


Figura 11. Variación estacional de las concentraciones promedio de DDTs, PCBs y PBDEs en mejillones del estuario de Bahía Blanca. Las letras (a y b) señalan diferencias significativas entre los grupos de datos, agrupados por estaciones del año ($p < 0,05$).

En cuanto a la composición de la sumatoria de los PCBs se observaron diferencias significativas en la abundancia relativa de PCBs tetracloro ($p = 0,039$) y hexacloro ($p = 0,047$) entre las 4 estaciones del año: la proporción de PCB-Cl₄ fue significativamente mayor en primavera que en otoño y los PCB-Cl₆ se acumularon más en otoño que primavera (**Figura 12**). Además, en promedio, todos los grupos de PCBs menos halogenados, es decir los PCB-Cl₃, -Cl₄ y -Cl₅ se acumularon más en primavera que en otoño, y los PCBs más halogenados (PCB-Cl₆ y -Cl₇) mostraron un patrón inverso.

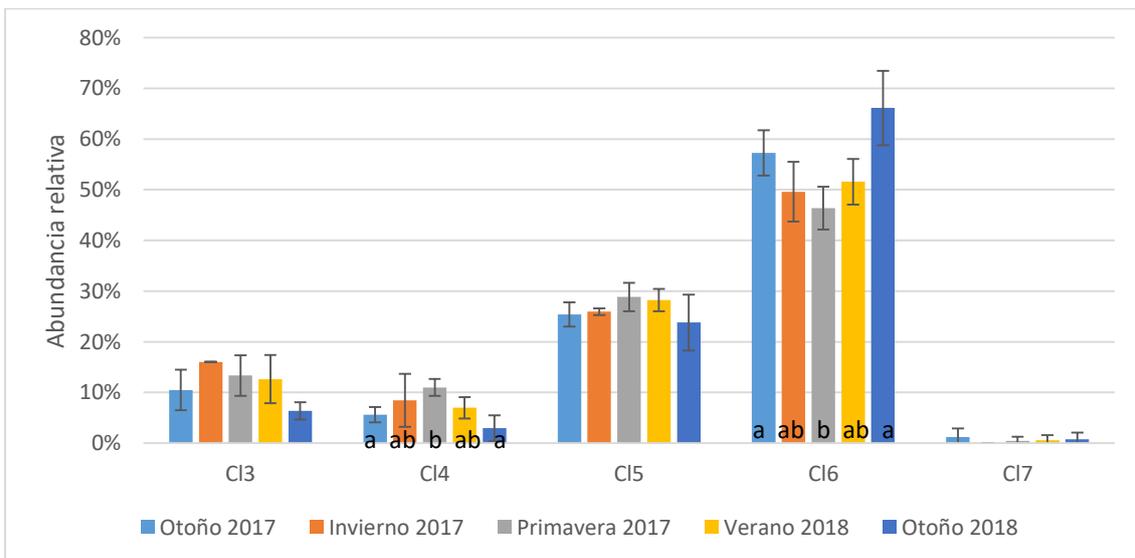


Figura 12. Variación estacional de la abundancia relativa de los congéneres de PCBs en la sumatoria total de PCB según el número de cloros. Las letras (a y b) señalan diferencias significativas entre los grupos de datos agrupados por estaciones del año ($p < 0,05$).

Mientras tanto, la composición de la sumatoria de PBDEs fue relativamente similar a lo largo de todo el año y no hubo diferencias estadísticamente significativas de acuerdo a la prueba de Kruskal Wallis ($p = 0,285$). De todas formas se puede observar que, en promedio y sin tener en cuenta los desvíos estándar, la relación de BDE-47/BDE-100 fue mayor en primavera que en otoño (**Figura 13**), es decir que en primavera se acumularon más los compuestos menos halogenados.

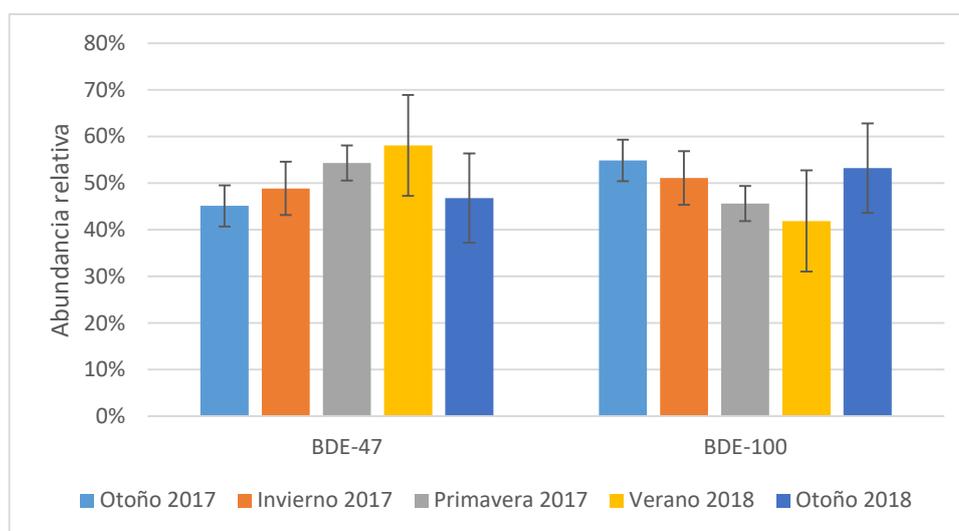


Figura 13. Variación estacional de la abundancia relativa del BDE-47 y BDE-100 (los PBDEs detectados) en la sumatoria de PBDEs en los mejillones del estuario de Bahía Blanca.

Por el carácter recalcitrante de los COPs, se espera que no existan variaciones importantes a nivel estacional en matrices abióticas relativamente estables como sedimentos. Sin embargo, en matrices biológicas es esperable que las concentraciones varíen a lo largo del año debido, principalmente, a los cambios ocurridos durante el ciclo de vida anual de los animales, especialmente relacionado con su ciclo reproductivo.

Como se mencionó en la introducción, cuando los COPs ingresan a los organismos, en este caso mediante filtración, tienen a acumularse en los tejidos blandos, en especial los ricos en lípidos. Sin embargo, si la acumulación fuera continua los mejillones muestreados al final del período de muestreo (05/2018) deberían haber acumulado más COPs que los muestreados al comienzo (05/2017). En cambio, se observó que las concentraciones de todos los COPs aumentaron de otoño a primavera y disminuyeron de primavera a otoño, con un patrón estacional: otoño<invierno-verano<primavera. Así, es evidente que otros procesos estarían afectando las

concentraciones de estos compuestos en los mejillones, destacándose entre ellos la metabolización, el efecto dilución y la excreción (ver **Introducción**).

La capacidad de los mejillones para biotransformar los contaminantes orgánicos persistentes, en especial los más halogenados, es muy limitada (Bellas et al., 2011; Suarez et al., 2013). A su vez, la excreción mediante la orina sería insignificante por la baja solubilidad de estos compuestos en agua (ver **Introducción**). Entonces, el efecto dilución por crecimiento y la eliminación durante la movilización de sustancias de reserva energética como glucógeno y lípidos en procesos como la gametogénesis (oogénesis y espermatogénesis) serían los procesos que explican la variación estacional en las concentraciones de COPs en mejillones.

En la **Figura 14**, se comparan las concentraciones de DDTs, PCBs y PBDEs en mejillones con el porcentaje de oocitos vitelogénicos de las hembras de *B. rodriguezzi* muestreadas en Mar del Plata y Villa Gesell (Provincia de buenos aires) y analizadas por Torroglosa en su tesis presentada en 2015 (Torroglosa, 2015). Los oocitos vitelogénicos son aquellos que se encuentran en el último estadio de desarrollo oocitario, previo al desove. En dicha figura se puede observar que la mayor frecuencia de oocitos vitelogénicos se observó al comienzo del verano y disminuyó hacia el invierno y otoño, mostrando un patrón similar al de las concentraciones de COPs en los mejillones de Bahía Blanca. Además, Torroglosa (2015) observó un periodo de desove comprendido entre febrero y mayo, coincidiendo con el descenso en las concentraciones de COPs en los mejillones. En consecuencia, una de los procesos que mejor explicarían la variación estacional en las concentraciones de COPs en mejillones sería la migración hacia los gametos y posterior liberación de las mismas al estuario. Esta relación positiva entre la gametogénesis/desove y las concentraciones de COPs ha sido observado en otros estudios sobre mejillones en otras partes del mundo (por ejemplo, Hummel et al., 1990; Lee et al., 1996; Suarez et al., 2013).

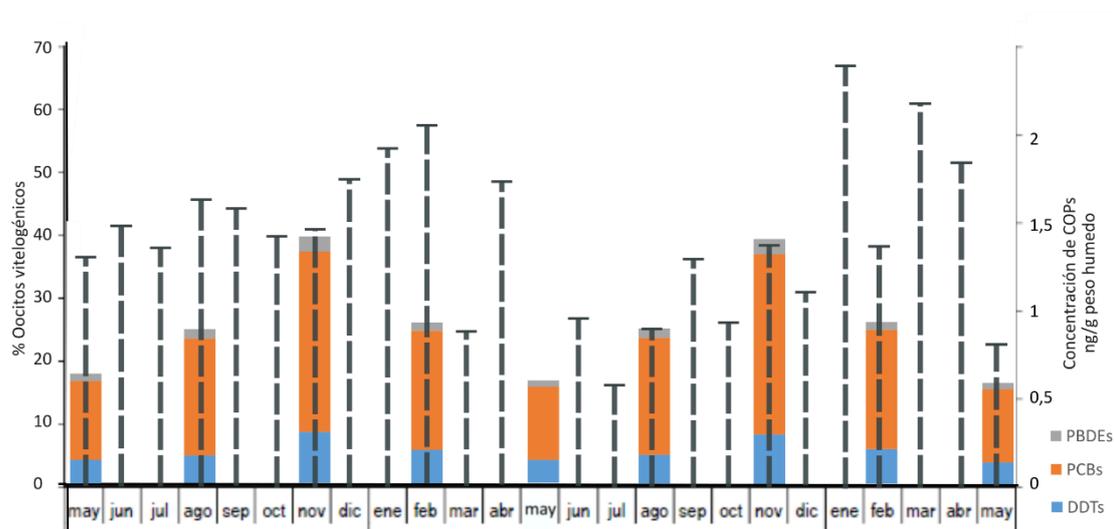


Figura 14. Comparación de la variación estacional de las concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes (DDTs, PCBs y PBDEs) en mejillones del estuario de Bahía Blanca con la variación mensual de la abundancia relativa de Oocitos vitelogénicos (estadio previo al desove) de mejillones *B. rodriguezii* capturados en Mar del Plata y Villa Gesell, Provincia de Buenos Aires (adaptado de [Torroglosa, 2015](#)).

Además, otra variable muy relacionada con el ciclo reproductivo de los mejillones que se correlacionó positivamente con las concentraciones de COPs fue el contenido de lípidos (Spearman = 0,70 y 0,76 para DDTs y PCBs; $p < 0,05$). Es evidente entonces, que los mejillones *B. rodriguezii* aumentan sus reservas de energía desde otoño a primavera y gran parte de los lípidos migran a los gametos para luego ser liberados al ambiente asociados a los mismos. Teniendo en cuenta la afinidad de los COPs por los tejidos grasos, la acumulación diferenciada de COPs durante el año, podría deberse principalmente a la variación de estas sustancias, y en consecuencia, a la gametogénesis/desove.

Sin embargo, como se dijo previamente, otro factor que podría influir en las concentraciones de estos compuestos en los organismos es el efecto dilución por crecimiento. Este efecto puede ser generado por la incorporación de sustancias que normalmente aportan bajas cantidades de COPs al organismo, como ocurre con el agua o algunos sólidos. El efecto dilución por la mayor o menor presencia de agua es despreciable en nuestros resultados ya que el porcentaje de agua fue similar a lo largo de todo el año. En consecuencia, el efecto dilución podría estar siendo producido por la incorporación de sólidos con baja capacidad de acumular COPs. De esta forma se estarían acumulando sólidos con pocos COPs desde primavera hasta el otoño y luego se eliminarían los sólidos pero no los COPs entre otoño y primavera (**Figura 11**).

Sin embargo, la ocurrencia exclusiva del proceso de dilución por incorporación de sólidos con bajo contenido de COPs debería manifestarse en un aumento y disminución de las concentraciones de todos los congéneres por igual. En cambio, la abundancia relativa de los diferentes congéneres de PCBs varió a lo largo del año. La proporción de PCBs menos

halogenados fue mayor en los meses donde las concentraciones fueron menores y los más halogenados en la situación inversa (**Figura 12**).

Por su parte, esta variación en la abundancia relativa de los compuestos sí podría ser explicada por la excreción mediante la gametogénesis y desove, por la eliminación selectiva de PCBs. Los congéneres menos halogenados y con mayor movilidad se incorporarían a los gametos asociados a lípidos y otras reservas energéticas y serían eliminados durante el desove entre primavera y otoño. Además, al ser los más solubles en agua y más biodisponibles, es esperable que puedan ser incorporados rápidamente desde el ambiente durante los meses comprendidos entre otoño y primavera. Mientras tanto, los PCBs más halogenados, es decir aquellos más recalcitrantes y con mayor coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) tendrían una movilidad menor dentro del organismo y serían eliminados a una tasa menor, manteniéndose adsorbidos en los tejidos de los organismos. Además, por sus características físico-químicas, serían absorbidos a una tasa menor desde el ambiente. Este comportamiento ha sido observado por otros autores que analizaron el comportamiento de los COPs en los mejillones (Jin et al., 2008; Milun et al., 2016).

3.2 Contaminantes orgánicos persistentes en el sedimento

En todas las muestras de sedimentos superficiales intermareales del estuario de Bahía Blanca se detectó al menos un contaminante orgánico persistente. Se detectaron PCBs en todas las muestras y los DDTs y HCHs fueron detectados en el 73% y 20% de las muestras. Mientras tanto, los PBDEs no fueron detectados en ninguna muestra.

En relación a las concentraciones promedio, la sumatoria de todos los COPs analizados fue 0,289 ng/g peso seco (p.s.) (SD: 0,17), mientras que las sumatorias de PCBs, DDTs, HCHs y PBDEs fueron 0,185, 0,084, 0,020 y <0,01, respectivamente. En consecuencia, los PCBs representaron el 64% de la sumatoria de COPS, mientras que los DDTs, HCHs y PBDEs representaron el 29%, 7% y 0 % respectivamente.

3.2.1 Evolución temporal de los contaminantes orgánicos persistentes en el estuario de Bahía Blanca

Estos niveles fueron similares a los hallados recientemente en otras investigaciones en el área de estudio (**Tabla 4**). Los resultados fueron casi idénticos a los determinados por el RECETOX (Universidad Masaryk, Brno, República Checa) en muestras de sedimentos costeros del estuario de Bahía Blanca recolectados en 2022 en el marco de un proyecto internacional llevado adelante por el IADO y RECETOX para analizar la contaminación por plásticos de las marismas del estuario

y su rol como vectores de contaminantes orgánicos persistentes (Girones et al. En preparación). Además, los niveles de DDTs fueron similares a los reportados por Oliva et al. (2022) en muestras de sedimentos de canales de navegación recolectadas en 2017 y 2018 analizado mediante un cromatógrafo gaseoso acoplado a un detector de captura de electrones (GC-ECD). Los niveles de HCHs fueron similares a los hallados por Díaz-Jaramillo et al. (2018) en sedimento costeros muestreados en 2014, pero los DDTs fueron un orden de magnitud menores a los informados por este trabajo. Mientras tanto, los estudios con más de 10 años de diferencia, han mostrado valores más altos de COPs que lo observados en este estudio (**Tabla 4**).

Tabla 4. Niveles de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en sedimentos del área de estudio reportados en estudios previos.

Año de muestreo	DDTs		HCHs		PCBs		PBDEs		Referencias
	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	
2017-2018	0,08	<0,01-0,21	0,02	<0,01-0,14	0,19	0,02-0,39	<0,01		Esta tesis
2020	0,14	0,08-0,22	0,03	0,01-0,11	0,31	0,18-0,45			Girones et al., en prep.
2017	0.13*	<0.01-0.5							Oliva et al. 2022
2014	0.87a	0.22-1.53	0.04	0.03-0.04	0,69	0,66-0,72			Díaz-Jaramillo et al. 2018
2014	0,96*	0.26-6.09	0.63*	0.41-0.88					Tombesi et al. 2018
2011					1,17*	0,61-17,6	0,02	<0,01-0,07	Tombesi et al. 2017
2005-2009	0.98	<DL-3.2	2.17	<DL-8.03					Arias et al. 2011
2005-2006					24,16	1-160			Arias et al. 2013
2000	0.96		1.61						Menone et al. 2004
1980-1981	<0.3		7.55						Sericano y Pucci 1984

*. Mediana

a. Suma de 6 congéneres de DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD y o,p'-DDD)

La evolución temporal de las concentraciones de DDTs, HCHs y PCBs mostró tendencias lineales negativas (R^2 : 0,6, 0,36 y 0,67, respectivamente; **Figura 15**). Este comportamiento estaría indicando que las medidas de gestión de COPs están siendo exitosa. Sin embargo, es esperable que en el futuro sigan detectándose estos químicos en los sedimentos por una combinación de resistencia a la degradación de los compuestos, sorción irreversible en el dominio condensado de la materia orgánica y la existencia de fuentes secundarias potenciales como basurales y suelos industriales, agrícolas y urbanos contaminados (ver introducción).

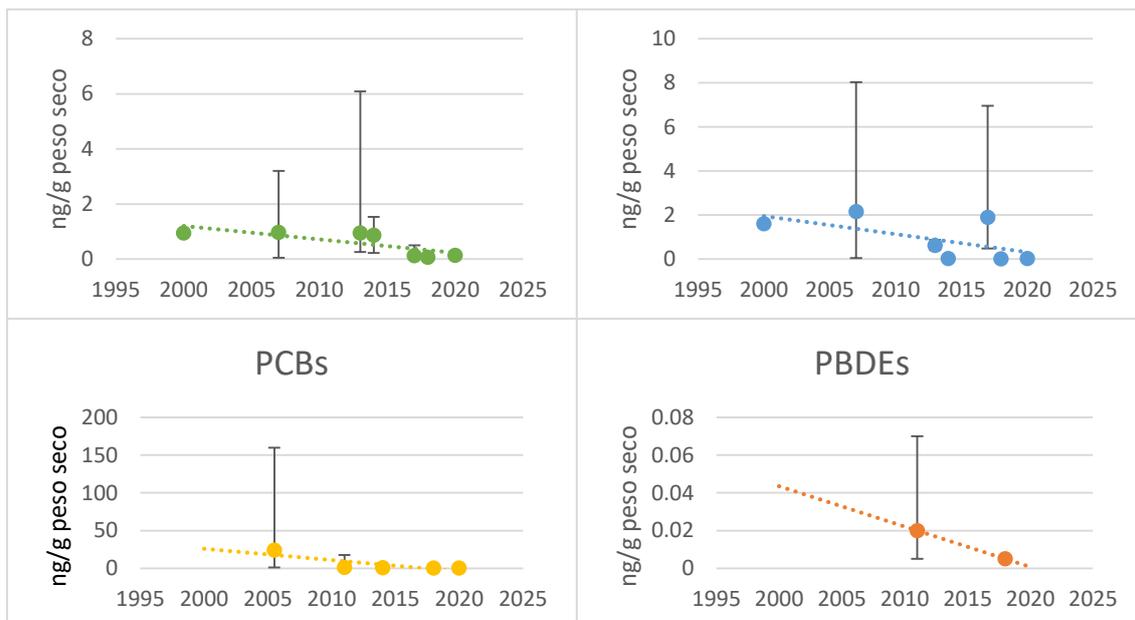


Figura 15. Evolución temporal de las concentraciones de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en sedimentos del estuario de Bahía Blanca a partir de la información en la **Tabla 4**.

3.2.2 Comparación con otras partes del mundo

En relación a los niveles de COPs hallados en otros estuarios y zonas costeras del mundo, los niveles hallados en los sedimentos del estuario de Bahía Blanca fueron relativamente bajos (**Figura 16** y **Tabla 5**). Las concentraciones medias se ubicaron siempre en el cuartil 1, es decir, fueron inferiores al 75% de los valores promedios hallados en otras partes del mundo. Mientras tanto, los niveles máximos de PCBs y HCHs, es decir 0,14 y 0,39 ng/g p.s. se ubicaron en el cuartil 2, es decir, fueron inferiores al 50% de las concentraciones globales, pero superiores al 25% (**Figura 16**).

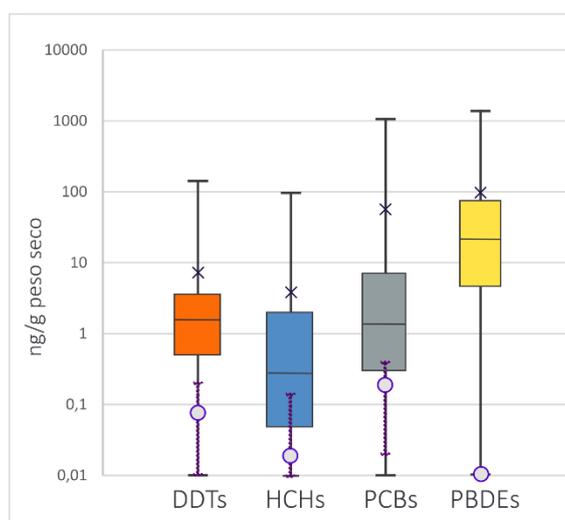


Figura 16. Concentraciones de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en sedimentos de zonas costeras del mundo. La bisagra central representa la mediana, las bisagras inferior y superior representan el primer (Q1) y el tercer cuartil (Q3), y los bigotes reflejan el valor mínimo y máximo. La "x" representa el valor promedio.

Los círculos representan la concentración promedio de cada grupo de compuestos en los sedimentos de Bahía Blanca y las barras de error violeta muestran el rango de concentraciones.

En relación a los ambientes costeros sudamericanos, las concentraciones fueron similares o inferiores al promedio regional. Las concentraciones de DDTs y HCHs fueron equivalentes a las halladas en las costas bonaerenses y patagónicas, en la Bahía de Babitonga (Brasil) y en la plataforma continental brasilera e inferiores a los de la Bahía de Paranaguá y Guajará (**Tabla 5**). Mientras que las concentraciones de PCBs fueron similares a las de los estuarios y bahías bonaerenses, patagónicas y brasileras, pero inferiores a las halladas en la plataforma continental del sur de Brasil. Por último, los PBDEs estuvieron por debajo del límite de detección en las muestras de esta tesis, un límite muy bajo en relación a los estándares globales, por lo que las concentraciones fueron muy bajas en relación a otras partes del mundo. Estos niveles serían similares a los hallados en la costa argentina y chilena (Commendatore et al., 2018; Pozo et al., 2015; Tombesi et al., 2017).

Tabla 5. Concentraciones medias y rango de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en sedimentos costeros de otras partes del mundo expresadas en ng/g peso seco.

Zona de estudio	DDTs		HCHs		PCBs		PBDEs		Referencias
	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	
Sudamérica									
Estuario de Bahía Blanca,	0,08	<0,01-0,21	0,02	<0,01-0,14	0,19	0,02-0,39	<0,01		Esta tesis
Argentina									
Laguna costera Mar Chiquita, Argentina	0,305*	0,3-0,31	0,02	0,01-0,03	0,2	0,17-0,23			Díaz-Jaramillo et al. 2018
Estuario del río Quequén, Argentina	0,28*	0,18-0,38	0,05	0,03-0,07	0,47	0,4-0,54			Díaz-Jaramillo et al. 2018
Bahía Samborombón, Argentina	0,55*	0,4-0,7	0,075	0,03-0,12	0,78	0,64-0,92			Díaz-Jaramillo et al. 2018
Bahía San Blas, Argentina	<LD*	<LD-0,11	0,06*	<LD-0,43	0,40*	0,02-0,88	0,08	<LD-0,65	Commendatore et al. 2018
Golfo San Jorge, Argentina	0,02*	<LD-0,90	0,14*	0,06-0,22	0,04*	0,01-1,57			Commendatore et al. 2015
Plataforma continental de Brasil	0,11*	0,08-0,83			2,33 (7)	0,41-5,09			Santos et al. 2020
Estuario Paranaguá, Brasil	0,92*	<LD-1,89	0,44*	0,24-12,99	0,1* (7)	<LD-5,92			Rizzi et al. 2017A
Bahía Babitonga, Brasil	0,28*	<0,1-115,03	<0,1*	<0,1-1,2	<0,09*	<0,09-6,42			Rizzi et al. 2017B
Bahía Guajará, Brasil	1,295*	1,22-1,37	2,135	0,22-4,05	0,16 (51)	<LD-0,33			Neves et al. 2018
Europa/ Mar Mediterráneo									
Bahía Edremit, Mar Egeo, Turquía			<0,8						Darilmaz et al, 2019
Estuario del río Tiber, Italia	-	0,28-3,86	0,49	0,07-1,71	27,69	3,73-54,92			Montuori et al. 2016
Delta del río Ródano, Francia	11,5*	8,95-29	1,15*	0,3-1,65	28* (7)	22-38			Salvadó 2013
Golfo de León	3,6*	0,17-16	0,34*	0,03-2	6,75* (7)	1,3-23			Salvadó 2013
Costas de Portugal	5,38	0,07-14,3	5,4	0,1-15,8					Carvalho et al. 2009
Asia									
Bahía Hangzhou, Zhejiang, China					1,13 (9)	N/A			Fraser et al., 2020
Zhangzhou, Fujian, China							11,1 (8)	6,1-15,5	Chai et al., 2019a
Estuario del río Jiulong, China	52 (8)	21-84			1,4 (22)	0,52-2,5			Zhang et al., 2019

Zhuhai, Shantou y Shenzhen, Guangdong, China					20,24 (19)	3,03-41,33				Zhao et al., 2012
Shantou, Guangdong, China					N/A (41)	0,04-0,63	N/A (14)	6,1-180		Ren et al., 2019
Shantou, Guangdong, China							39,1 (10)	19-68,5		Liu et al., 2017
Shenzhen, Guangdong, China							N/A (16)	46,4-119		Hu et al., 2020
Hong Kong							N/A (8)	0,5-112		Zhu et al., 2014c
Guangzhou, Guangdong, China.							61,2 (16)	17,5-216,1		Hu et al., 2019
Zhuhai, Guangdong, China.							20,3 (16)	6,97-53,1		Hu et al., 2019
Shenzhen, Guangdong, China.							72,2 (16)	46,4-119,4		Hu et al., 2019
Shenzhen, Guangdong, China.							N/A (8)	28,1-361,7		Zhou et al., 2019
Guangzhou, Guangdong, China.							14,1 (16)	1,25-36,3		Zhang et al., 2015a
Zhuhai, Guangdong, China.							24,1 (16)	7,37-70,2		Zhang et al., 2015a
Shenzhen, Guangdong, China.							143 (16)	82,3-206		Zhang et al., 2015a
Nansha, Guangdong, China	N/A (6)	5,61-7,50					135,6 (18)	N/A		Wu et al., 2015, 2017
Shenzhen, Guangdong, China							73,4 (8)	43,8-112,1		Chai et al., 2019a
Shenzhen, Guangdong, China							1404,5 (8)	N/A		Chai et al., 2019b
Qi'ao Island, Guangdong, China							36,5 (18)	N/A		Wu et al., 2016
Shenzhen, Guangdong, China							47,0 (8)	N/A		Chai et al., 2019b
Shenzhen, Guangdong, China							4,8 (7)	N/A		Chai et al., 2019b
Shenzhen, Guangdong, China							81,4 (8)	N/A		Chai et al., 2019b
Zhanjiang, Guangdong, China							5,6 (8)	4,1-7,9		Chai et al., 2019a
Dongzhaigang, Hainan, China							4,3 (8)	3,2-6,6		Chai et al., 2019a
Dongfang, Hainan, China							2,1 (8)	1,7-2,4		Chai et al., 2019a
Hainan Island, China	2,84 (6)	1,14-6,82			0,17 (29)	0,08-0,23	0,71 (10)	0,08-2,92		Qiu et al., 2019a,b
Fangchenggang, Guangxi, China							6,3 (8)	3,1-9,7		Chai et al., 2019a
Mumbai, India	0,53 (3)	N/A								Shete et al., 2009
Sundarban, Bahía de Bengala, India	1,93 (6)	<LD-2,8	ND	N/A	1,7 (182)	<LD-2,58				Zanardi-Lamardo et al., 2019
Fangchenggang, Guangxi, China							6,3 (8)	3,1-9,7		Chai et al., 2019a
Sundarban, Bahía de Bengala, India	1,93 (6)	<LD-2,8	ND	N/A	1,7 (182)	<LD-2,58				Zanardi-Lamardo et al., 2019
Rio Krishna, India	N/A (1)	1,02-3,02				N/A	1,94-5,21			Kalyani et al., 2016
Singapur	0,77 (3)	N/A	0,011	N/A	0,683 (25)	N/A	0,031 (5)			Zhang et al., 2015b
Costa de China	18,65	0,27-209,2	0,36	0,15-1,37						Lv et al. 2020
Estuario Yangtze, China	0,96	<LD-5,1	3,352	<LD-22,4	20,3 (9)	<LD-63				Adeleye et al. 2016
Estuario del río Zhang, China	0,66*	<LD-4,74	0,24	0,01-0,91						Chen et al. 2020
Bahía Hangzhou, China	1,45*	0,40-5,1	2,94	0,50-12,9						Adeleye et al. 2016
Bahía Guanghai, China	0,15*	0,042-0,219	0,18	0,09-0,275						Haijun et al. 2019
Estuario Hooghly, India	1,82	0,09-13,31	0,20	0,095-0,56	0,92	0,28-7,72				Mitra et al. 2019
Estuario Cochi, India	19,97	<LD-195,7	1,55	<LD-18,46						Akhil y Sujatha 2014
Estuarios de Vientam	3,9	0,44-26,7	3,00	0,49-22,6	349,5 (6)	9,72-3730	94,2	11,7-311		Tham et al. 2019
Estuario Cua Dai, Vietnam	3,12	1,14-8,12	2,64	0,49-8,64	121,47 (7)	24,71-329,65				Nguyen et al. 2019
África										
Estuario del río Congo, RD Congo	0,57*	0,15-4,37	<0,05*	-	1084,27* (7)	463,92-4687,46	<0,1*			Suami et al. 2020
Estuario del río Nilo, Egipto	3,10a	<LD-3,91	3,61	2,87-4,65	1,45 (20)	0,98-2,03				Abbassy 2018

Humedal iSimangaliso, Sudáfrica	138,14	35,85-259,9	95,80	27,4-282,9			Buah-Kwofie y Humphries 2017
Isla Unguja, Tanzania	4,87	1,2-12,86	4,65	<LD-14,6			Mwevura et al. 2020
América del Norte y Central y Océano Ártico							
Bahía San Francisco, Estados Unidos	4,05	<LD-30,21	0,03	<LD-0,075			SFEI 2014
Bahía Jobos, Puerto Rico	0,14	0,02-0,52	0,10	<LD-0,435	1,43* (7)	0,27-22,2	Huber 2018
Kongsfjorden, Svalbard, Noruega			0,03				Ma et al, 2015
Mar de Bering	0,49		0,34	0,19–0,56			Jin et al. 2017

(n): número de compuestos que componen la sumatoria

*: mediana

<LD: menor al límite de detección

N/A: "No Aplica" o valores no informados.

3.2.3 Calidad ambiental y riesgo ecológico asociado a los COPs

A fin de evaluar los riesgos ecológicos asociados a la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes en el estuario de Bahía Blanca, se utilizaron guías internacionales de calidad de sedimentos (SQG). Los SQG se basan en una recopilación de datos sobre análisis químicos de los contaminantes y sus efectos sobre los organismos acuáticos y el medio ambiente, y se utilizan con frecuencia para realizar una evaluación inicial de la toxicidad de los sedimentos en ausencia de datos de efectos biológicos directos (Batley, 1997). En esta tesis, utilizamos tres conjuntos de guías de calidad de sedimentos (SQG): la publicada por Long et al. (1995), las guías de calidad ambiental de Canadá (CEQG; CCME, 2002) y el sistema de clasificación de calidad ambiental noruego (NEQCs; Bakke et al., 2010). Los dos primeros SQGs delinean tres rangos de concentración de ecotoxicidad para un contaminante definidos por los siguientes límites: "efectos de bajo rango" (ERL) y "efectos de mediano rango" (ERM), en el caso de Long et al. (1995), y "pautas canadienses provisionales de calidad de sedimentos" (ISQG) y "niveles de efectos probables" (PEL), en el caso del CEQG (CCME, 2002). Los valores menores ERL/ISQG indican que los efectos biológicos serían raros; entre los valores ERL/ISQG y ERM/PEL podrían presentarse efectos biológicos ocasionales, y mayores que ERM/PEL indican que los efectos biológicos podrían ser frecuentes. Mientras tanto, el NEQCs establece 4 categorías de acuerdo al efecto que producirían las distintas concentraciones sedimentarias de COPs y el tiempo de exposición a las mismas: Sin efectos tóxicos (Clase I); Efectos tóxicos después de la exposición crónica (Clase II); Efectos tóxicos después de una exposición a corto plazo (Clase III); y Efectos tóxicos agudos severos (Clase IV).

Los niveles medios y máximos de DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs en sedimentos del estuario de Bahía Blanca se ubicaron en las categorías más bajas de cada sistema de clasificación, es decir, el ERL

de Long et al. (1995), ISQG de CEQG y Clase I de NEQCs (**Tabla 6**). En consecuencia, los efectos tóxicos en la biota asociados a estos compuestos serían raros o inexistentes.

Tabla 6. Evaluación del riesgo ecológico asociado a las concentraciones promedio, medianas y máximas de COPs en los sedimentos del estuario de Bahía Blanca. Los sistemas de clasificación utilizados fueron la publicada por Long et al., (1995), la guía de calidad ambiental de Canadá (CEQG) y la noruega (NEQCs).

	Long et al., 1995		CEQG		NEQCS				Concentraciones ng/g p.s.		
	ERL	ERM	ISQG	PEL	I	II	III	IV	Promedio	mediana	Máximo
DDTs	1.58	46.1	3.89	4.77	<20	20-490	490-4900	>4900	0,08	0,08	0,21
<i>p,p'</i> -DDD			1,22	7,81					0,05	0,06	0,10
<i>p,p'</i> -DDE	2.2	27	207	374					0,03	0,03	0,11
<i>p,p'</i> -DDT	1	7	1.19	4.77					0,01	<0,01	0,11
γ -HCH			0.32	0.99	<1,1	1,1-2,2	2,2-11	>11	0,02	<0,01	0,14
PCBs	22.7	180	21,6	188,8	<17	17-190	190-1900	>1900	0,19	0,17	0,40
PBDEs					<62	62-7800	7800-16000	>16000	<0,01	<0,01	<0,01

3.2.4 Distribución espacial de los COPs en los sedimentos

En relación a la distribución espacial de los COPs en los sedimentos del estuario, en general hubo poca variación en las concentraciones de todas las muestras, siendo las diferencias entre sitios estadísticamente no significativas ($p > 0,05$). Sin embargo, al comparar las medianas se pudo observar que los PCBs se hallaron en mayores concentraciones en sedimentos cercanos a la zona portuaria e industrial, fueron intermedias cerca de la descarga del canal Maldonado y el basural clandestino “la quema” y fueron más bajas en el puerto cuadreros, es decir, cerca de la cabecera del estuario y lejos de las zonas más impactadas por las actividades urbano-industriales (**Figura 17**). Mientras tanto, los DDTs se hallaron en mayores concentraciones en sedimentos del puerto cuadreros (**Figura 17**), cercano a la desembocadura del río Sauce Chico, el principal afluente del estuario de Bahía Blanca que descarga el agua de una gran cuenca hidrográfica con importante explotación agrícola-ganadera. Los HCHs y PBDEs mostraron medianas menores al límite de detección, por lo que la comparación entre sitios no pudo realizarse.

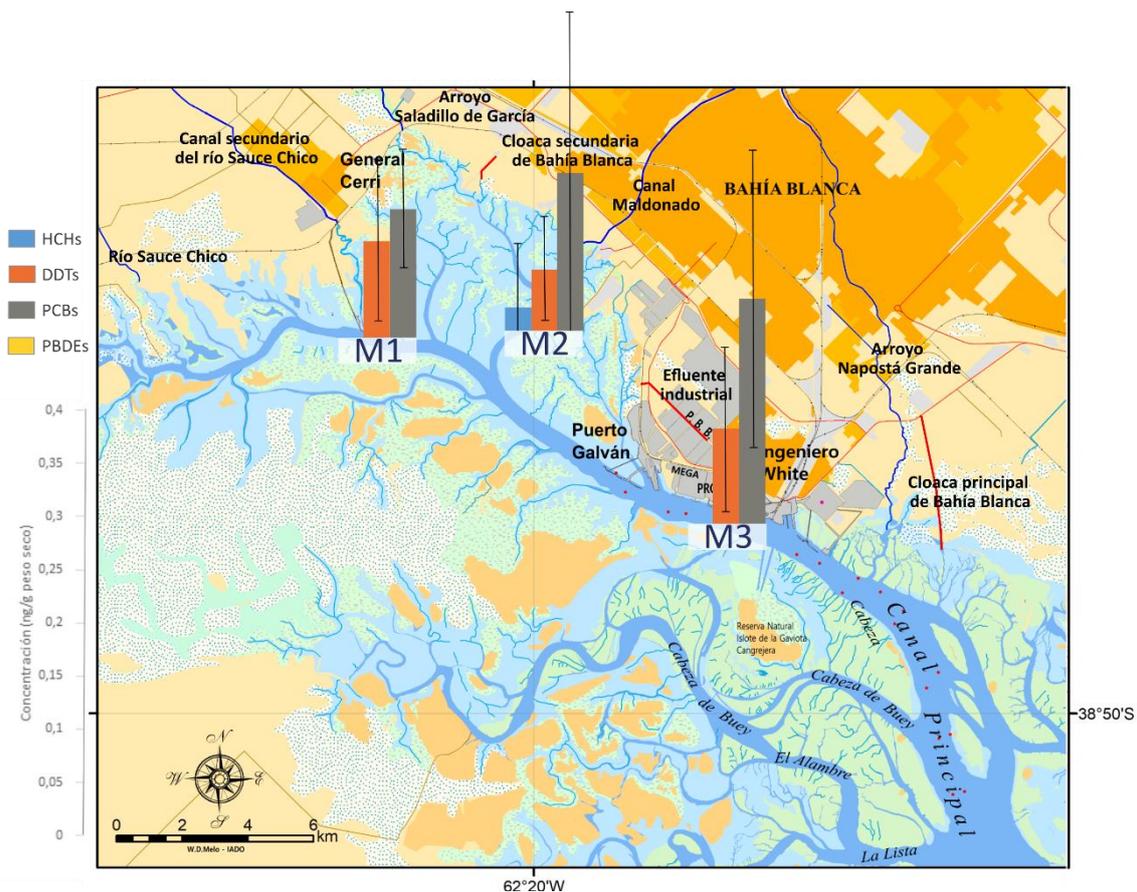


Figura 17. Distribución espacial de las concentraciones medianas y desvío estándar de HCHs, DDTs, PCBs y PBDEs en sedimentos del estuario de Bahía Blanca en los tres sitios de muestreo (M1, M2 y M3)

En relación a la composición de los grupos de compuestos, se puede mencionar que el DDT, como compuesto parental, fue detectado únicamente en el sitio 1, cerca de la desembocadura del río Sauce Chico. Su presencia podría sugerir un uso e ingreso reciente al sistema. Sin embargo, de acuerdo a la literatura científica, cuando la relación de las concentraciones DDT/metabolitos (DDE y DDD) es menor a 1, como en este estudio (**Figura 18**) significa que las concentraciones halladas provienen principalmente del uso pretérito de este pesticida y los ingresos actuales serían despreciables. Además, otro ratio utilizado para evaluar la evolución temporal y comportamiento ambiental de los DDTs es la relación entre los dos metabolitos principales, p,p'-DDE y p,p'-DDD, que sugiere que las vías de degradación principales se producirían en condiciones aeróbicas cuando la relación DDE/DDD es mayor a 1 y en condiciones anaeróbicas cuando es menor a 1. Según los resultados de esta tesis, en los 3 sitios predominaría la degradación aeróbica (**Figura 18**). Esta información coincide con lo hallado por otros estudios en la zona costera del estuario de Bahía Blanca y es esperable por tratarse de un ambiente intermareal que alterna condiciones aeróbicas con condiciones anaeróbicas (Oliva et al., 2022).

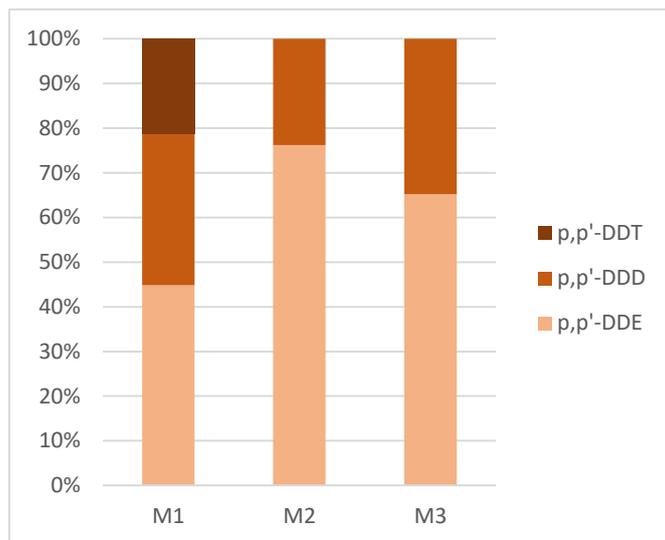


Figura 18. Abundancia relativa de p,p'-DDT, p,p'-DDE y p,p'-DDD en la sumatoria de DDTs en sedimentos del estuario de Bahía Blanca de acuerdo a los sitios de muestreo (M1, M2 y M3)

Mientras tanto, la composición de los PCBs varió según el sitio de muestreo, mostrando mayores abundancias relativas de los PCBs más clorados en la zona industrial-urbana (sitio M3) y el basural clandestino “la quema” (sitio M2; **Figura 19**). Este patrón coincide con lo observado por otros investigadores en sedimentos de otras partes del mundo (DeBruyn et al., 2009; Zhao et al., 2010) y es esperable considerando las características fisicoquímicas de los distintos congéneres explicadas en la introducción de esta tesis. Los PCBs más halogenados tienen K_{ow} más altos, por lo que se suelen adsorber en las partículas y son casi insolubles en agua. En consecuencia, una vez que se adsorben en las partículas difícilmente se desorban y el transporte dentro del estuario estará condicionado por la dinámica de partículas. Las partículas más gruesas suelen precipitar cerca de las descargas al estuario, mientras que las partículas muy finas y coloides pueden transportarse largas distancias desde la fuente, incluso pueden ser exportadas hacia el Océano Atlántico. Considerando que la granulometría de los sedimentos fue muy parecida entre los tres sitios, podemos asumir que todos los sitios estarían bajo las mismas condiciones respecto a la dinámica de partículas. En consecuencia, una mayor concentración de PCBs cerca de las zonas industriales y urbanas (**Figura 17**) y, a su vez, una mayor abundancia relativa de congéneres altamente halogenados (**Figura 19**), indicarían que estas zonas constituyen una de las fuentes más importantes de estos químicos al estuario de Bahía Blanca.

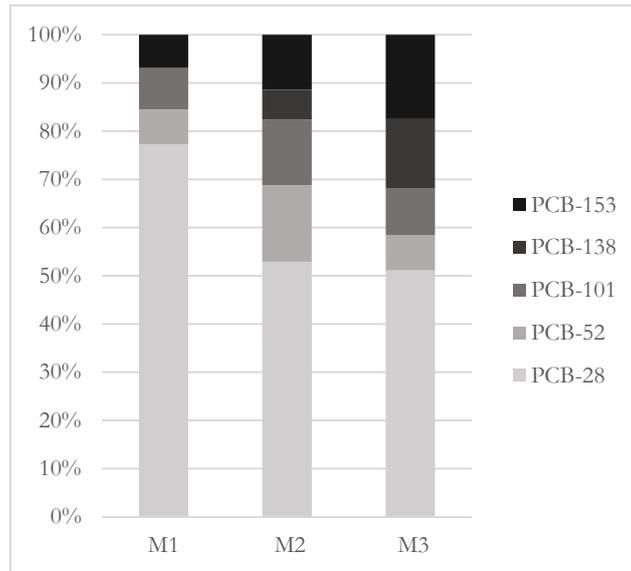


Figura 19. Abundancia relativa de PCB-153, -138, -101, -52 y -28 en la sumatoria de PCBs en sedimentos del estuario de Bahía Blanca de acuerdo a los sitios de muestreo (M1, M2 y M3)

3.3 Contaminantes orgánicos persistentes en material particulado suspendido en el agua del estuario

Las concentraciones de material particulado suspendido variaron entre 0.04 y 0.25 g/L. Los niveles de MPS variaron relativamente poco en el sitio 3, sobre el canal principal, mientras que fueron muy variables en el sitio 1 y 2. Las concentraciones fueron mayores en verano en todos los sitios y el sitio 2 fue el que mostró mayores concentraciones promedio.

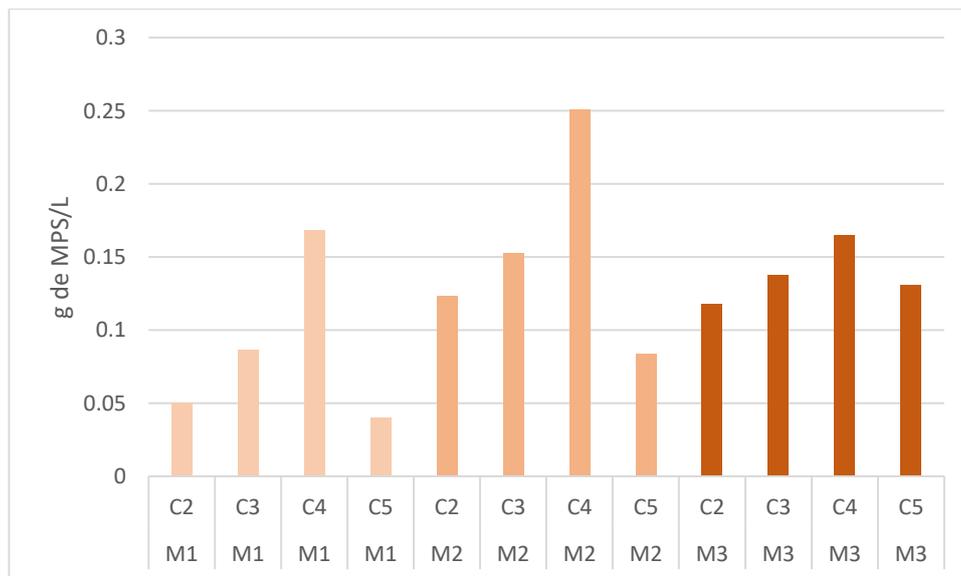


Figura 20. Concentración del material particulado suspendido en el agua del estuario de Bahía Blanca en distintas estaciones del año (C2: invierno 2017; C3: primavera 2017; C4: verano 2018; C5: Otoño 2018) y sitios de muestreo (M1, M2 y M3).

En relación a los contaminantes orgánicos persistentes, los únicos compuestos detectados en el material particulado suspendido fueron el lindano y el PCB 28. El primero es el compuesto más hidrosoluble de todos los COPs analizados con una solubilidad en agua de 7,3 mg/L y un Log K_{ow} de 3,7. Mientras tanto, el PCB-28 es el más hidrosoluble de los PCBs analizados, la serie de compuestos más abundante en mejillones y sedimentos en la zona de estudio.

El lindano (γ -HCH) se registró en el sitio 2 en primavera y en el sitio 3 en verano con concentraciones de 0,77 y 0,84 ng/L (5,03 y 5,09 ng/g MPS), respectivamente, y el resto de las muestras mostraron concentraciones menores a 0.6 ng/L y 3.5 ng/g de MPS. El PCB 28 se detectó en todas las muestras con concentraciones que variaron entre 0,08 y 1,10 ng/L (MPS) y 0,89 y 9,48 ng/g de MPS, siendo la concentración promedio 0,55 ng/L (SD: 0.32) y 4,78 ng/g MPS (SD: 2.61) (**Figura 21**).

En la **Figura 21** se observa que los resultados fueron muy variables, propios de una matriz como el agua. Además, se puede ver que el γ -HCH se detectó únicamente cuando las concentraciones de los PCB 28 fueron las más altas (>1 ng/L). También se puede ver que en el sitio 1, la diferencia entre las concentraciones en el MPS expresadas en peso seco vs litros de agua filtrados fue muy amplia a lo largo del año, debido, principalmente a la gran variación estacional de la carga de sólidos suspendidos en este sitio (**Figura 20**), en cambio en el sitio 2 y, especialmente, en el sitio 3 las concentraciones expresadas en ambos sentidos fue similar a lo largo del año. En ambos sitios, las concentraciones (ng/g MPS y ng/L de agua filtrada) de PCB-28 ascendieron de invierno a verano y disminuyeron de verano a invierno (**Figura 21**). Este fenómeno podría estar asociado a diversos procesos que deben estudiarse en profundidad, como la resuspensión, la bioturbación (dada principalmente en primavera y verano por acción de cangrejos), la turbulencia y los cambios en la salinidad y la temperatura que afectan especialmente la solubilidad en agua y la partición entre las distintas fases involucradas como el agua y el material particulado suspendido (Ciffroy, 2018).

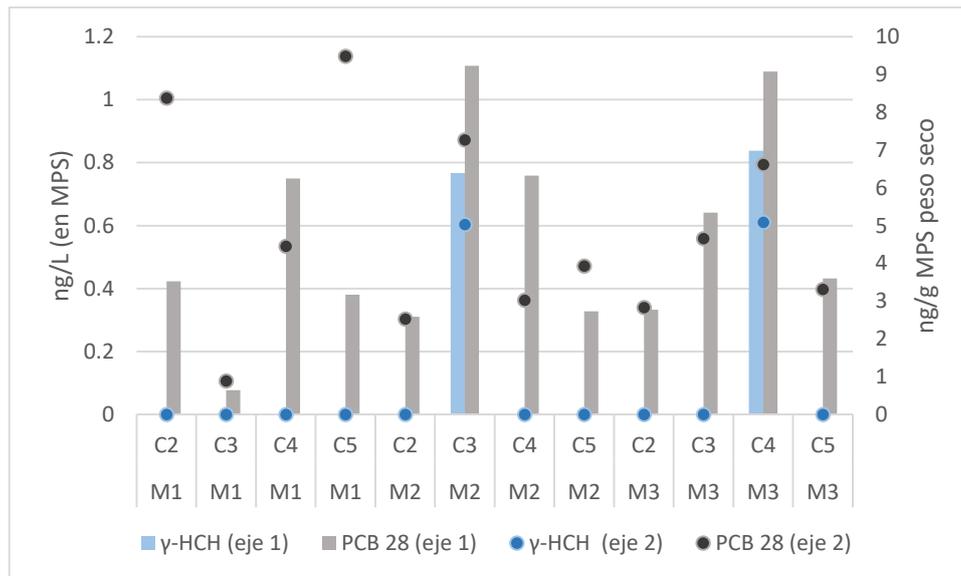


Figura 21. Concentración de γ -HCH y PCB-28 en material particulado suspendido expresado en ng/Litro de agua filtrada (eje 1) y ng/g de MPS peso seco (eje 2) en el agua del estuario de Bahía Blanca en distintas estaciones del año (C2: invierno 2017; C3: primavera 2017; C4: verano 2018; C5: Otoño 2018) y sitios de muestreo (M1, M2 y M3).

La predominancia del γ -HCH entre los HCHs adsorbidos en el MPS también fue observada por Galvao et al. (2014) en un estudio realizado en la Bahía de Guanabara, Bahía Ilha Grande y Bahía Sepetiba, Río de Janeiro, Brasil. En dicho estudio, las concentraciones del γ -HCH variaron entre 0,76 y 1,38 ng/g MPS, es decir, inferiores a el límite de detección de este estudio (3,5 ng/g MPS) y a las concentraciones de las muestras donde fue detectado (5,03 y 5,92 ng/g MPS).

Entre los PCBs, el PCB-28 fue el más abundante en la Bahía Sepetiba y la Bahía Ilha Grande, las dos bahías menos impactadas del estudio. Mientras tanto, la Bahía de Guanabara, la más impactada, mostró niveles similares en todos los compuestos. En ese estudio, las concentraciones del PCB-28 variaron entre 0,22 y 3,69 ng/g MPS mientras que en Bahía Blanca variaron entre 0,8 y 9,4 ng/g MPS y en promedio las concentraciones en Bahía Blanca fueron el doble que los informados para MPS de las costas de Río de Janeiro, Brasil.

Los DDTs no fueron detectados en ninguna muestra del estuario de Bahía Blanca (<1,4 ng/g MPS), mientras que los niveles hallados en Brasil variaron entre 0,82 y 73,6 ng/g MPS, es decir que los niveles de DDTs en Bahía Blanca serían menores a los de la costa de Río de Janeiro, Brasil.

Otro lugar donde se analizó la presencia de contaminantes orgánicos persistentes, particularmente HCHs y DDTs, en el material particulado suspendido fue el estuario de Yangtzé (Liu et al., 2008) y la bahía de Xiangshan (Li et al., 2012), ambos en China. En ninguno de los dos estudios el γ -HCH fue el congénere más abundante de los HCHs, excepto en algunas muestras y tanto los HCHs como los DDTs fueron hallados en mayores concentraciones que las de este

estudio y el de las costas de Río de Janeiro (Galvao et al., 2014). Lo que muestra una marcada diferencia en el uso histórico y actual de estos plaguicidas entre Sudamérica y China.

3.4 Relación entre mejillones, sedimento y agua (MPS)

Las concentraciones en base peso seco de todos los compuestos se compararon entre las distintas matrices. En la **Figura 22** y **Figura 23** se presenta la comparación de la sumatoria de PCBs y DDTs y su composición en sedimento y mejillones en cada sitio de muestreo y estación del año. No se graficó la comparación de las concentraciones de PBDEs y HCHs entre las matrices ya que no se encontraron cantidades detectables en el sedimento y los mejillones respectivamente. El análisis de las correlaciones de Spearman entre las concentraciones de los 21 analitos y las sumatorias de cada grupo de compuestos indicó que no hubo correlación entre las concentraciones en sedimento, mejillones y agua para ningún compuesto (Spearman $p > 0,05$).

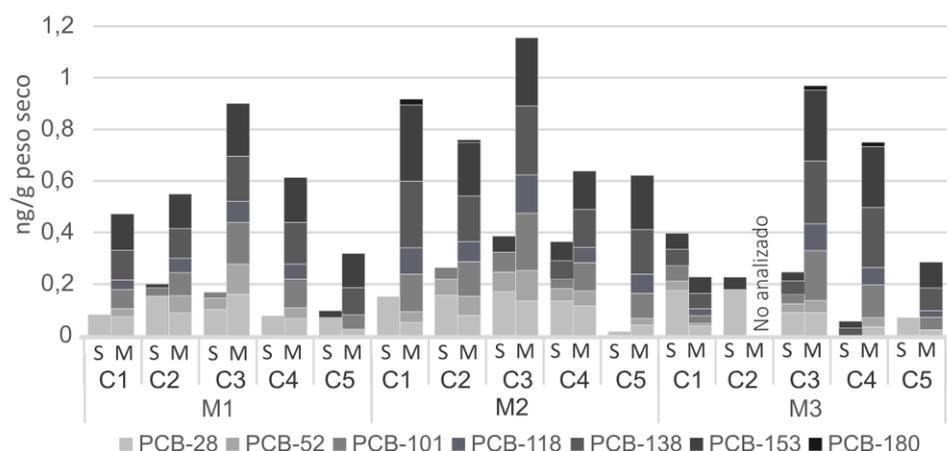


Figura 22. Concentración (ng/g peso seco) de la sumatoria de PCBs y abundancia relativa de PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 y -182 en sedimentos (S) y mejillones (M) del estuario de Bahía Blanca según el sitio de muestreo (M1, M2 y M3) y la estación del año (C1: Otoño 2017; C2: Invierno 2017; C3: Primavera 2017; C4: Verano 2018; C5: Otoño 2018)

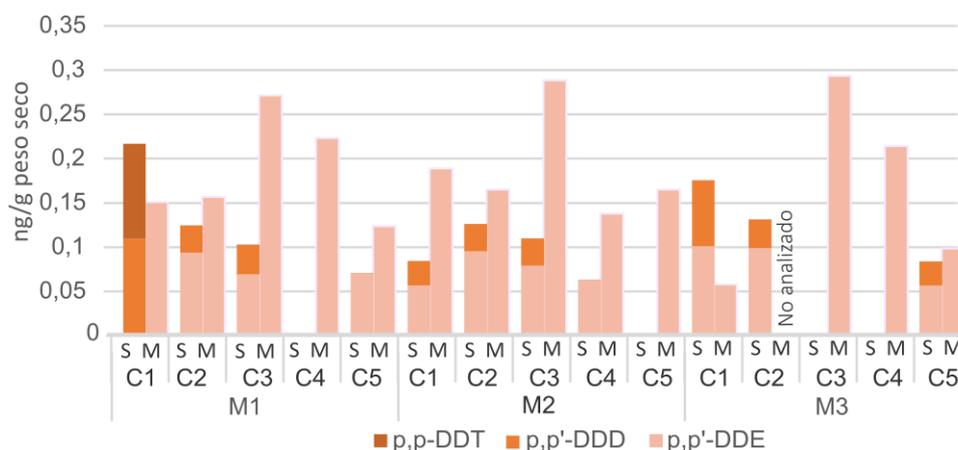


Figura 23. Concentración (ng/g peso seco) de la sumatoria de DDTs y abundancia relativa de p,p'-DDT, p,p'-DDD y p,p'-DDE en sedimentos (S) y mejillones (M) del estuario de Bahía Blanca según el sitio de muestreo (M1, M2 y M3) y la estación del año (C1: Otoño 2017; C2: Invierno 2017; C3: Primavera 2017; C4: Verano 2018; C5: Otoño 2018)

Para analizar la transferencia de contaminantes orgánicos persistentes desde el ambiente hacia la biota y la cadena trófica, es decir el proceso de bioacumulación, se utilizó un parámetro frecuentemente utilizado en la literatura científica, el factor de acumulación biota-sedimento (BSAF por sus siglas en inglés). Este parámetro, se calcula utilizando la siguiente ecuación (Iannuzzi, 2011):

$$BSAF = \frac{\text{Concentración en biota (base lípido)}}{\text{Concentración en sedimento (base Carbono Orgánico)}}$$

El contenido de carbono orgánico en el sedimento se estimó a partir del contenido de materia orgánica considerando que el CO representa aproximadamente el 56% de la misma (Mackay et al, 2006). Mientras que el contenido de lípidos se obtuvo utilizando un método QUECHERS (ver **Capítulo 2**). En el caso de concentraciones debajo del límite de detección se consideró el valor del límite de detección para el cálculo de BSAF.

Se observó que los DDTs totales fueron, en general, más abundantes en mejillones que en sedimentos (**Figura 23**). Sin embargo, el DDT solo se detectó en una muestra de sedimentos, por lo que es inapropiado comparar ambas matrices con tan baja frecuencia de detección. En cambio, el DDD y DDE fueron frecuentemente detectados al menos en alguna de las dos matrices.

El DDE se detectó en casi todas las muestras de sedimentos y mejillones. En este caso, la mediana de los BSAF fue 15,2 (promedio 14,4) y variaron entre 5,6 y 21,6. Los BSAF mayores a 1 (de acuerdo a la ecuación 1 y 2) indicaron que los DDE se bioacumulan en los mejillones del estuario de Bahía Blanca, es decir, que los organismos están absorbiendo DDE del ambiente y lo eliminan a una tasa menor a la que lo acumulan.

El DDD, en cambio, se detectó en los sedimentos con una frecuencia del 60% y no se detectó en los mejillones. Las concentraciones menores al límite de detección en los mejillones podrían deberse a que estos animales habitan en la columna de agua, una zona altamente oxigenada. Como se ha dicho en la introducción, este compuesto se forma a partir de la degradación del DDT en condiciones anaeróbicas, las cuales se dan principalmente en los sedimentos por lo que es esperable que, por su elevado K_{ow} , quedando adsorbidos allí irreversiblemente o hasta su metabolización completa. En otro estudio de nuestro grupo de investigación sobre plaguicidas organoclorados en peces, se observó un patrón similar: la relación DDE/DDD fue mayor a 1 en peces y menor a 1 en sedimentos, y se sugirió que se debería a las razones anteriormente expuestas (Oliva et al., 2022). De todas formas, este proceso debe estudiarse en profundidad en el futuro.

Los PCBs también fueron, en general, más abundantes en mejillones que en sedimento. La de los BSAF de los PCBs fue 3,12 (promedio 3,6) y variaron entre 0,6 y 8,4. Sin embargo, los BSAF fueron diferentes según el compuesto. Estos se ordenan de mayor a menor de la siguiente forma según su mediana expresada entre paréntesis: PCB-28 (2,4), PCB-52 (8,05), PCB-101 (21,56), PCB-118 (29,7), PCB-153 (33,16), PCB-138 (47,9). El PCB 180 no se analizó porque la frecuencia de detección en ambas matrices fue muy baja. Los BSAF promedios se correlacionaron positivamente con el K_{ow} de los distintos congéneres de PCBs (Spearman 1,0; $p < 0,05$), es decir, los compuestos más liposolubles e hidrofóbicos tuvieron mayor afinidad por los mejillones que por el sedimento. Este patrón coincidió con lo observado previamente por otros autores (Burreau et al., 2004; DeBruyn et al., 2009; Gustafsson et al., 1999; Pitt et al., 2016). DeBruyn et al. (2009) observaron que el Log BSAF de PCBs y PBDEs exhibió una relación parabólica respecto al Log K_{ow} (**Figura 24**). Los compuestos con un Log K_{ow} menor a 5.5 mostraron BSAF de entre 1 y 3, mientras que los compuestos con un Log K_{ow} mayor mostraron BSAF mayores a medida que ese parámetro aumentaba. Sin embargo, el máximo BSAF fue alcanzado por los compuestos con un Log K_{ow} de ≈ 7 , a partir del cual el BSAF comenzaba a descender hasta valores de 1 o menos en compuestos extremadamente hidrofóbicos como el BDE 209, con Log K_{ow} de ≈ 10 (**Figura 24**).

La relación entre el Log K_{ow} y el Log BSAF medianos de PCBs y DDE obtenidos en esta tesis coincide notablemente con los resultados publicados por DeBruyn et al. (2009), lo cual puede apreciarse en la **Figura 24**. Los BSAF menores en compuestos menos halogenados se explicarían por la capacidad de los organismos de eliminarlos (degradándolos o eliminándolos mediante orina o gametogénesis), mientras que los BSAF bajos de compuestos altamente halogenados se explicarían por la baja solubilidad en agua y movilidad hacia la columna de agua, además de su

fuerte asociación a la materia orgánica del sedimento (DeBruyn et al., 2009). En el pico de la parábola se encuentran compuestos moderadamente halogenados, es decir recalcitrantes pero moderadamente disponibles para la biota.

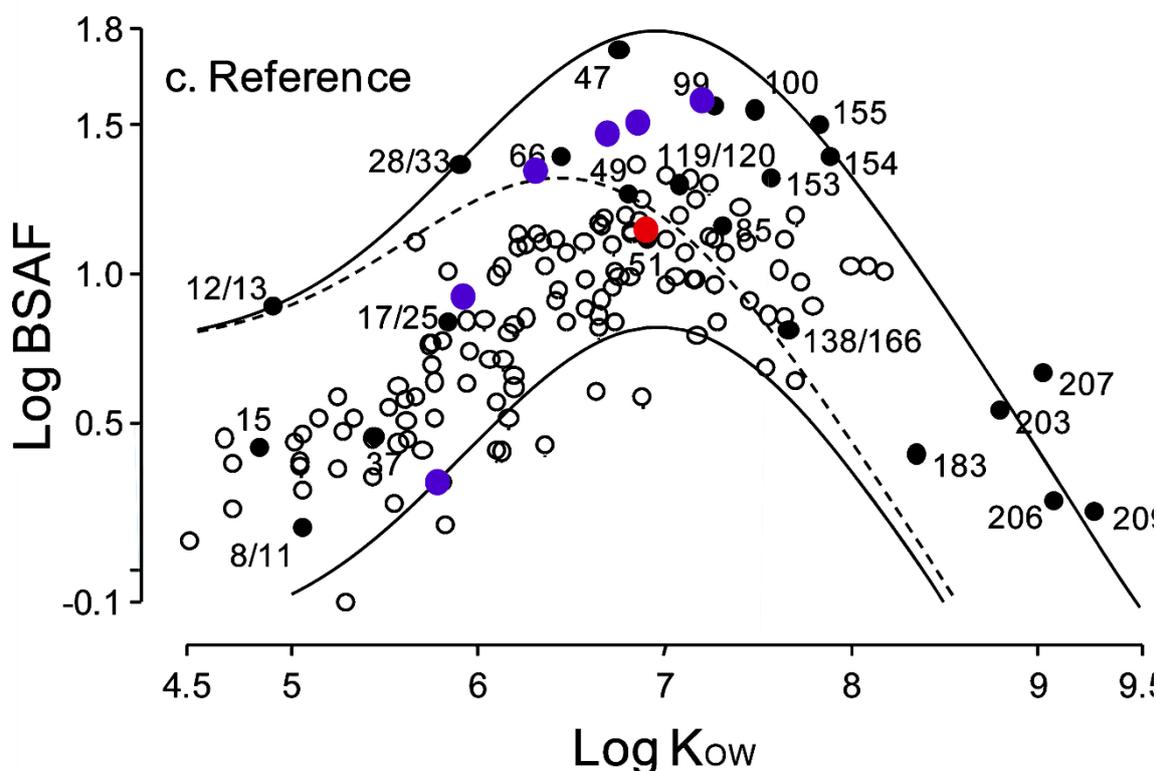


Figura 24. Adaptado de DeBruyn et al., 2009. El círculo rojo y los círculos azules representan al valor mediano de Log BSAF de DDE y PCBs de esta tesis en función del Log KOW, respectivamente. Mientras que los círculos negros y blancos representan los Log BSAF de PBDEs y PCBs en función del Log KOW de un sitio alejado 5,5 km de la descarga de agua cloacal analizada por DeBruyn et al., 2009.

Los PBDEs fueron detectados en el 92% de las muestras de mejillones, pero no se detectó en ninguna muestra de sedimento y agua, por lo que fue difícil analizar la relación entre las tres matrices. En relación al BSAF, únicamente es posible afirmar que los BSAF del BDE-47 y BDE-100 (los únicos congéneres detectados) fueron mayores a 1, indicando que los PBDEs se estarían bioacumulando en los mejillones. Estos resultados coinciden con todos los estudios revisados sobre PBDEs en mejillones, donde los BSAFs también son superiores a 1, excepto los BDE con K_{ow} superiores a 10 como el BDE-209, no analizado en este trabajo (DeBruyn et al., 2009).

Por último, al igual que para algunos congéneres de PCBs y el DDT, los BSAFs de los HCHs no se pudieron determinar porque la frecuencia de detección fue muy baja. Tan solo es posible destacar que en el sitio 2 y 3 durante el invierno de 2017, el BSAF del lindano (γ -HCH) fue inferior a 1 debido a que se detectó en el sedimento pero no en los mejillones. Valores de BSAF menores a 1 para el lindano son esperables debido a su $\text{Log } K_{ow}$ (3,7) si se tiene en cuenta el análisis de DeBruyn et al., (2009) y la **Figura 24**.

3.5. Conclusiones

Como se ha visto, a lo largo de este capítulo se han analizado diferentes aspectos relacionados con la contaminación por contaminantes orgánicos persistentes en el estuario de Bahía Blanca, incluyendo la variación espacial, estacional y temporal, el comportamiento y destino ambiental y el riesgo ecológico y sanitario.

Sin embargo, el aspecto más relevante desde el punto de vista de la salud pública y ambiental, que es, en definitiva, lo que le confiere importancia al estudio de estos químicos en el ambiente, es que se han detectado compuestos químicos altamente tóxicos, bioacumulativos y persistentes en diferentes compartimentos ambientales del estuario, incluyendo, organismos que podrían ser consumidos por el ser humano y otras animales.

Se detectaron compuestos organoclorados prohibidos hace más de 30 años, como los plaguicidas organoclorados DDT, lindano y HCH técnico y los bifenilos policlorados, los famosos químicos presentes en los transformadores eléctricos. También, se detectaron químicos similares pero de uso más reciente y utilizados con otro fin, principalmente, como retardantes de llama en plásticos, los PBDEs.

Los PCBs fueron detectados en todas las matrices ambientales analizadas, incluyendo agua (material particulado suspendido), sedimentos y mejillones. Los DDTs se detectaron en mejillones y sedimentos, pero no en agua y los PBDEs solo se detectaron en los mejillones. Mientras tanto, el lindano se detectó en agua y sedimentos, pero no en mejillones.

A pesar de su alta frecuencia de detección, afortunadamente, las concentraciones de PCBs, HCHs y DDTs han tendido a disminuir a lo largo de los últimos 20 años, mostrando una progresiva eliminación del estuario de Bahía Blanca. Los niveles detectados de todos los COPs analizados en todas las matrices fueron muy bajos en relación a los niveles guías sobre calidad ambiental y riesgo ecotoxicológico y fueron bajos en relación a otras zonas costeras del hemisferio norte, pero similares a las del resto de Sudamérica. Además, el riesgo asociado al consumo de mejillones del estuario de Bahía Blanca debido a los contaminantes orgánicos persistentes sería insignificante.

En relación al comportamiento y destino ambiental de los COPs ha sido notable la ocurrencia de procesos largamente documentados en la literatura científica internacional, otorgándole robustez a esta tesis y permitiendo comprender que en el estuario de Bahía Blanca y su biota asociada ocurren fenómenos similares a los de zonas intensamente estudiadas, principalmente ubicadas en el hemisferio norte y países desarrollados.

Uno de los procesos más destacados fue la bioacumulación de los COPs, el cual se analizó comparando las cargas de COPs en mejillones y en el ambiente (sedimento) utilizando el “Factor de acumulación biota-sedimento” (BSAF por sus siglas en inglés). A partir de este, se ha podido observar que los mejillones incorporaron una gran cantidad de COPs a una tasa mayor a la de su eliminación. Sin embargo, la bioacumulación varió considerablemente según las propiedades físico-químicas de cada compuesto, especialmente debido a su K_{ow} , siendo los compuestos con $\log K_{ow}$ cercano a 7 más bioacumulativos, disminuyendo hacia los extremos ($\log K_{ow}$ 4 y 10).

Otro fenómeno destacable fue la potencial influencia del ciclo reproductivo de los mejillones sobre la variación estacional de las concentraciones de COPs. Es probable que los mejillones hayan acumulado COPs durante la gametogénesis y los hayan liberado al ambiente durante el desove, disminuyendo las concentraciones de COPs en su cuerpo, especialmente los menos halogenados. Sin embargo, otros procesos como el efecto dilución por crecimiento/tamaño podrían estar involucrados en la variación estacional de las concentraciones de COPs.

En cuanto a la variación espacial en los niveles de COPs, se pudo observar que los tres sitios fueron muy parecidos tanto en concentraciones como abundancia relativa de los congéneres que componen cada serie de compuestos analizados. Las mayores diferencias estuvieron relacionadas con los PCBs en mejillones y sedimentos. Se observó que tanto las concentraciones de PCB totales como la abundancia relativa de los congéneres indicaron que el sitio más limpio fue el puerto Cuatrerros, en las inmediaciones de General Cerri (M1), y los más impactados fueron el ubicado en el puerto de Bahía Blanca (M3) y el cercano al basural clandestino “La Quema” y desembocadura del canal Maldonado (M2). Mientras tanto, los DDTs se observaron en mayor concentración promedio en el Puerto Cuatrerros (M1) y fue el único sitio donde se detectó la presencia del DDT parental. Este sitio está ubicado cerca de la desembocadura del principal afluente del Estuario de Bahía Blanca, el río Sauce Chico, que cuenta con una cuenca con intensa actividad agrícola-ganadera.

Como consecuencia de estos hallazgos, resultó importante rastrear las fuentes de contaminación por COPs del estuario de Bahía Blanca. Así, en el siguiente capítulo analizamos la presencia de COPs y sus procesos asociados en los afluentes más importantes del estuario: el río Sauce Chico, el arroyo Napostá Grande y el canal Maldonado.

CAPÍTULO 4. CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN RÍO SAUCE CHICO Y ARROYO NAPOSTÁ GRANDE

El río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande son los principales afluentes del estuario de Bahía Blanca en término de caudal. Estos cursos de agua nacen en las sierras de Ventania y atraviesan una zona altamente intervenida con diferentes usos del suelo. Entre estos se destacan zonas agrícolas, frutihortícolas y ganaderas (exclusivas o mixtas), áreas industriales que incluyen empresas de producción y manejo de combustibles y productos químicos y petroquímicos y áreas urbanas que incluyen zonas recreativas, educativas, residenciales y otras más específicas como basurales y plantas de tratamiento de aguas servidas, entre otras. Entonces, existen en sus cuencas diferentes fuentes potenciales de contaminación por contaminantes orgánicos persistentes que finalmente se descargan en el estuario de Bahía Blanca. Por este motivo, el objetivo para este capítulo fue rastrear la contaminación por estos compuestos analizando ambos cursos de agua desde su nacimiento hasta su desembocadura relacionando los resultados de los análisis químicos con el uso del suelo. Además, se buscó analizar el grado de contaminación, la biodisponibilidad de los compuestos y los procesos de bioacumulación a partir del estudio de los COPs en sedimentos y caracoles dulceacuícolas de la especie *Chilina parchappii*.

Para facilitar la lectura, este capítulo iniciará describiendo las características físico-químicas del agua determinadas *in-situ* durante los muestreos, ya que podrían afectar la distribución espacial y bioacumulación de COPs y el desarrollo de los biomonitores escogidos. Así, la segunda parte de este capítulo estará enfocada en la relación de las variables físico-químicas del agua y los COPs con los caracoles dulceacuícolas escogidos como biomonitores. Por último, se realizará un análisis exhaustivo sobre la distribución espacial de los compuestos target en sedimentos a lo largo de ambos cursos de agua y su relación con el uso del suelo y riesgo ecotoxicológico. Para terminar se expondrán algunas conclusiones específicas sobre este capítulo.

4.1 Caracterización físico-química del agua

Como se ha dicho anteriormente, para esta tesis se han evaluado 5 sitios por curso de agua desde la cabecera de cuenca, en las sierras de Ventania hasta su desembocadura en el estuario de Bahía Blanca, a lo largo de muestreos estacionales (**Figura 25**). Por su naturaleza las características ambientales de los ríos fueron muy variables espacialmente, incluso dentro del mismo sitio de muestreo. Por ejemplo, en los sitios sobre la cuenca alta, los sedimentos eran mayoritariamente pedregosos, pero en algunas partes se acumulaban sedimentos más finos,

especialmente en los lugares donde el agua tenía una velocidad menor. En la cuenca baja, los cursos de agua estaban encajonados natural o artificialmente, por lo que los sedimentos eran más homogéneos en todo el ancho del cauce. En la zona urbana, los cauces del canal Maldonado y el arroyo Napostá Grande (sitios N1 y N2 respectivamente) estaban profundamente intervenidos. El primero está canalizado y revestido con hormigón hasta algunos metros antes de su desembocadura en el estuario de Bahía Blanca, lugar donde se ubicó el sitio de muestreo N1. Mientras que el arroyo Napostá Grande está dragado y encauzado donde se ubica en el sitio N2.

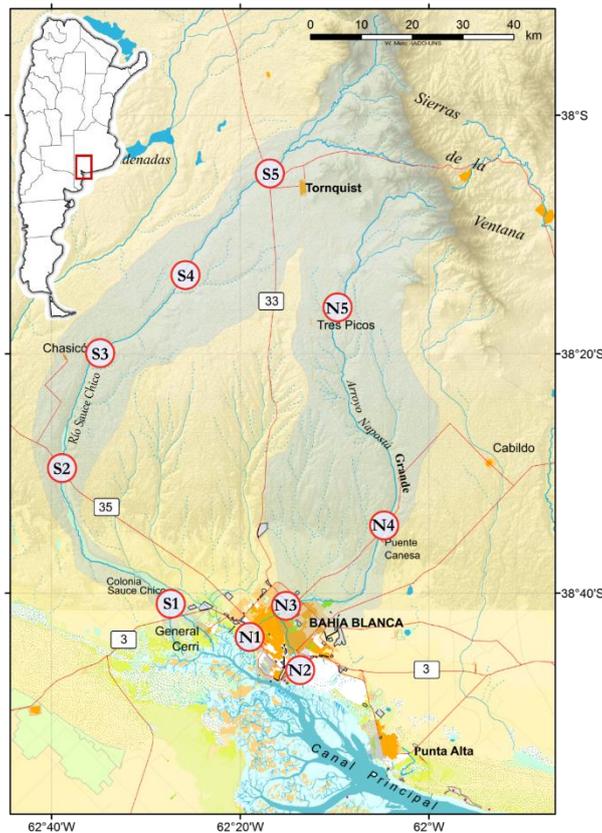


Figura 25. Mapa del área de estudio identificando los sitios de muestreo

En términos de caudal el río Sauce Chico fue más caudaloso que el arroyo Napostá Grande. En la desembocadura en el estuario, el caudal promediado para 4 muestreos (estacionales) del río Sauce Chico fue $1,65 \text{ m}^3/\text{s}$, variando entre $0,98$ y $2,18 \text{ m}^3/\text{s}$, y el del arroyo Napostá Grande más el del canal Maldonado fue $1,12 \text{ m}^3/\text{s}$, variando entre $0,39$ y $2,02 \text{ m}^3/\text{s}$. Se observó un incremento gradual del caudal desde el sitio de muestreo en la cuenca alta hacia la desembocadura. Algunos días el caudal en la desembocadura ha llegado a duplicar el caudal de la cuenca alta y otros ha sido similar (**Figura 26**). Además, es notable la escasa variabilidad estacional en el caudal de la cuenca alta en relación a la gran variabilidad que ocurre en la cuenca media y baja. La zona más

dinámica, en términos de variabilidad de caudal, fue la cuenca baja del arroyo Napostá Grande, donde se ubica la ciudad de Bahía Blanca y los cursos de agua son controlados mediante compuertas en el dique derivador del Parque de Mayo. Así es posible observar que durante mayo y agosto de 2017 el caudal fue mayor en el canal Maldonado (sitio N1) y en febrero y mayo de 2018 en el cauce natural del arroyo (sitio N2) (**Figura 27**). Esto se debió a la desviación del agua hacia el canal Maldonado por obras llevadas a cabo en el cauce natural del arroyo y posterior retorno a la normalidad.

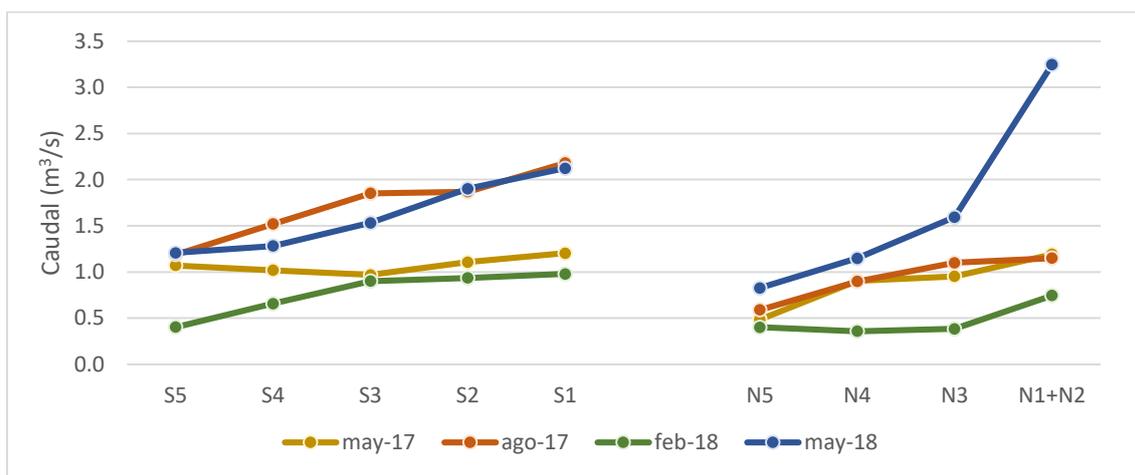


Figura 26. Evolución espacial del caudal del río Sauce Chico (S5 al S1) y arroyo Napostá Grande (N5 al N1+N2) desde la cabecera de cuenca a la desembocadura durante muestreos en diferentes estaciones del año.

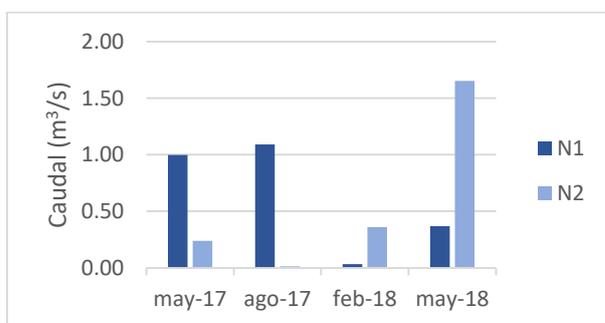


Figura 27. Comparativa entre el caudal del canal Maldonado (N1) y arroyo Napostá Grande (N2) previo a su desembocadura en el estuario de Bahía Blanca en diferentes fechas de muestreo.

El material particulado suspendido (MPS) aumentó linealmente desde la cabecera de cuenca hacia la desembocadura (**Figura 28**), observándose una correlación estadísticamente significativa con el caudal cuando se agruparon los datos por fecha de muestreo (Spearman $\rho < 0,05$). Sin embargo, no hubo correlación entre ambas variables cuando se agruparon todos los datos, indicando que un mayor caudal no implica mayor ni menor concentración de MPS en el agua, al menos durante períodos secos.

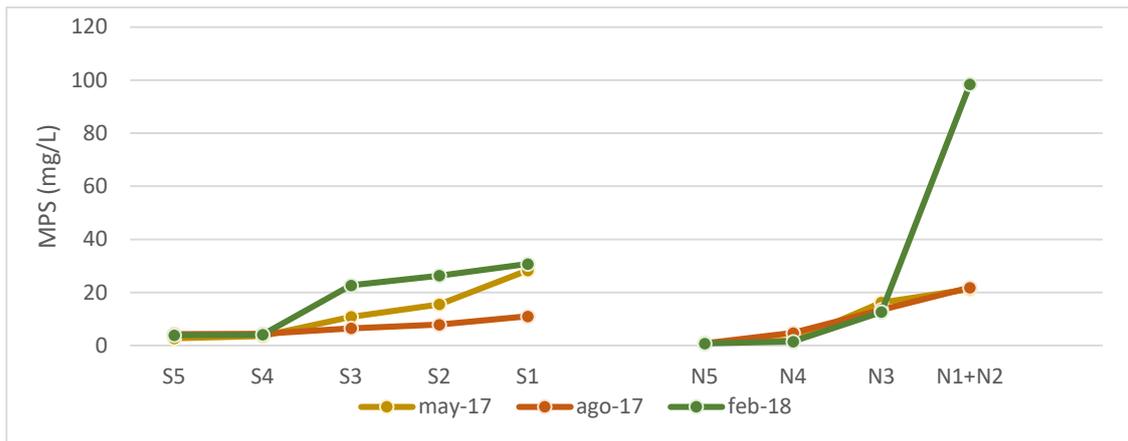


Figura 28. Evolución espacial de la concentración de material particulado suspendido (MPS) en el agua del río Sauce Chico (S5 al S1) y arroyo Napostá Grande (N5 al N1+N2) durante muestreos en diferentes estaciones del año.

Otra variable importante para la química ambiental y la ecología es la salinidad del agua. En este estudio se observó que al igual que las otras variables, aumentó linealmente desde la cabecera de cuenca hasta la desembocadura y que fue mayor en el arroyo Napostá Grande, siendo especialmente alta en la desembocadura del canal Maldonado (**Figura 29**).

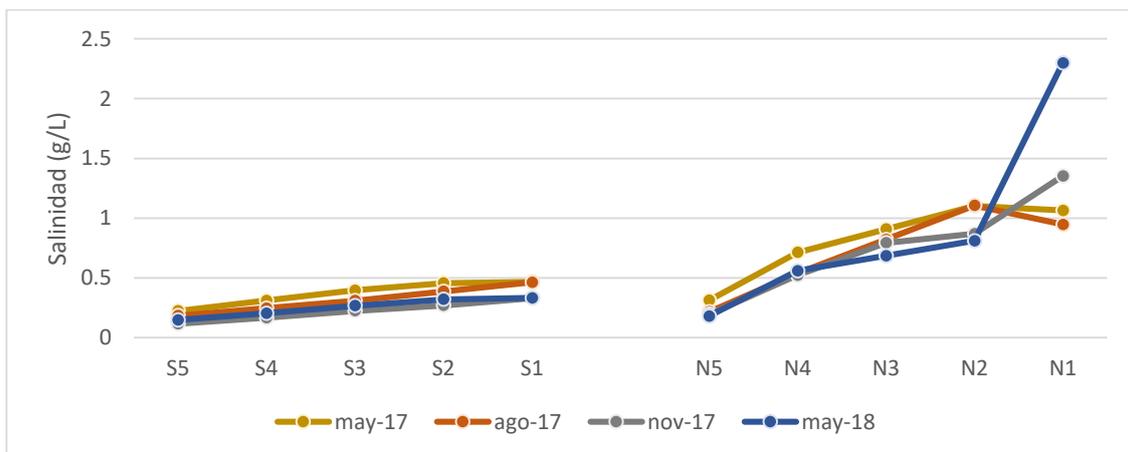


Figura 29. Evolución espacial de la salinidad en el agua del río Sauce Chico (S5 al S1) y el arroyo Napostá Grande (N5 al N1 y N2) durante muestreos en diferentes estaciones del año.

4.2. Contaminantes orgánicos persistentes en caracoles dulceacuícolas

4.2.1. Distribución espacial de COPs en caracoles

Las características físico-químicas del agua afectan tanto el comportamiento ambiental de los contaminantes orgánicos persistentes como el desarrollo, supervivencia y abundancia de los organismos utilizados para el monitoreo de los COPs, en este caso, caracoles de la especie *Chilina parchappii*. Estos caracoles fueron hallados únicamente en los sitios S4 y S5 (cuenca media-alta y alta del río Sauce Chico) y N3, N4 y N5 (cuenca baja, media y alta del arroyo Napostá

Grande; **Figura 25**). Es evidente, entonces, que estos animales prefieren aguas más cristalinas y salinidades menores que las halladas cerca de la desembocadura de ambos cursos de agua. Además, se ha propuesto que un factor limitante para el desarrollo de estos organismos es el contenido de oxígeno disuelto en el agua debido a que, si bien son animales pulmonados, no obtendrían el oxígeno a través del aire, sino que lo harían a través del agua (Martín, 1999). En consecuencia la temperatura del agua también sería un factor limitante.

Estos caracoles dulceacuícolas se alimentan principalmente de diatomeas y partículas de detritos (Estebenet et al., 2002). Los detritos son partículas de materia orgánica en descomposición, mientras que las diatomeas son algas unicelulares que forman parte del biofilm que recubre plantas, rocas y sedimentos donde habitan los caracoles. Además, ingieren partículas de arena que ayudarían a la descomposición de las diatomeas (Estebenet et al., 2002)

Así, las posibles rutas de exposición de los caracoles a los químicos de origen antrópico como los contaminantes orgánicos persistentes son el contacto epidérmico, la respiración y la alimentación. Las dos primeras rutas exigen casi exclusivamente que los COPs estén disueltos en el agua mientras que en la alimentación los COPs pueden estar disueltos en agua o incorporados en el alimento y asociados a partículas. En consecuencia, el uso de caracoles como biomonitores permite cuantificar indirectamente los COPs biodisponibles y disueltos en agua, resultando buenos indicadores de calidad de agua.

Considerando las condiciones ambientales necesarias para el desarrollo de estos organismos, principalmente asociadas a aguas límpidas presentes en la cuenca alta y media de los cursos de agua, se esperaría que los contaminantes orgánicos persistentes estén ausentes en estos organismos. Sin embargo, los DDTs, PCBs y PBDEs fueron detectados en al menos una muestra de caracol. La única serie de compuestos que no fue detectada en ninguna muestra fue la de los HCHs, que tampoco fue detectada en los mejillones del estuario y estaría relacionada con su baja capacidad para acumularse en los organismos (**ver sección 4.2.3**). Además, todas las muestras presentaron concentraciones detectables de p,p'-DDE y PCBs. Entre estos últimos, la abundancia relativa promedio de los congéneres fue similar a la de los mejillones del estuario de Bahía Blanca, con el PCB-138 y el PCB-153 como dominantes. Los PBDEs, mientras tanto, fueron detectados únicamente en caracoles muestreados en verano en el sitio S5, es decir, en la cuenca alta del arroyo Sauce Chico. Este sitio tiene la particularidad de estar a pocos metros (aguas abajo) de la descarga del efluente industrial de una papelería muy importante, Papelería del sur, por lo que tiene influencia urbano-industrial y podría esperarse este resultado.

En comparación con las concentraciones halladas en los mejillones del estuario de Bahía Blanca, las concentraciones de DDTs fueron significativamente menores (Kruskal Wallis $p < 0,05$) mientras que las concentraciones de PCBs y PBDEs fueron menores en promedio pero la diferencia no fue estadísticamente significativa ($p > 0,05$) (Figura 30)

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los sitios donde se encontraron caracoles no estuvieron cerca de la desembocadura de los ríos y estuvieron lejos de zonas urbanizadas o industrializadas. Los sitios próximos a zonas urbanas y/o industriales como el sitio S5 y el sitio N3, mostraron concentraciones similares a las observadas en mejillones del estuario de Bahía Blanca (Figura 30).

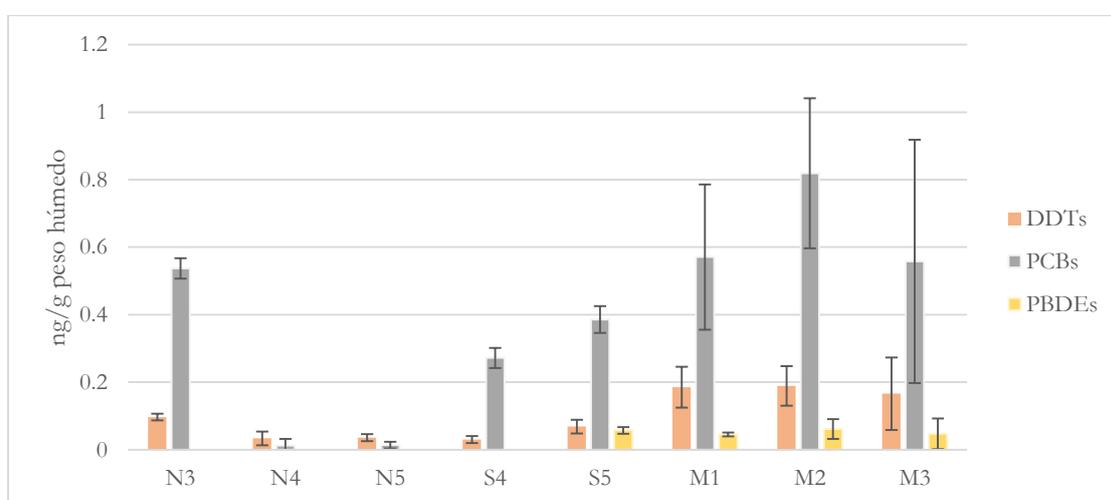


Figura 30. Comparativa entre las concentraciones de DDTs, PCBs y PBDEs en caracoles dulceacuícola y mejillones en todos los sitios de muestreo del arroyo Napostá Grande (N3, N4, N5), río Sauce Chico (S4, S5) y estuario de Bahía Blanca (M1, M2, M3).

4.2.2. Variación estacional de COPs en caracoles dulceacuícolas

Las concentraciones de PCBs y DDTs fueron similares en los caracoles muestreados en invierno y en verano, por lo que la variación estacional fue muy baja. Al igual que lo observado en los mejillones, el contenido de humedad del tejido blando del caracol no ha variado demasiado a lo largo del año, mostrando diferencias estadísticamente no significativas (prueba t, $p < 0,05$). Por otro lado, no se ha encontrado información precisa sobre el ciclo reproductivo de esta especie. Si bien hay información disponible sobre el género Chilina (Deferrari et al., 2019), el período informado es demasiado amplio (primavera a otoño) y el periodo exacto en el que ocurre el desove varía según la especie, siendo desconocido para *Chilina parchappii*. En consecuencia, para evaluar correctamente la variación estacional en las concentraciones de COPs en estos caracoles debería realizarse un estudio más detallado que integre el análisis de todas las

estaciones del año o incluso todos los meses, el ciclo reproductivo, la dieta y el contenido lipídico.

4.2.3. Bioacumulación de COPs en caracoles dulceacuícolas

Las concentraciones de los contaminantes orgánicos persistentes en sedimentos y caracoles no se correlacionaron significativamente. Entonces, al igual que en el **Capítulo 3**, para evaluar la transferencia de los COPs hacia la matriz biológica se utilizó el factor de acumulación biota-sedimento (BSAF) en el que se realizó el cociente entre las concentraciones de COPs en caracoles y en sedimento. Las concentraciones en caracoles se normalizaron a contenido lipídico informado en el **Capítulo 2**, mientras que las concentraciones en sedimentos se normalizaron a contenido de carbono orgánico (CO) calculado a partir del contenido de materia orgánica y su multiplicación por 0,56, que es un valor promedio teórico del contenido de CO en la materia orgánica sedimentaria (Mackay et al., 2006).

El BSAF de β - y γ -HCH (Log K_{ow} : 3,8 y 3,7) fue menor a 1 ya que se detectó únicamente en los sedimentos, por lo que estos compuestos no tenderían a acumularse en los organismos. Los BSAF de los PCBs, PBDEs y DDE fueron BSAF > 1 y se acumularían en los caracoles (**Tabla 7**). Además, el log BSAF se relacionó con el Log K_{ow} de los compuestos siguiendo el mismo patrón que el publicado por DeBruyn et al. (2009) y observado en el análisis del BSAF de los mejillones en el estuario de Bahía Blanca (ver **capítulo 3**).

En promedio los BSAFs en caracoles fueron similares o algo inferiores a los calculados para los mejillones del estuario de Bahía Blanca dependiendo del compuesto (**Tabla 7**), lo cual puede deberse a niveles promedios menores en caracoles. Sin embargo, en algunos sitios los BSAFs en caracoles fueron mayores que en los mejillones del estuario. Esto se debe a la gran variabilidad espacial que tuvieron las concentraciones de algunos COPs en caracoles y una variabilidad menor en las concentraciones en sedimentos. Esto se discutirá en la sección siguiente, donde además se analizarán los procesos relacionados con la presencia y comportamiento de COPs en los sedimentos de los sitios y zonas de los cursos de agua donde no se hallaron caracoles.

Tabla 7. Factor de acumulación biota-sedimento (BSAF) de contaminantes orgánicos persistentes por sitio de muestreo. Solo se muestran los BSAFs para los sitios y compuestos donde las concentraciones superaron el límite de detección en alguna de las dos matrices.

Compuesto	N3	N4	N5	S4	S5	Promedio
β-HCH	0,58					0,58
γ-HCH		0,23	0,16			0,19
p,p'-DDE	2,31	7,79	12,50	8,32	3,59	6,90
PCB-28	1,82	4,63	1,25	2,12	0,75	2,12
PCB-52	3,79	10,91	3,64		1,18	4,88
PCB-101	5,00	11,19	17,67		0,91	8,69
PCB-118	5,28	10,42	18,34			11,35
PCB-153	12,50	14,49	29,00	2,54		14,63
PCB-138	10,73	18,01	36,12	2,64		16,88
PCB-180	21,49	24,52	18,35			21,45
BDE-47		24,52				24,52
BDE-100		21,17				21,17

4.3 Contaminantes orgánicos persistentes en sedimentos del río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande

4.3.1 Calidad ambiental y riesgo ecológico

En todas las muestras de sedimentos se detectó al menos un contaminante orgánico persistente. El PCB-28 fue el PCB más frecuentemente detectado (100%), seguido del PCB-52 (40%) y los PCB-101, -118, -153, y -138 (20%). El único PCB no detectado fue el PCB-180. Mientras tanto, solo 3 de los 10 sitios no presentaron concentraciones detectables de plaguicidas organoclorados (HCHs y DDTs). El DDE, el DDD y el DDT fueron hallados en 4, 2 y 1 sitios, respectivamente, y el γ- y β-HCH se detectaron en 3 y 2 sitios. Los PBDEs, en cambio, no fueron detectados en sedimentos del área de estudio.

En relación a las concentraciones promedio el orden fue: PCBs (0,2 ng/g) > DDTs (0,05 ng/g) > HCHs (0,02 ng/g) > PBDEs (<0,01 ng/g). Las concentraciones mínimas fueron siempre menores al límite de detección (0,01 ng/g) y las máximas fueron 1,06, 0,70 y 0,14 ng/g p.s. para PCBs, DDTs y HCHs, respectivamente.

En comparación con los niveles guías de calidad ambiental y riesgo ecológico descriptas en el capítulo anterior, las concentraciones promedio y las máximas halladas en los sedimentos del río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande indicaron que el nivel de contaminación por DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs fue muy bajo y que los COPs no afectarían el desarrollo y supervivencia de la biota asociada a estos ambientes (**Tabla 8**, Bakke et al., 2010; CCME, 2002; Long et al., 1995).

Tabla 8. Evaluación del riesgo ecológico asociado a las concentraciones promedio, medianas y máximas de COPs en los sedimentos del arroyo Napostá Grande y río Sauce Chico. Los sistemas de clasificación utilizados fueron el publicado por Long et al., (1995), la guía de calidad ambiental de Canadá (CEQG) y la noruega (NEQCS).

	Long et al., 1995		CEQG ISQG	PEL	NEQCS				Concentraciones ng/g p.s.		
	ERL	ERM			I	II	III	IV	Promedio	mediana	Máx.
DDTs	1.58	46.1	3.89	4.77	<20	20-490	490-4900	>4900	0,05	<0,01	0,70
<i>p,p'</i> -DDD			1,22	7,81					0,01	<0,01	0,09
<i>p,p'</i> -DDE	2.2	27	207	374					0,02	<0,01	0,17
<i>p,p'</i> -DDT	1	7	1.19	4.77					0,02	<0,01	0,44
γ -HCH			0.32	0.99	<1,1	1,1-2,2	2,2-11	>11	0,02	<0,01	0,14
PCBs	22.7	180	21,6	188,8	<17	17-190	190-1900	>1900	0,20	0,11	1,06
PBDEs					<62	62-7800	7800-16000	>16000	<0,01	<0,01	<0,01

4.3.2 Distribución espacial de contaminantes orgánicos persistentes asociados al sedimento – relación con el uso del suelo

A nivel general, los niveles de PCBs variaron poco a lo largo de ambos cursos de agua, excepto en el sitio N1 y N2, donde fueron entre 5 y 6 veces superiores al resto de los sitios. Los DDTs únicamente se detectaron en los sitios dentro de la ciudad de Bahía Blanca (sitios N1, N2 y N3) y en muy bajas concentraciones en la cuenca media del río Sauce Chico (S2). Los HCHs se detectaron en casi todo el arroyo Napostá Grande (sitios N1, N3, N4 y N5) y en la cuenca media del río Sauce Chico (Sitio S3). Por último, los PBDEs no se detectaron en ninguna muestra de sedimentos.

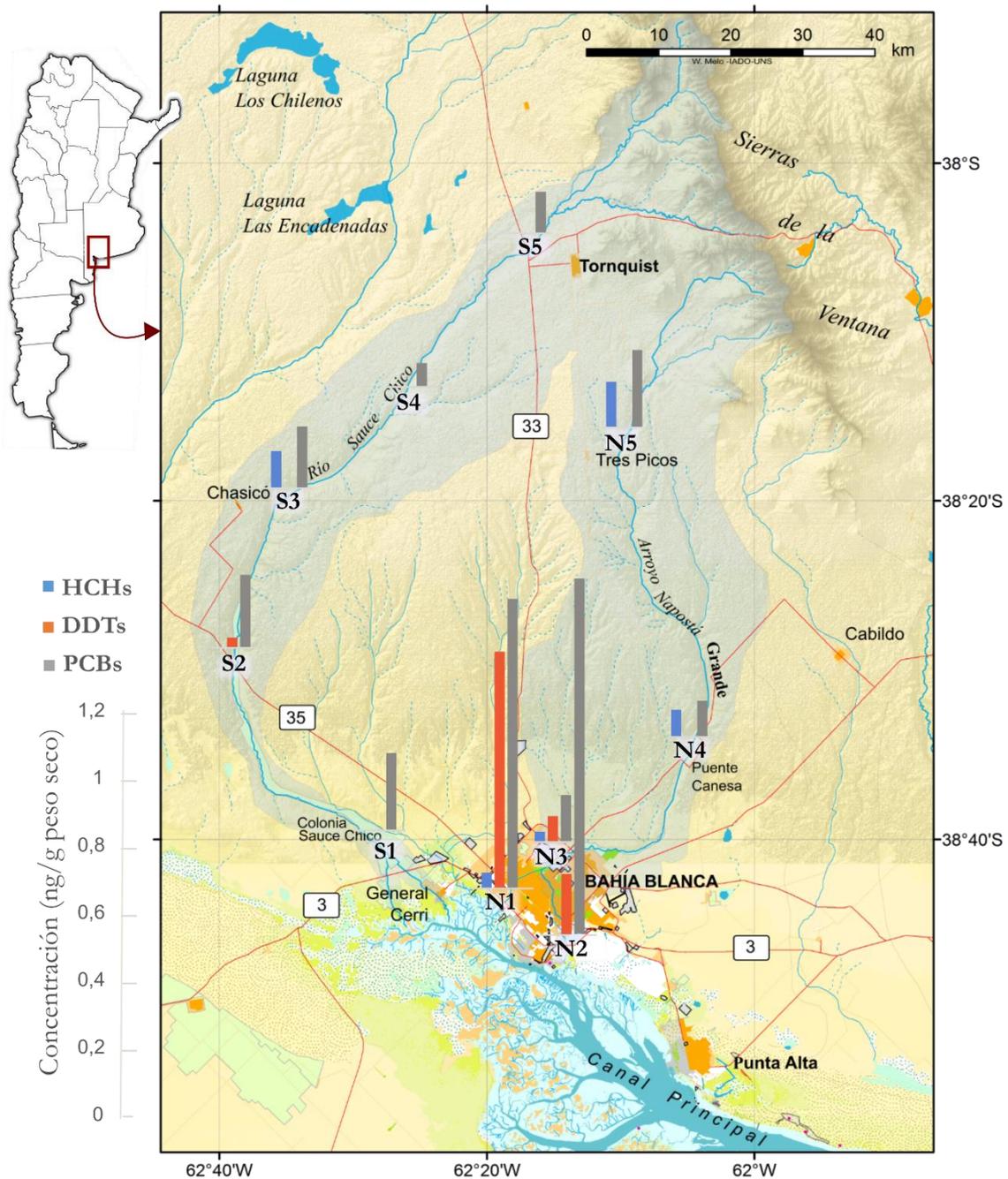


Figura 31. Mapa identificando cursos de agua principales y delimitación de las cuencas del arroyo Napostá Grande y el río Sauce Chico, los sitios de muestreo y las concentraciones de HCHs, DDTs y PCBs en sedimento.

En la **Figura 31**, es posible observar que los sitios más contaminados por PCBs y DDTs fueron los ubicados dentro de la ciudad de Bahía Blanca. Las mayores concentraciones de PCBs, se hallaron en los sitios N1 y N2, es decir próximas a la desembocadura del arroyo Napostá Grande y el canal Maldonado. Los niveles de la sumatoria de PCBs fueron 0,86, 1,06 y 0,14 ng/g p.s. en los sitios N1, N2, y N3, respectivamente, es decir, que en los sitios N1 y N2 los niveles fueron entre 6 y 7 veces más altos que aguas arriba de la ciudad (N3). En términos de abundancia relativa, en el

sitio N3 el PCB-28 (el congénere con menor K_{ow} y menos recalcitrante) fue el más abundante, mientras que en los otros sitios su abundancia relativa fue menor al 30% y la distribución de los otros congéneres fue similar a la hallada en el estuario de Bahía Blanca y a la de la mezcla técnica Aroclor 1254 (**Figura 7, Cap. 3**). Estos resultados indicarían que la principal fuente de PCBs provendría de la liberación directa al ambiente de PCBs, posiblemente asociados al uso de transformadores eléctricos y su disposición final y tratamiento deficiente.

Mientras tanto, los HCHs se presentaron en concentraciones muy bajas en el sitio N3 (previo a la ciudad) y N1 (canal Maldonado): 0,03 y 0,05 ng/g peso seco, respectivamente. Mientras que no fueron detectados en el sitio N2 (<0,01 ng/g p.s.). En los sitios donde se detectaron, los HCHs estuvieron compuestos únicamente por el β -HCH, que es el isómero más hidrofóbico y recalcitrante debido a la disposición espacial de sus átomos de cloro. Estos químicos se asocian fuertemente a las partículas que se depositaron en los sedimentos de ambos sitios, por lo que es esperable su presencia en el ambiente. Sin embargo, es extraño que no se hayan detectado en la desembocadura del arroyo Napostá Grande (sitio N2). Este resultado podría deberse a que el caudal del cauce natural del arroyo Napostá Grande está limitado por medio de compuertas en el dique derivador del Parque de Mayo y el excedente se vuelca en el canal aliviador Maldonado. Este último se activa, principalmente, cuando ocurren grandes lluvias en la cuenca media y alta del arroyo (**Figura 32**). Durante esos eventos las partículas de suelo, que pueden contener plaguicidas organoclorados de uso pretérito, son transportadas hacia el arroyo y pueden ser depositadas en el mismo arroyo o continuar suspendidas hasta su ingreso en el mar. Así, la mayor parte de las partículas arrastradas desde la cuenca alta y media se derivarían hacia el canal Maldonado. De todas formas, sería importante estudiar este fenómeno en el futuro considerando un muestreo intensivo en diferentes partes de la ciudad, incluyendo desagües pluviales y cursos de agua permanentes y temporales.

Algo similar ocurrió con los niveles del otro plaguicida organoclorado analizado, el DDT y sus metabolitos. La concentración del DDE fue 0,17, 0,15 y 0,08 ng/g p.s. y la de DDD fue 0,09, 0,03 y <0,01 ng/g p.s. en el sitio N1, N2 y N3, respectivamente. Así, es posible advertir que la ciudad de Bahía Blanca contribuyó sustancialmente al aporte de estos compuestos a los cursos de agua. Siendo más notorio en el canal Maldonado. Además, en el canal Maldonado se detectó DDT como compuesto parental en concentraciones relativamente elevadas (0,44 ng/g p.s.), mientras que en los otros sitios no se detectó. Su detección y el ratio compuesto parental/metabolitos mayor a 1 estarían indicando un ingreso reciente del plaguicida DDT al ambiente fluvial. Para rastrear la fuente de contaminación puntual por DDTs y β -HCH se precisan estudios en profundidad en este tema.



Figura 32. Dique derivador hacia el canal aliviador Maldonado en el Parque de Mayo. A la izquierda durante días secos y a la derecha luego de grandes precipitaciones en la cuenca media y alta.

Para analizar la variación espacial en las concentraciones de COPS en la cuenca media y alta del arroyo Napostá Grande y en la cuenca del río Sauce Chico, las mismas se relacionaron con el uso agrícola-ganadera del suelo en base a mapas publicados por el INTA (<http://visor.geointa.inta.gob.ar/>; **Figura 33**). En la **Figura 33** se puede ver que la zona agrícola por excelencia de ambas cuencas es la cercana a las cabeceras de cuenca, donde se produce principalmente maíz y soja en verano y cereales en invierno. Además, es posible observar una amplia zona de producción frutihortícola a los lados del río Sauce Chico en su cuenca media-baja y baja. En ambas zonas (frutihortícola y agrícola) es probable que se hayan utilizado plaguicidas organoclorados para el control de plagas en los cultivos, por lo que sería esperable hallarlos en los sedimentos de los sitios cercanos. Sin embargo, como se ve en la **Figura 31**, estos se hallaron en pocos sitios y en bajas concentraciones. Entre los DDTs, el único hallazgo, además de los detectados en la ciudad de Bahía Blanca, fue la detección del DDE en el sitio S2. Este se halló en concentraciones bajas, 0,03 ng/g p.s., en un sitio ubicado aguas abajo de una zona frutihortícola (**Figura 31 y 33**). Los HCHs se detectaron en 3 sitios (además de los urbanos) y el único congénere que compuso la sumatoria fue el lindano (γ -HCH). Los niveles descendieron desde el sitio N5 >N4> N3. En consecuencia, podría interpretarse que este plaguicida fue utilizado recientemente en la cuenca alta del arroyo Napostá Grande para el control fitosanitario o como control de enfermedades del ganado, y luego sufrió un proceso de degradación a lo largo del curso de agua o un proceso de sedimentación selectiva asociada a la dinámica de partículas. Estos temas deberían ser estudiados en profundidad y sería importante hallar las fuentes puntuales de contaminación por estos químicos para implementar medidas de manejo y gestión ambiental.

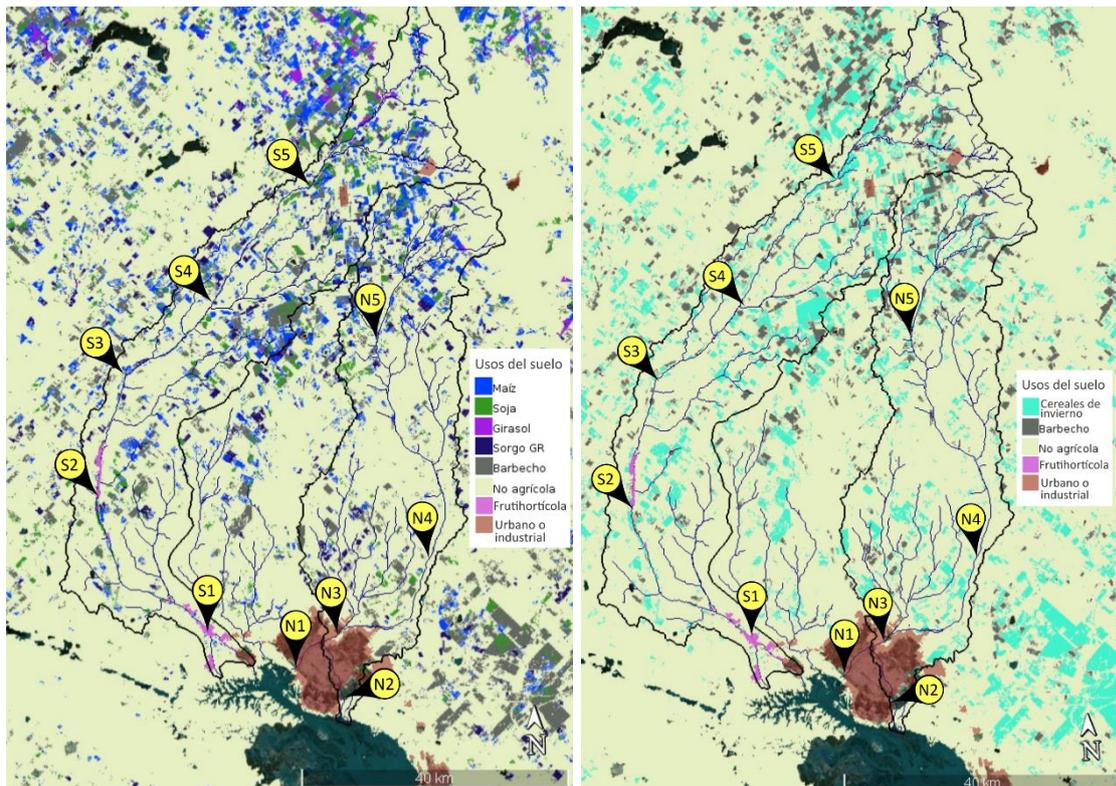


Figura 33. Delimitación de cuencas y cursos de agua del río Sauce Chico y arroyo Napostá Grande sobre mapas de cultivos de verano (izquierda) e invierno (derecha) de la temporada 2020-2021 disponibles en <http://visor.geointa.inta.gob.ar/>

Por último, la otra serie de compuestos detectados en ambos cursos de agua fue la de los PCBs. Se observó un aumento gradual desde la cabecera de cuenca hacia la desembocadura del río Sauce Chico, desde 0,12 ng/g p.s. en el sitio S5 hasta 0,23 ng/g p.s. en el sitio S1. En cambio, se observó poca variación entre la cuenca alta del arroyo Napostá Grande y el sitio previo al ingreso a la ciudad de Bahía Blanca (0,16, 0,11 y 0,11 ng/g p.s. en el sitio N5, N4 y N3, respectivamente). Luego de la ciudad (N1 y N2), como se dijo anteriormente, los niveles de PCBs fueron entre 6 y 7 veces mayores al promedio. Estos compuestos no están relacionados con su uso en actividades agrícolas o ganaderas, pero naturalmente pueden alcanzar casi cualquier lugar de la tierra por sus características físico-químicas (Corsolini et al., 2019; Dasgupta et al., 2018; Pouch et al., 2021). Los PCBs disueltos en el aire o asociados a partículas suspendidas pueden acumularse en los suelos de las cuencas hídricas y, mediante el agua de lluvia, pueden alcanzar los cursos de agua por escorrentía superficial. En consecuencia, un aumento gradual en las concentraciones de PCBs en los sedimentos de los cursos de agua es esperable, especialmente en zonas donde no existen grandes asentamientos ni actividad industrial importante. La abundancia relativa de los congéneres de PCBs fue marcadamente diferente a la de los sedimentos del estuario de Bahía Blanca y la desembocadura del canal Maldonado y arroyo Napostá Grande. En este caso, en todas las muestras el PCB-28 fue el congénere más abundante, representando entre el 83 y

100% de la sumatoria. En consecuencia, la composición sería más parecida a la del Aroclor 1016 y 1021 (**Figura 7, Cap. 3**) que al observado en los sedimentos del estuario (**Aroclor 1254**). Sin embargo, como se dijo, el origen de los PCBs en esta zona estaría más relacionado con el aporte atmosférico a los suelos y agua de lluvia que con la liberación directa de PCBs asociados a equipos electrónicos y eléctricos y plásticos ineficientemente gestionados, por lo que los diferentes congéneres de PCBs se fraccionarían de acuerdo a su capacidad para volatilizarse y ser transportados por el aire. Además, en otros estudios en la zona, se ha reportado que los PCB con 3 y 4 cloros (Cl_3 - y Cl_4 -PCBs) fueron los más abundantes en suelos y aire (Tombesi et al., 2014, 2017), coincidiendo con lo observado en este trabajo. Estos compuestos son los que tienen mayor capacidad para ser transportados largas distancias por sus mayores presiones de vapor y constantes de la ley de Henry, en consecuencia, mayor volatilidad (ver **Capítulo 1**). Tal como se mencionó en dicho capítulo, la solubilidad en el aire y, por lo tanto, la constante de la ley de Henry y los coeficientes de partición octanol-aire (KOA), son sensibles a las variaciones de temperatura. Por lo tanto, los PCBs Cl_3 - y Cl_4 - disueltos en el aire, al llegar a las zonas altas de la Sierra de la Ventana donde la temperatura es más baja, tienden a distribuirse en otras matrices como el agua, el suelo y la vegetación. Este fenómeno, junto a la deposición húmeda y seca favorecida también por la precipitación orográfica y cambios de temperatura son temas a abordar en el futuro para mejorar la comprensión de la dinámica de los PCBs en el sudoeste bonaerense.

4.4. Conclusiones

Esta es la primera vez que se analizan contaminantes orgánicos persistentes (DDTs, HCHs, PCBs y PBDEs) en los cursos de agua del sudoeste bonaerense y los afluentes del estuario de Bahía Blanca.

En todas las muestras se detectó al menos un compuesto target. Sin embargo, las concentraciones fueron bajas en todos los sitios y la comparación con niveles guías internacionales de calidad ambiental y riesgo ecotoxicológico indicó que todos los sitios evaluados serían seguros para el desarrollo y supervivencia de la biota asociada en relación a los contaminantes orgánicos persistentes.

De todas formas, debido a la alta variabilidad espacial, hay lugares que se destacaron por los altos niveles de contaminación en relación al estuario de Bahía Blanca y el resto de los sitios de agua dulce evaluados. En los sedimentos de los sitios ubicados en la desembocadura del canal Maldonado y arroyo Napostá Grande, aguas abajo de la ciudad de Bahía Blanca, las

concentraciones llegaron a ser 7 veces superiores a las del resto de los sitios en los cursos de agua dulce y entre 5 y 6 veces superiores a las del estuario de Bahía Blanca . Este resultado es una clara muestra de la importancia de las ciudades como fuentes de contaminación por COPs.

Además, la abundancia relativa de los compuestos mostró claros signos de contaminación reciente y la presencia de fuentes puntuales de contaminación dentro de la ciudad de Bahía Blanca. Abundancia relativa que fue muy parecida a la observada en el estuario de Bahía Blanca, indicando que, probablemente, los contaminantes orgánicos persistentes hallados en mejillones y sedimentos del estuario provengan de esta ciudad.

El resto de los sitios, ubicados en zonas con baja influencia urbana y afectados principalmente por fuentes agrícola-ganaderas, mostraron niveles de COPs en sedimentos inferiores a los del estuario de Bahía Blanca. Sin embargo, los caracoles dulceacuícolas de la especie *Chilina parchappii*, ubicados únicamente en dichas zonas, mostraron niveles comparables con los mejillones del estuario de Bahía Blanca, especialmente aquellos que tenían algún grado de influencia urbano o industrial. Aun así, es importante destacar que la capacidad de acumulación de COPs fue distinta entre los caracoles dulceacuícolas y mejillones del estuario. Los primeros mostraron mayor capacidad para acumular COPs teniendo en cuenta el factor de acumulación biota-sedimento (BSAF).

Por último, destacar nuevamente que las zonas urbanas fueron las principales fuentes de contaminación por COPs del estuario de Bahía Blanca y el aporte de la actividad agrícola-ganadera fue mucho menor. Los efluentes fluviales y pluviales de la ciudad de Bahía Blanca se constituyen como una importante fuente de contaminación y resulta necesario su estudio en profundidad en futuras investigaciones y planes de monitoreo y gestión ambiental.

Considerando este contexto, creemos necesario evaluar, al menos preliminarmente, otras fuentes potenciales de contaminación asociadas a la zona urbana e industrial de Bahía Blanca. Así, el siguiente capítulo busca vincular la contaminación de la zona interna del estuario de Bahía Blanca con la calidad de los sedimentos de las descargas industriales, cloacales y fluviales de la ciudad de Bahía Blanca.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS PRELIMINAR DE LOS AFLUENTES DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA

El capítulo anterior reveló que las zonas urbanas fueron las que más contribuyeron al aumento en la concentración de contaminantes orgánicos persistentes en los cursos de agua del sudoeste bonaerense. En particular se observó que los niveles de DDTs y los PCBs en los sedimentos fueron sustancialmente mayores aguas abajo de la ciudad de Bahía Blanca, respecto a los sitios ubicados aguas arriba.

Esa información promovió el estudio, al menos preliminarmente, de otras fuentes hídricas de contaminación potencial asociadas a las zonas urbanas e industriales. Así, este capítulo propone analizar la contaminación por COPs en tres afluentes adicionales del estuario de Bahía Blanca: el arroyo Saladillo de García, la descarga del colector de los efluentes líquidos del polo petroquímico de Bahía Blanca y la descarga del emisario de la planta de tratamiento cloacal principal de Bahía Blanca (**Figura 33**)

Éste es un capítulo breve que propone analizar las concentraciones de los 21 contaminantes orgánicos persistentes target en la desembocadura de los cursos de agua señalados y relacionarlo con el uso del suelo asociado y los resultados obtenidos en el capítulo 3 y 4. Se busca así, explicar el origen de los COPs hallados en el estuario de Bahía Blanca y generar información preliminar que pueda ser utilizada para el desarrollo de nuevas investigaciones y la implementación de medidas de control ambiental.

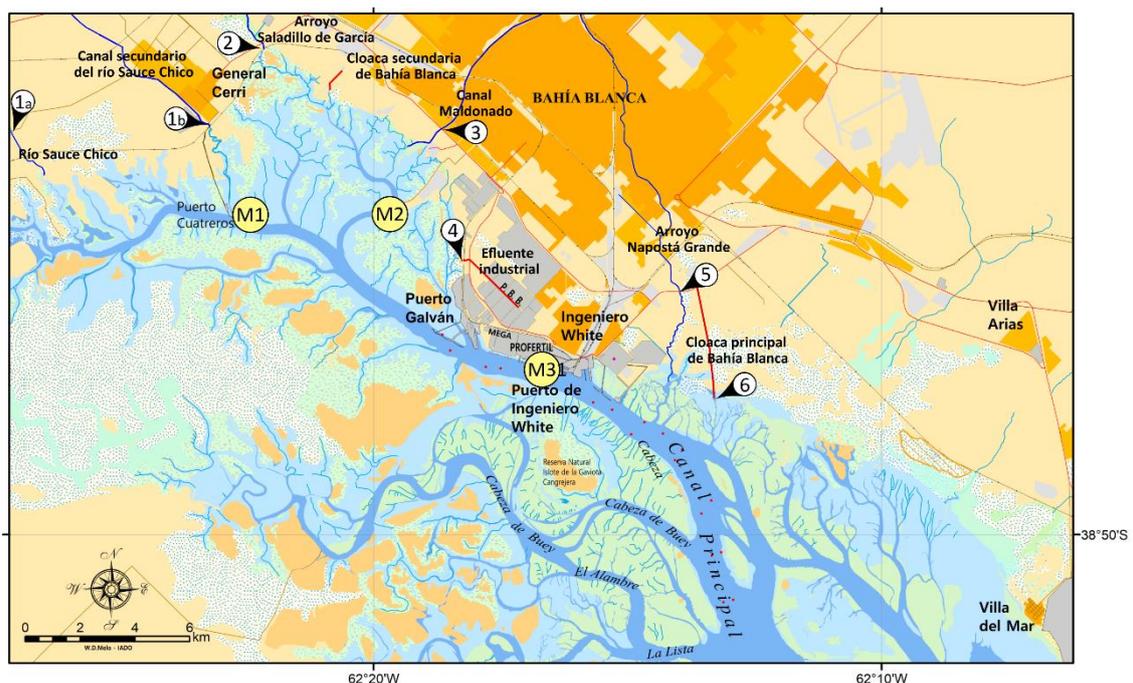


Figura 33. Mapa del área de estudio indicando los sitios de muestreo en los principales afluentes fluviales, cloacales e industriales del estuario de Bahía Blanca (1 al 6) y los sitios de muestreo analizados en el capítulo 3 de esta tesis.

5.1 Distribución espacial y relación con el uso de suelo

Se observó que el sitio más contaminado por contaminantes orgánicos persistentes fue la descarga del emisario de la planta de tratamiento cloacal principal de Bahía Blanca (sitio 6; **Figura 34 y 37**).

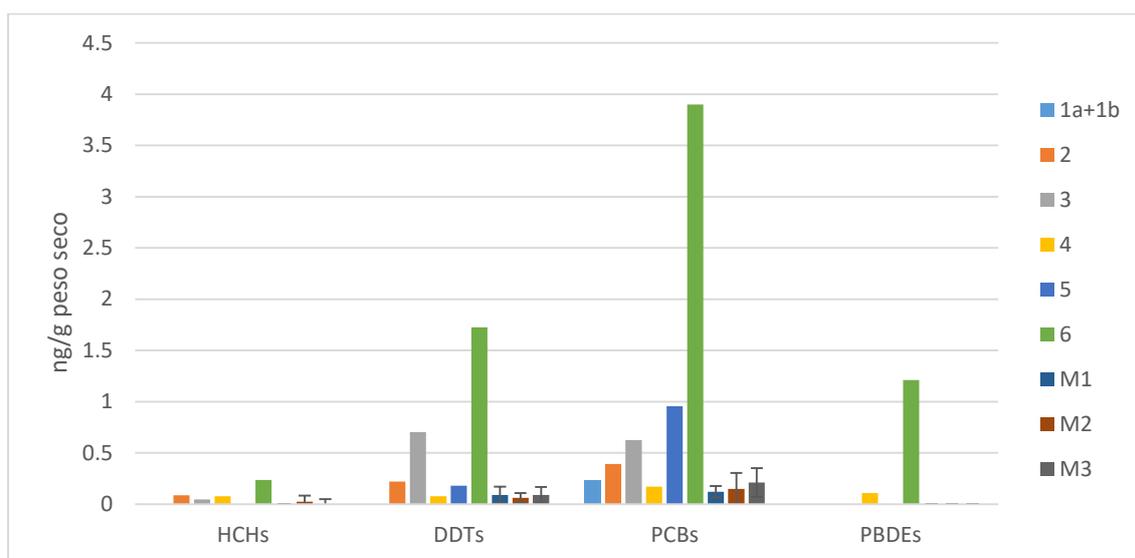


Figura 34. Comparativa de las concentraciones de HCHs, DDTs, PCBs y PBDEs en sedimentos del estuario de Bahía Blanca (**Capítulo 3**) y las desembocaduras de los afluentes del estuario identificados en la **Figura 33**.

Estos resultados coinciden con lo observado en otros estudios sobre nutrientes y metales pesados, donde la descarga cloacal de la cuenca principal de Bahía Blanca ha sido reportada como la principal fuente de contaminación por dichos compuestos en el estuario de Bahía Blanca (UTN-MBB, 2014). La Universidad Tecnológica Nacional – FRBB en colaboración con el Municipio de Bahía Blanca han elaborado un informe en el que analizan diferentes parámetros de calidad de agua normados en los principales afluentes industriales y cloacales del estuario de Bahía Blanca. Allí reportaron que las cargas másicas de la mayoría de los parámetros analizados fueron notablemente mayores en la descarga cloacal, incluyendo demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total, sulfuros, cobre, mercurio y plomo (UTN-MBB, 2014).

La planta de tratamiento cloacal de la cuenca principal de Bahía Blanca da servicio a 250000 usuarios (<https://site.panedile.com/bahia-blanca-saneamiento/>). Hasta el 2019 realizaba

únicamente un pre-tratamiento que consistía en la remoción de sólidos mayores a través de sistemas rotativos (<https://www.bahia.gob.ar/cte/efluentesliquidos/>). En septiembre de 2019 se inauguró la planta de tratamiento secundario que permite remover los nutrientes y otros compuestos de las aguas cloacales. Sin embargo, durante los muestreos en la zona de la desembocadura para esta tesis y otros proyectos se ha podido advertir a simple vista la presencia de plásticos y otros residuos e, incluso, materia fecal sin descomponer. Además, se apreciaba un nivel de turbidez alto que se debería al alto contenido de sólidos suspendidos. Por lo que se asume que aún no se han alcanzado buenos niveles de remoción de contaminantes.

Debido a la baja tasa de remoción de contaminantes a nivel general de la planta cloacal y las potenciales fuentes de contaminación que vierten sus aguas en el sistema cloacal es esperable que las concentraciones de COPs sean elevadas en los sedimentos de la desembocadura del emisario cloacal en el estuario de Bahía Blanca.

Además de las concentraciones, las abundancias relativas de los compuestos que componen la sumatoria de las cuatro series de compuestos son preocupantes en los sedimentos del afluente cloacal. Por ejemplo, entre los DDTs se ha detectado el DDT como compuesto parental, lo cual indica que podrían existir fuentes activas y recientes de este plaguicida al ambiente. Sin embargo, como se aprecia en la **Figura 36**, el ratio DDT/metabolitos fue menor a 1, por lo que la tasa ingreso al sistema sería menor a la tasa de eliminación, tendiendo, entonces, a una disminución de sus niveles ambientales con el tiempo. Además, se han detectado mayores proporciones de los PCBs más halogenados como bifenilos hexaclorados y bifenilos heptaclorados (Cl₆ y Cl₇-PCBs). Estos compuestos, por sus características físico-químicas, son poco volátiles y muy hidrofóbicos y estables, en consecuencia, su presencia en el ambiente, y más aún, su dominancia, se asocia a fuentes puntuales cercanas de contaminación.

Luego de la descarga cloacal, siguen la desembocadura del arroyo Napostá Grande y el canal Maldonado como sitios más contaminados por PCBs y DDTs. Estos cursos de agua fueron analizados en profundidad en el **Capítulo 4** donde se demostró que el aporte de la escorrentía superficial urbana a través de los desagües pluviales cumple un rol fundamental en la contaminación por COPs de los cursos de agua y, en consecuencia, del estuario de Bahía Blanca.

El cuarto sitio más contaminado por PCBs y DDTs fue la desembocadura del arroyo Saladillo de García. Este arroyo es el tercer afluente del estuario en importancia en términos de caudal. Recibe los aportes de una gran cuenca hidrográfica de aproximadamente 550 km². En la cuenca alta y media hay producción agrícola, principalmente maíz y sorgo en verano y cereales en invierno (**Figura 32, Cap. 4**), mientras que la cuenca baja es principalmente ganadera y existen

algunas zonas urbanas e industriales. Entre estas últimas se destaca la central termoeléctrica Guillermo Brown, inaugurada en 2015 y con capacidad para generar 580 MW alimentada a gas o diésel (https://www.gem.wiki/Central_Termoel%C3%A9ctrica_Guillermo_Brown), y el complejo General Cerri de la empresa TGS (por las siglas de Transportadora de Gas del Sur), donde se producen líquidos del gas natural como etano, propano, butano y gasolina natural (<https://www.tgs.com.ar/negocios/liquidos>). En consecuencia sería esperable la presencia de plaguicidas organoclorados, provenientes principalmente del uso como fitosanitario en la actividad agrícola-ganadera, y de PCBs, derivados del uso en equipos eléctricos y electrónicos de las plantas industriales. De todas formas, los niveles fueron bajos y las abundancias relativas de los compuestos indicaron que la contaminación por COPs por este afluente sería menos preocupante que la de otras zonas del estudio. Por ejemplo, a partir del ratio DDT/ (DDE+DDD), que fue mucho menor a 1 y valores de DDT por debajo del límite de detección se pudo concluir que la entrada del DDT (o sus metabolitos) al sistema es muy antigua. Además, entre los PCBs, el PCB-28, de origen principalmente asociado al fraccionamiento atmosférico y fuentes difusas, tuvo una abundancia relativa mayor al 45%, indicando que las fuentes activas y puntuales de PCBs serían más raras que en otros sitios como la descarga cloacal o la escorrentía superficial urbana de la ciudad de Bahía Blanca.

Por último, la descarga del canal colector de los efluentes industriales (sitio 4) mostró niveles bajos de todos los COPs en relación al resto de los afluentes del estuario. La única serie de compuestos que se encontró por encima del resto, descontando la descarga cloacal, fue la de los PBDEs. Este canal colector recibe los efluentes líquidos de algunas de las empresas más importantes del polo petroquímico de Bahía Blanca (UTN-MBB, 2014), incluyendo DOW Argentina, donde se produce etileno y polietileno de baja y alta densidad (PEBD y PEAD) y UNIPAR, donde se produce soda cáustica y policloruro de vinilo (PVC) (UTN-MBB, 2014). Considerando que los PBDEs son, principalmente, aditivos de plásticos que mejoran la capacidad ignífuga de los mismos actuando como retardantes de llama, sería esperable que se hayan utilizado en estas empresas. Sin embargo, tal como se mencionó en el Capítulo 1, el reporte de Argentina para el convenio de Estocolmo de Naciones Unidas indicó que estos químicos nunca se produjeron en el país ni se importaron o usaron como mezclas técnicas, por lo que su origen al ambiente estaría relacionado únicamente con la meteorización de productos manufacturados importados de otros países. En consecuencia, su presencia en los sedimentos de la desembocadura de este canal no sería esperable. Además, el único congénere que compuso la sumatoria de PBDEs fue el BDE-28, que no es parte mayoritaria de ninguna mezcla técnica de PBDEs (ver **Capítulo 1**). Sería necesario profundizar en este tema en futuras investigaciones.

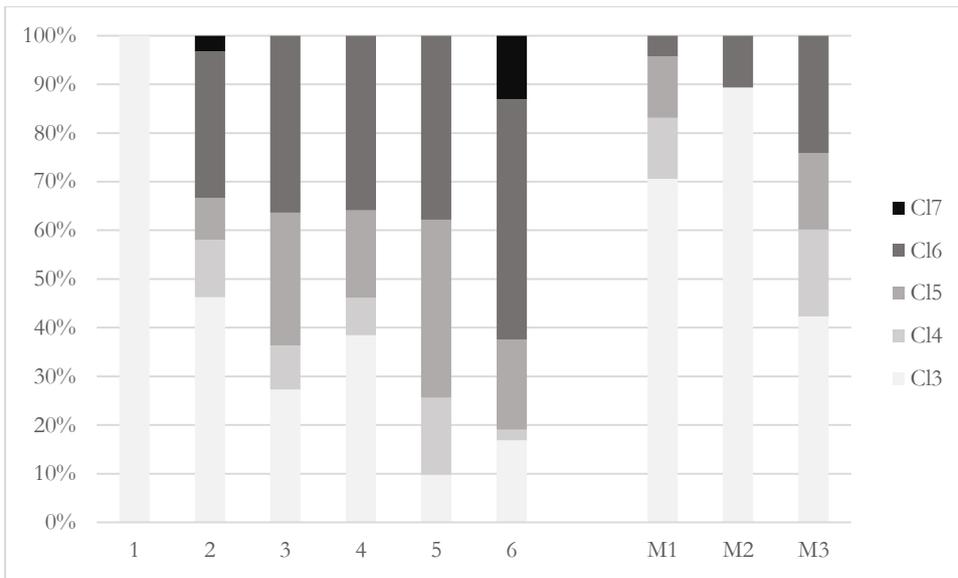


Figura 35. Abundancia relativa de grupos de PCBs de acuerdo al nivel de cloración en sedimentos de los afluentes del estuario de Bahía Blanca (1 al 6) y sitios de muestreo dentro del estuario (M1, M2 y M3)

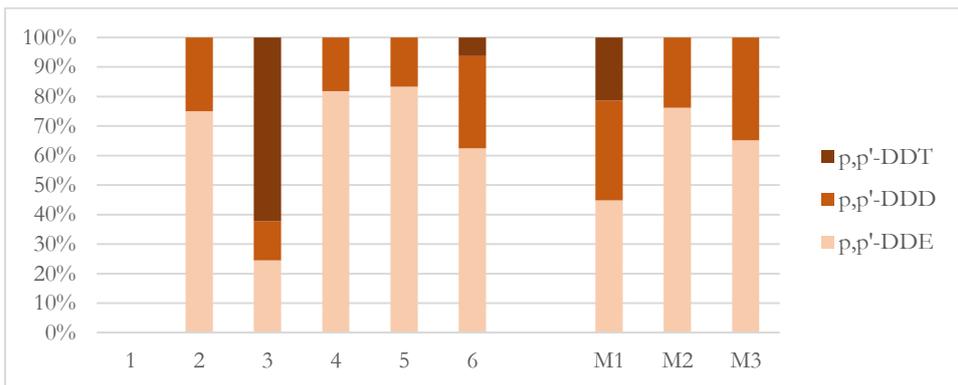


Figura 36. Abundancia relativa de los congéneres de los DDTs en sedimentos de los afluentes del estuario de Bahía Blanca (1 al 6) y sitios de muestreo dentro del estuario (M1, M2 y M3)

5.2. Relación de COPs en el estuario de Bahía Blanca y sus afluentes

A lo largo del capítulo 3 de esta tesis se analizaron diversos aspectos de la contaminación por COPs en el estuario de Bahía Blanca, incluyendo el análisis de la distribución espacial de los mismos en sedimento, agua y mejillones en tres sitios distintos que se muestran, también, en la (M1, M2 y M3). El resto de la tesis tuvo como uno de sus objetivos entender el origen de estos compuestos rastreando las principales fuentes de contaminación potencial del estuario de Bahía Blanca. Así en esta sección se relacionarán los resultados del Capítulo 3 con los del apartado 5.1.

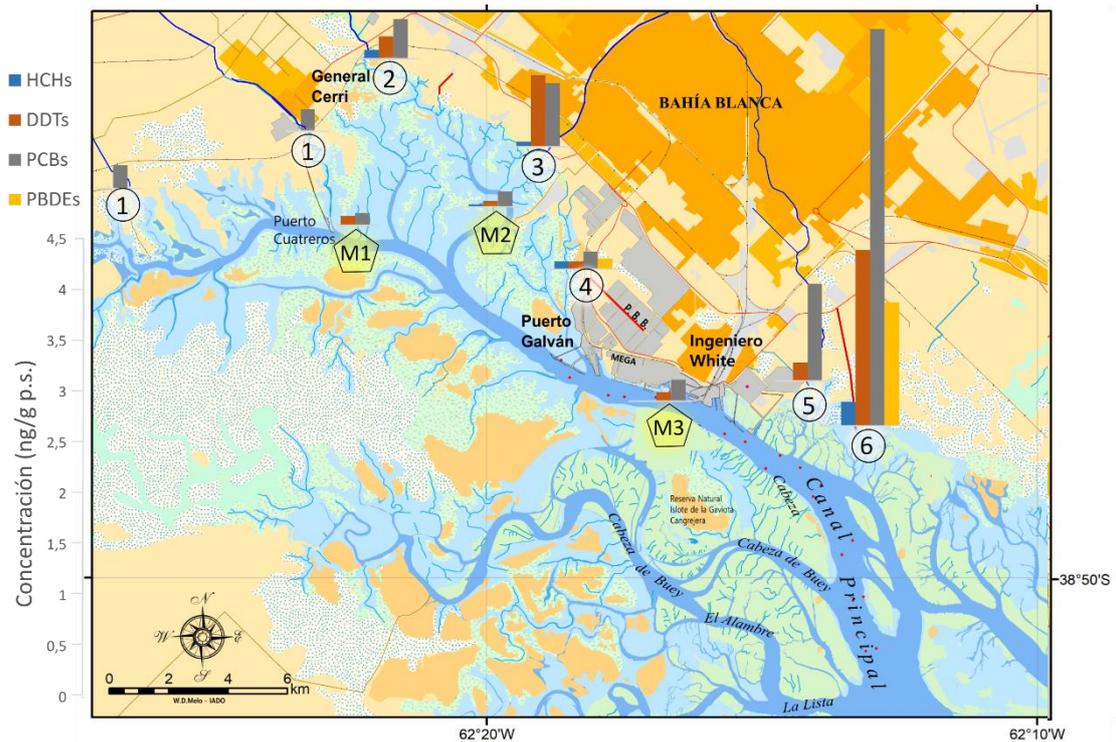


Figura 37. Mapa del área de estudio indicando los sitios de muestreo y concentraciones de HCHs, DDTs, PCBs y PBDEs en sedimentos. En círculos blancos se identifican los afluentes fluviales, cloacales e industriales y en pentágonos amarillos los sitios de muestreo en el estuario de Bahía Blanca analizados en el **Capítulo 3**.

En la **Figura 37** es posible advertir que los niveles de todos los COPs son sustancialmente mayores en los sedimentos de la mayoría de los afluentes en relación a los sitios representativos del estuario de Bahía Blanca. En consecuencia, el efecto dilución estaría jugando un papel fundamental en la dinámica espacial de COPs al ingresar al estuario. Incluso, algunos compuestos, con mayor K_{ow} y, en consecuencia, menos móviles, como los PBDEs no se detectaron en los sedimentos estuariales.

Como se mencionó en el capítulo 3, no hubo diferencias significativas entre las concentraciones de los COPs de los diferentes sitios. Sin embargo, las medianas y promedios de PCBs fueron algo mayores en el sitio M2 y M3. El primero está cerca del canal Maldonado y el arroyo Saladillo de García (sitios 2 y 3 en **Figura 37**) y el segundo está ubicado en el canal principal, relativamente lejos de fuentes puntuales de contaminación, pero relativamente más cerca de las principales descargas de PCBs: la cloaca principal de Bahía Blanca y el arroyo Napostá Grande. En consecuencia, es posible que los PCBs determinados en los sedimentos de los sitios M2 y M3 provengan, principalmente, de dichas fuentes de contaminación. Para corroborarlo deberían realizarse estudios con muestreo de alta densidad desde las desembocaduras hasta los sitios en cuestión.

En cuanto a la abundancia relativa de los compuestos que componen cada serie de COPs analizada, tal como se mencionó en el Capítulo 3, el sitio M3 fue el que presentó mayores proporciones de PCBs altamente halogenados (**Figura 35**), propios de zonas antropizadas y cercanos a fuentes puntuales de contaminación. Este patrón se ha observado en los sedimentos de las desembocaduras de todos los afluentes del estuario, excepto la del río Sauce Chico, y si bien, es un sitio relativamente alejado de las fuentes puntuales de contaminación analizadas existen otros afluentes menores que no han sido analizados como afluentes industriales de empresas del polo petroquímico y la descarga cloacal de Ing. White.

Mientras tanto, las abundancias relativas de los DDTs, la relación DDT parental/metabolitos (DDE+DDD) y la relación DDE/DDD en los sedimentos estuariales coincidieron con las de los sedimentos de los afluentes (**Figura 36**). Esto indicaría que el DDT no ingresaría al estuario como compuesto parental, sino que lo haría como metabolito: DDE o DDD. Por otra parte, en una muestra del sitio M1 se detectó DDT como compuesto parental. Curiosamente, el DDT ni sus metabolitos, fueron detectados en los sedimentos de la desembocadura del río Sauce Chico, que es el afluente más cercano a dicho sitio de muestreo. En cambio, fue detectado en la desembocadura del canal Maldonado y la cloaca principal de Bahía Blanca, pero no se detectó en los sitios M2 y M3 (**Figura 36**), más cercanos a las desembocaduras de dichos afluentes. Entonces, se sugiere que para mejorar la comprensión de la relación entre el contenido de DDTs en el sedimento estuarial y sus afluentes y la dinámica de partículas sería necesario estudios basados en muestreo de alta densidad desde la desembocadura hasta los sitios de muestreo representativos del estuario.

5.3. Conclusiones

Este capítulo aportó información preliminar muy importante al conocimiento del origen de los contaminantes orgánicos persistentes presentes en el estuario de Bahía Blanca. A partir de los análisis de las concentraciones y las abundancias relativas de los diferentes compuestos se concluyó que los afluentes industriales, fluviales/pluviales y cloacales constituyen fuentes puntuales importantes de contaminación por COPs.

Los sedimentos de la desembocadura del emisario de la planta de tratamiento Cuenca Principal de Bahía Blanca fueron los más contaminados de todo el estudio, por lo que, sería la principal fuente de contaminación puntual del estuario de Bahía Blanca. La segunda y tercera fuente de contaminación por COPs en importancia serían el arroyo Napostá Grande y el canal Maldonado. Afortunadamente al momento de la realización de esta tesis se están implementando medidas

que mejorarían sustancialmente la calidad de agua del efluente cloacal en la planta de tratamiento. Sin embargo, no existe ningún plan que contemple la mejora en la calidad del agua de los desagües pluviales y escorrentía superficial de la ciudad de Bahía Blanca, principales fuentes de COPs del canal Maldonado y arroyo Sauce Chico. Se espera, entonces, que este trabajo pueda ser utilizado como información de base para el desarrollo de nuevas investigaciones sobre el ingreso y transporte de contaminantes al estuario y la implementación de medidas que persigan la mejora continua de la calidad ambiental de los cursos de agua del sudoeste bonaerense, el estuario de Bahía Blanca y el Mar Argentino.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES

1. Evaluación de Químicos Altamente Tóxicos

Este estudio ha permitido la evaluación pionera de químicos altamente tóxicos y de relevancia ambiental en una región de Argentina de gran importancia económica, social y ecológica. Los químicos en cuestión, regulados a nivel internacional por el Convenio de Estocolmo de las Naciones Unidas, fueron detectados de manera consistente en todas las muestras analizadas, que incluyeron sedimentos, material particulado suspendido en el agua, mejillones y caracoles dulceacuícolas en el estuario de Bahía Blanca y sus afluentes más significativos.

2. Niveles y Riesgo Ambiental

A pesar de la presencia de estos químicos, los niveles encontrados se mantuvieron en rangos bajos en comparación con los reportados en otras regiones del mundo y con los estándares internacionales de calidad ambiental y riesgo ecotoxicológico. Por lo tanto, no parecen plantear un riesgo significativo para el desarrollo y la supervivencia de la vida silvestre en el área de estudio.

3. Fuentes de Contaminación

No obstante, se identificaron áreas de relativa importancia en términos de contaminación ambiental, especialmente aquellas vinculadas a las zonas urbanas e industriales. Estos sitios mostraron niveles considerablemente más altos de químicos, lo que sugiere una conexión con descargas urbanas, industriales y fluviales. La ciudad de Bahía Blanca, a través de sus sistemas cloacales, el canal Maldonado y el arroyo Napostá Grande, se destaca como la principal fuente de contaminación de COPs en el estuario de Bahía Blanca.

4. Disponibilidad de COPs para la Biota

La detección de contaminantes orgánicos persistentes en mejillones del estuario de Bahía Blanca (Capítulo 3) y en caracoles dulceacuícolas del arroyo Napostá Grande y río Sauce Chico (Capítulo 4) demuestra que estos compuestos no solo están presentes en el ambiente, sino que también están disponibles para los organismos que habitan la región. Las concentraciones de la mayoría de los COPs en estos organismos superaron las de los sedimentos, y el factor de acumulación biota-sedimento (BSAF) fue mayor que 1 en estos casos, indicando la bioacumulación de los químicos en estas especies.

5. Seguridad Alimentaria

Se ha evaluado la seguridad del consumo de mejillones, y los resultados indican que, desde el punto de vista del contenido de contaminantes orgánicos persistentes, el consumo de estos organismos sería seguro para los seres humanos. Aunque el consumo de mejillones no es común en la región, esta información podría extrapolarse a bivalvos y otros organismos de interés comercial en el estuario.

6. Comportamiento Temporal y Bioacumulación

Se observó un patrón estacional en las concentraciones de los COPs en mejillones del estuario de Bahía Blanca. Las concentraciones de todos los COPs detectados (DDTs, PCBs y PBDEs) aumentaron de otoño a primavera y disminuyeron de primavera a otoño. Además, la abundancia relativa de los congéneres menos halogenados siguió el mismo patrón, mientras que los más halogenados siguieron el patrón inverso. Esto se atribuye al ciclo reproductivo anual,

que provoca la migración de COPs hacia los gametos durante su desarrollo y su liberación al ambiente durante el verano.

7. Contribuciones Metodológicas

Aunque no fue el objetivo principal de esta tesis, se ha contribuido al desarrollo y optimización de métodos analíticos que permiten el análisis de cuatro series de compuestos de importancia ambiental y social. Estos métodos cumplen con estándares internacionales en cuanto a límites de detección, reproducibilidad y recuperación. La utilización de técnicas analíticas e instrumentales avanzadas, así como procesamientos selectivos, ha mejorado significativamente la calidad de los análisis. Estos avances incluyen el uso de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas con tecnología de triple cuadrupolo (GC-MS/MS).

8. Perspectivas Futuras

La capacidad analítica desarrollada en esta tesis permitirá abordar en profundidad diversos aspectos de la contaminación por COPs en la región. Entre estos aspectos se destacan el análisis de la deposición húmeda y seca, la partición aire-suelo promovida por las Sierras de la Ventana, el estudio detallado de las potenciales fuentes de contaminación del estuario asociadas a las áreas urbanas e industriales, como efluentes cloacales, industriales y pluviales, y el efecto de "dilución" al ingresar en el estuario de Bahía Blanca.

9. Contribución al Conocimiento

Esperamos que este trabajo constituya un aporte importante al conocimiento de la contaminación por estos compuestos en el estuario de Bahía Blanca y su zona de influencia, así como a su comportamiento ambiental. Además, aspiramos a que esta investigación pueda servir como información de base para futuras investigaciones sobre la dinámica ambiental de estos compuestos y compuestos similares. Asimismo, se espera que los hallazgos contribuyan al desarrollo de programas e iniciativas que busquen mejorar la calidad de los ambientes acuáticos en la región del sudoeste bonaerense.

BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, G., Li, L. y Breivik, K., 2019. Global historical stocks and emissions of PBDEs. *Environmental science & technology*. 53(11), 6330-6340.
- Abbassy, M.M.S., 2018. Distribution pattern of persistent organic pollutants in aquatic ecosystem at the Rosetta Nile branch estuary into the Mediterranean Sea, North of Delta, Egypt. *Marine pollution bulletin*. 131, 115-121.
- Adeleye, A.O., Jin, H., Di, Y., Li, D., Chen, J. y Ye, Y., 2016. Distribution and ecological risk of organic pollutants in the sediments and seafood of Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, East China Sea. *Science of the Total Environment*. 541, 1540-1548.
- Aguilar, A., 1987. Using organochlorine pollutants to discriminate marine mammal populations: a Review and critique of the methods. *Marine Mammal Science*. 3, 242-262.
- Akhil, P.S. y Sujatha, C.H., 2014. Spatial budgetary evaluation of organochlorine contaminants in the sediments of Cochin Estuary, India. *Marine pollution bulletin*. 78 (1-2), 246-251.
- Akkanen, J. y Kukkonen, J.V.K., 2001. Effects of water hardness and dissolved organic material on bioavailability of selected organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 2303-2308.
- Alexander, M., 1981. Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern. *Science*. 211, 132-138.
- Alvarez, N., 1998. Productos fitosanitarios. Su evolución en Argentina. Cámara Argentina de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE).
- Amin, O.A., Comoglio, L.I., y Sericano, J.L., 2011. Polynuclear aromatic and chlorinated hydrocarbons in mussels from the coastal zone of Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina. *Environmental toxicology and chemistry*. 30(3), 521-529.
- Arias, A. H., Vazquez-Botello, A., Diaz, G. y Marcovecchio, J.E., 2013. Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in navigation channels, harbors and industrial areas of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *International Journal of Environmental Research*. 7(4), 925-936.
- Arias, A.H., Pereyra, M.T. y Marcovecchio, J.E., 2011. Multi-year monitoring of estuarine sediments as ultimate sink for DDT, HCH, and other organochlorinated pesticides in Argentina. *Environmental monitoring and assessment*. 172, 17-32.
- Bacon, C.E., Jarman, W.M., y Costa, D.P., 1992. Organochlorine and polychlorinated biphenyl levels in pinniped milk from the Arctic, the Antarctic, California and Australia. *Chemosphere*. 24, 779-791.
- Baird, Colin., 2018. *Química ambiental*. Barcelona: Editorial Reverté.

- Bakke, T., Kallqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G.D. y Hylland, K., 2010. Development of sediment quality criteria in Norway. *Journal of Soils and Sediments*. 10, 172–178.
- Baqar, M., Sadeq, Y., Ahmad, S.R., Mahmood, A., Li, J. y Zhang, G., 2018. Organochlorine contaminants in freshwater mussels; occurrence, bioaccumulation pattern, spatio-temporal distribution and human health risk assessment from the tributaries of River Ravi, Pakistan. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. 24(5), 1268-1290.
- Beard, J., 2006. DDT and human health. *Science of the total environment*. 355(1-3), 78-89.
- Belfroid, A.C., Sijm, D.T.H.M. y Van Gestel, C.A.M., 1996. Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates. *Environmental Reviews*. 4, 276–299.
- Belháčová-Minaříková, M., Allan, I. y Vrana, B., 2022. Comparing total and accessible concentrations of hydrophobic organic contaminants in sediments and suspended particulate matter in the Danube River. *Environmental Science and Pollution Research*. 29(27), 40954-40963.
- Bellas, J., González-Quijano, A., Vaamonde, A., Fumega, J., Soriano, J.A. y González, J.J., 2011. PCBs in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the N–NW Spanish coast: Current levels and long-term trends during the period 1991–2009. *Chemosphere*. 85(3), 533-541.
- Benali, I., Boutiba, Z., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., Rouane-Hacene, O. y Chèvre, N., 2017. Spatial distribution and biological effects of trace metals (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic micropollutants (PCBs, PAHs) in mussels *Mytilus galloprovincialis* along the Algerian west coast. *Marine Pollution Bulletin*. 115(1-2), 539-550.
- Binelli, A. y Provini, A., 2003. DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore. *Chemosphere*. 52(4), 717-723.
- Birch, G.F., 2011. Indicators of anthropogenic change and biological risk in coastal aquatic environments. *Wolanski E, McLusky DS. Treatise on estuarine and coastal science. Ed. Waltham: Academic Press. Publisher: Elsevier. 235-270.*
- Bitman, J., Cecil, H.C., Harris, S.J. y Fries, G.F., 1969. DDT induces a decrease in eggshell calcium. *Nature*. 224, 44-46.
- Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J. y Gallardo, S., 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry*. 40, 1999-2013.
- Bruno, J.E., Gaspari, F.J., Presutti, M.E., Oroná, C. y Cornelly, I.O., 1999. Manejo Integral de las Cuencas Hidrográficas del Partido de Tornquist. Estudio de Prefactibilidad Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina, 120 pp.

- Bryan, A.M., Olafsson, P.G. y Stone, W.B., 1987. Disposition of low and high environmental concentrations of PCBs in snapping turtle tissues. *Bulletin Of Environmental Contamination and Toxicology*. 38, 1000-1005.
- Buah-Kwofie, A. y Humphries, M.S., 2017. The distribution of organochlorine pesticides in sediments from iSimangaliso Wetland Park: Ecological risks and implications for conservation in a biodiversity hotspot. *Environmental pollution*. 229, 715-723.
- Buah-Kwofie, A., Humphries, M.S. y Pillay, L., 2018. Bioaccumulation and risk assessment of organochlorine pesticides in fish from a global biodiversity hotspot: iSimangaliso Wetland Park, South Africa. *Science of the total environment*. 621, 273-281.
- Burgess, R.M., 2012. Guidelines for Using Passive Samplers to Monitor Organic Contaminants at Superfund Sediment Sites. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-11/115.
- Burnett, L.J., Sorenson, K.J., Brandt, J., Sandhaus, E.A., Ciani, D., Clark, M., David, C., Theule, J., Kasielke, S. y Risebrough, R.W., 2013. Eggshell thinning and depressed hatching success of California condors reintroduced to central California. *Condor*. 115, 477-491.
- Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D. y Ishaq, R., 2004. Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere*. 55(7), 1043-1052.
- Campillo, J. A., Fernández, B., García, V., Benedicto, J. y León, V. M., 2017. Levels and temporal trends of organochlorine contaminants in mussels from Spanish Mediterranean waters. *Chemosphere*. 182, 584-594.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. Canadian Environmental Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. <https://ccme.ca/en/resources>
- Canales-Aguirre, A., Padilla-Camberos, E., Gómez-Pinedo, U., Salado-Ponce, H., Feria-Velasco, A. y De Celis, R., 2011. Genotoxic effect of chronic exposure to DDT on lymphocytes, oral mucosa and breast cells of female rats. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 8, 540-553.
- Carson, R., 1962. Silent spring III. *New Yorker*, 23.
- Carvalho, P.N., Rodrigues, P.N.R., Basto, M.C.P. y Vasconcelos, M.T.S.D., 2009. Organochlorine pesticides levels in Portuguese coastal areas. *Chemosphere*. 75 (5), 595-600.
- Cetin, B., Ozer, S., Sofuoglu, A. y Odabasi, M., 2006. Determination of Henry's law constant of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature. *Atmospheric Environment*. 40, 4538-4546.

- Chai, M., Ding, H., Shen, X. y Li, R. 2019a. Contamination and ecological risk of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface sediments of mangrove wetlands: A nationwide study in China. *Environmental Pollution*. 249, 992-1001.
- Chai, M., Li, R., Shi, C., Shen, X., Li, R. y Zan, Q. 2019b. Contamination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in urban mangroves of Southern China. *Science of the Total Environment*. 646, 390-399.
- Chen, K., Cai, M., Wang, Y., Chen, B., Li, X., Qiu, C., Huang, S., Sun, J., Liu, X., Qian, B. y Ke, H., 2020. Organochlorine Pesticides in Sediment of Zhang River Estuary Mangrove National Natural Reserve: The Implication of Its Source Change in China's Mangroves. *Sustainability*. 12(7), 3016.
- Ciffroy, P., 2018. Modelling the Fate of Chemicals in Surface Waters. In: Ciffroy P. et al. (eds.), Modelling the Fate of Chemicals in the Environment and the Human Body. The Handbook of Environmental Chemistry. 57, 77-100.
- Colborn, T. y Smolen, M.J., 1996. Epidemiological analysis of persistent organochlorine contaminants in cetaceans. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 146, 91-172.
- Colborn, T., VomSaal, F.S. y Soto, A.M., 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*. 101, 378-384.
- Commendatore, M.G., Franco, M.A., Gomes Costa, P., Castro, I.B., Fillmann, G., Bigatti, G., Esteves, J.L. y Nieves, M.L., 2015. Butyltins, polyaromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and polychlorinated biphenyls in sediments and bivalve mollusks in a mid-latitude environment from the Patagonian coastal zone. *Environmental toxicology and chemistry*. 34(12), 2750-2763.
- Commendatore, M.G., Yorio, P., Scenna, L., Ondarza, P.M, Suárez, N., Marinao, C. y Miglioranza, K.S.B., 2018. Persistent organic pollutants in sediments, intertidal crabs, and the threatened Olrog's gull in a northern Patagonia salt marsh, Argentina. *Marine pollution bulletin*. 136, 533-546.
- Corsolini, S., Baroni, D., Martellini, T., Pala, N. y Cincinelli, A., 2019. PBDEs and PCBs in terrestrial ecosystems of the Victoria Land, Antarctica. *Chemosphere*. 231, 233-239.
- Dachs, J. y Méjanelle, L., 2010. Organic pollutants in coastal waters, sediments, and biota: a relevant driver for ecosystems during the Anthropocene? *Estuaries and Coasts*. 33(1), 1-14.
- D'Amato, C., Torres, J.P.M. y Malm, O., 2002. DDT (diclorodifeniltricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental -umarevisão. *Química Nova*. 25, 995-1002.

- Dang, V.D., Kroll, K.J., Supowit, S.D., Halden, R.U. y Denslow, N.D., 2016. Tissue distribution of organochlorine pesticides in largemouth bass (*Micropterus salmoides*) from laboratory exposure and a contaminated lake. *Environmental Pollution*. 216, 877-883.
- Darilmaz, E., Alyuruk, H., Kontas, A., Altay, O., Uluturhan, E. y Bilgin, M., 2019. Distributions and Sources of PAHs and OCPs in Surficial Sediments of Edremit Bay (Aegean Sea). *Archives of environmental contamination and toxicology*. 77(2), 237-248.
- Dasgupta, S., Peng, X., Chen, S., Li, J., Du, M., Zhou, Y.H., Zhong, G., Xu, H. y Ta, K., 2018. Toxic anthropogenic pollutants reach the deepest ocean on Earth. *Geochemical Perspectives Letters*. 7, 22-26.
- Davies, B.E., 1974. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*. 38(1), 150-151.
- De Weert, J., De La Cal, A., Van Den Berg, H., Murk, A., Langenhoff, A., Rijnaarts, H. y Grotenhuis, T., 2008. Bioavailability and biodegradation of nonylphenol in sediment determined with chemical and bioanalysis. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 27(4), 778-785.
- Debruyne, A.M., Meloche, L.M., Lowe, C.J., 2009. Patterns of bioaccumulation of polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl congeners in marine mussels. *Environmental Science & Technology*. 43(10), 3700-3704.
- Deferrari, G., Arona, E., Sanchez, J. y Diodato, S., 2019. Caracoles Chilina: Chilina sp. La Lupa. Colección Fuegoína De divulgación científica. 14, 23-26.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.P., Giudice, L.C., Hauser, R., Prins, G.S., Soto, A.M., Zoeller, R.T. y Gore, A.C., 2009. Endocrine-disrupting chemicals: An Endocrine Society scientific statement. *Endocrine Reviews*. 30, 293-342.
- Diamond, M.L., Bhavsar, S.P., Helm, P.A., Stern, G.A. y Alaei, M., 2005. Fate of organochlorine contaminants in arctic and subarctic lakes estimated by mass balance modelling. *Science of the total environment*. 342(1-3), 245-259.
- Díaz-Jaramillo, M., Laitano, M.V., Gonzalez, M. y Miglioranza, K.S.B., 2018. Spatio-temporal trends and body size differences of OCPs and PCBs in *Laonereis culveri* (Polychaeta: Nereididae) from Southwest Atlantic estuaries. *Marine pollution bulletin*. 136, 107-113.
- Doody, J.P. y Cushing, B.S., 2002. An evaluation of environmental dredging for remediation of contaminated sediment. *Handbook of Complex Environmental Remediation Problems*. McGraw-Hill, New York.
- Dosis, I., Athanassiadis, I. y Karamanlis, X., 2016. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from cultures and natural population. *Marine Pollution Bulletin*. 107(1), 92-101.

- Estebenet, A.L., Cazzaniga, N.J. y Pizani, N.V., 2002. The natural diet of the Argentinean endemic snail *Chilina parchappii* (Basommarophora: Chilinidae) and two other coexisting pulmonate gastropods. *VELIGER-BERKELEY*. 45(1), 71-78.
- Falconer, R. L., y Bidleman, T.F., 1994. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmospheric Environment*. 28(3), 547-554.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T. y Harner, T., 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*. 31(15), 2289-2296.
- Fontenelle, F.R., Taniguchi, S., da Silva, J. y Lourenco, R.A., 2019. Environmental quality survey of an industrialized estuary and an Atlantic Forest Biosphere Reserve through a comparative appraisal of organic pollutants. *Environmental Pollution*. 248, 339-348.
- Fraser, M.A., Chen, L., Ashar, M., Huang, W., Zeng, J., Zhang, C. y Zhang, D., 2020. Occurrence and distribution of microplastics and polychlorinated biphenyls in sediments from the Qiantang River and Hangzhou Bay, China. *Ecotoxicology and environmental safety*. 196, 110536.
- Freije, R.H., Spetter, C.V., Marcovecchio, J.E., Popovich, C.A., Botté, S., Negrín, V., Arias, A.H., Delucchi, F. y Asateasuain, R.O., 2008. Water chemistry and nutrients of Bahía Blanca estuary. En: Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in Latin America. R. Neves, J. Baretta, M. Mateus (Eds), Part C: From shallow water to the deep fjord: The study sites, IST Press, Lisboa, Portugal, pp. 241 – 254.
- Furuya, H., Yamada, T., Ohyagi, Y., Ikezoe, K., Miyoshi, T., Fujii, N. y Kira, J., 2005. Neurological signs and symptoms in patients with chronic PCB poisoning (Yusho accident) for more than 36 years. *Journal of Dermatological Science*. 1, S39-S44.
- Gajski, G., Gerić, M., Ravlić, S., Capuder, Z. y Garaj-Vrhovac, V., 2012. Presence of Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) in Croatia and Evaluation of Its Genotoxicity. , Insecticides – Pest Engineering, Dr. Farzana Perveen (Ed.), *IntechOpen*.
- Galvao, P., Henkelmann, B., Longo, R., Dorneles, P.R., Torres, J.P.M., Malm, O. y Schramm, K.W., 2014. Partition of organochlorine concentrations among suspended solids, sediments and brown mussel *Perna perna*, in tropical bays. *Chemosphere*. 114, 9-15.
- Georgieva, S., Stancheva, M. y Makedonski, L., 2016. Investigation about the presence of organochlorine pollutants in mussels from the Black Sea, Bulgaria. *Ovidius University Annals of Chemistry*. 27(1), 8-12.

- Girones, L., Oliva, A.L., Marcovecchio, J.E. y Arias, A.H., 2020. Spatial distribution and ecological risk assessment of residual organochlorine pesticides (OCPs) in South American marine environments. *Current environmental health reports*. 7, 147-160.
- Girones, L., Oliva, A.L., Negrin, V.L., Marcovecchio, J.E., Arias, A.H., 2021. Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling. *Marine Pollution Bulletin*. 172, 112864.
- Green, N. W., Schøyen, M., Øxnevad, S., Ruus, A., Allan, I., Hjermann, D., Høgåsen, T., Beylich, B., Jarle, H., Espen, L., Lise Ann, T. y Bæk, K., 2016. *Contaminants in coastal waters of Norway 2015. Miljøgifter i norske kystområder 2015*. Norsk institutt for vannforskning.
- Guillette Jr, L.J., Crain, D.A., Rooney, A.A. y Pickford, D.B., 1995. Organization versus activation: the role of endocrine-disrupting contaminants (EDCs) during embryonic development in wildlife. *Environmental Health Perspectives*. 103(6), 157-164.
- Gustafsson, K., Björk, M., Burreau, S. y Gilek, M., 1999. Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*). *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 18(6), 1218-1224.
- Haijun, H., Huayang, G., Jinxian, H. y Zhen, X., 2019. Analyses of the Compositional Characteristics and Sources of the Organochlorine Pesticides in the Surface Sediments of Guanghai Bay, Taishan City, Guangdong Province. *Acta Geologica Sinica-English Edition*. 93(S2), 65-67.
- Hao, Y., Li, Y., Han, X., Wang, T., Yang, R., Wang, P., Xiao, K., Li, W., Lu, H., Fu, J., Wang, Y., Shi, J., Zhang, Q. y Jiang, G., 2019. Air monitoring of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in West Antarctica during 2011–2017: Concentrations, temporal trends and potential sources. *Environmental Pollution*. 249, 381-389.
- Harwood, A.D., Landrum, P.F. y Lydy, M.J., 2012. Can SPME fiber and tenax methods predict the bioavailability of biotransformed insecticides? *Environmental Science and Technology*. 46, 2413-2419.
- Hayes, T. B. y Hansen, M., 2017. From silent spring to silent night: agrochemicals and the anthropocene. *Elementa: Science of the Anthropocene*. 5, 57.
- Herceg-Romanić, S., Kljaković-Gašpić, Z., Klinčić, D. y Ujević, I., 2014. Distribution of persistent organic pollutants (POPs) in cultured mussels from the Croatian coast of the Adriatic Sea. *Chemosphere*. 114, 69-75.

- Hough, P., 2000. Institutions for controlling the global trade in hazardous chemicals: the 1998 Rotterdam Convention. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions*. 10, 161-164.
- Hu, Y., Pei, N., Sun, Y., Xu, X., Zhang, Z., Li, H., Wang, W., Zuo, Z., Xiong, Y., Zeng, Y., He, K. y Mai, B., 2019. Halogenated flame retardants in mangrove sediments from the Pearl River Estuary, South China: comparison with historical data and correlation with microbial community. *Chemosphere*. 227, 315-322.
- Hu, Y., Sun, Y., Pei, N., Zhang, Z., Li, H., Wang, W., Xie, J., Xu, X., Luo, X. y Mai, B., 2020. Polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in mangrove plants from Futian National Nature Reserve of Shenzhen City, South China. *Environmental Pollution*. 260, 114087.
- Huber, A., 2018. Determining Potential Uptake Pathways of Persistent Organic Pollutants and Heavy Metals in Jobos Bay National Estuarine Research Reserve, Puerto Rico. Tesis de Maestría. University of South Florida St. Petersburg. 172.
- Hummel, H., Bogaards, R.H., Nieuwenhuize, J., De Wolf, L., y Van Liere, J.M., 1990. Spatial and seasonal differences in the PCB content of the mussel *Mytilus edulis*. *Science of the total environment*. 92, 155-163.
- Iannuzzi, J., Butcher, M. y Iannuzzi, T., 2011. Evaluation of potential relationships between chemical contaminants in sediments and aquatic organisms from the lower Passaic River, New Jersey, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 30(7), 1721-1728.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2022. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–125, IARC, Lyon, France. <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadística y Censos de la República Argentina), 2022. CENSO NACIONAL DE POBLACIÓN, HOGARES Y VIVIENDAS 2022.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N. y Tatsukawa, R., 1993. Distribution of persistent organochlorine pollutants in oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science & Technology*. 27, 1080-1098.
- Jacobson, J.L. y Jacobson, S.W., 1993. A four-year followup study of children born to consumers of Lake Michigan fish. *Journal of Great Lakes Research*. 19(4), 776-783.
- Jensen, S., Johnels, A. G., Olsson, M. y Otterlind, G., 1969. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature*. 224(5216), 247-250.
- Jin, M., Fu, J., Xue, B., Zhou, S., Zhang, L. y Li, A., 2017. Distribution and enantiomeric profiles of organochlorine pesticides in surface sediments from the Bering Sea, Chukchi Sea and adjacent Arctic areas. *Environmental pollution*. 222, 109-117.

- Jin, Y., Hong, S.H., Li, D., Shim, W.J. y Lee, S.S., 2008. Distribution of persistent organic pollutants in bivalves from the northeast coast of China. *Marine Pollution Bulletin*. 57(6-12), 775-781.
- Jurado, E. y Dachs, J., 2008. Seasonality in the "grasshopping" and atmospheric residence times of persistent organic pollutants over the oceans. *Geophysic Research Letters*. 35, L17805
- Kajiwara, N., Matsuoka, S., Iwata, H., Tanabe, S., Rosas, F. C. W., Fillmann, G. y Readman, J.W., 2004. Contamination by persistent organochlorines in cetaceans incidentally caught along Brazilian coastal waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 46, 124-134.
- Kalyani, C.S, 2016. Assessment of organic & heavy metal pollution in mangrove areas of Krishna river basin, Andhra Pradesh. *Journal of Advanced Studies in Agricultural, Biological and Environmental Sciences*. 3(4).
- Kang, J.H. y Kondo, F., 2005. Bisphenol A degradation in seawater is different from that in river water. *Chemosphere*. 60(9), 1288-1292.
- Kleivane, L., Severinsen, T., Lydersen, C., Berg, V. y Skaare, J.U., 2004. Total blubber burden of organochlorine pollutants in phocid seals; methods and suggested standardization. *Science of the Total Environment*. 320, 109-119.
- Knezovich, J.P., Harrison, F.L. y Wilhelm, R.G., 1987. The bioavailability of sediment-sorbed organic chemicals: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*. 32, 233-245.
- Kutz, F.W., Wood, P.H. y Bottimore, D.P., 1991. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 120, 1-82.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C. y Harvey, E., 2006. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental science & technology*. 40(20), 6247-6254.
- Langness, M., Nordstrom, D. y West, J., 2022. Stormwater Action Monitoring 2019/2020 Puget Sound Nearshore Mussel Monitoring Survey.
- Lasaga, A.C., 2014. *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton university press.
- Lee, K.M., Kruse, H. y Wassermann, O., 1996. Seasonal fluctuation of organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic Sea. *Chemosphere*. 32(10), 1883-1895.
- Li, N., Wania, F., Lei, Y.D., y Daly, G.L., 2003. A comprehensive and critical compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for selected polychlorinated biphenyls. *Journal of physical and chemical reference data*. 32(4), 1545-1590.
- Liu, M., Cheng, S., Ou, D., Yang, Y., Liu, H., Hou, L., Gao, L. y Xu, S., 2008. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. *Environmental Pollution*. 156(1), 168-173.

- Liu, X.C., Wu, W.C., Zhang, Y.B., Wang, T., Zhao, J.G., Chen, Z.H., 2017. Occurrence, profiles, and ecological risks of polybrominated diphenyl ethers in mangrove sediments of Shantou, China. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(4), 3608-3617.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L. y Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental management*. 19(1), 81-97.
- Lv, M., Luan, X., Guo, X., Liao, C., Guo, D., Miao, J., Wu, X., Zhou, R., Liu, D., Wang, D., Zhao, Y. y Chen, L., 2020. A national-scale characterization of organochlorine pesticides (OCPs) in intertidal sediment of China: Occurrence, fate and influential factors. *Environmental Pollution*. 257, 113634.
- Lyytikäinen, M., Hirva, P., Minkinen, P., Hamalainen, H., Rantalainen, A., Mikkelsen, P., Paasivirta, K. y Kukkonen, J.V.K., 2003. Bioavailability of sediment-associated PCDD/Fs and PCDEs: Relative importance of contaminant and sediment characteristics and biological factors. *Environmental Science and Technology*. 37, 3926–3934.
- Ma, Y., Xie, Z., Halsall, C., Möller, A., Yang, H., Zhong, G., Cai, M. y Ebinghaus, R., 2015. The spatial distribution of organochlorine pesticides and halogenated flame retardants in the surface sediments of an Arctic fjord: The influence of ocean currents vs. glacial runoff. *Chemosphere*. 119, 953-960.
- Mackay, D., 1982. Correlation of bioconcentration factors. *Environmental Science & Technology*. 16(5), 274–278.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. y Lee, S.C., 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC press.
- Maphosa, F., de Vos, W.M. y Smidt, H., 2010. Exploiting the ecogenomics toolbox for environmental diagnostics of organohalide-respiring bacteria. *Trends in Biotechnology*. 28, 308–316.
- Markowitz, G., 2018. From industrial toxins to worldwide pollutants: A brief history of polychlorinated biphenyls. *Public Health Reports*. 133(6), 721-725.
- Markowitz, G. y Rosner, D., 2018. Monsanto, PCBs, and the creation of a “world-wide ecological problem”. *Journal of Public Health Policy*. 39, 463-540.
- Martín, P.R., 1999. Estudios ecológicos sobre los gasterópodos del arroyo Napostá Grande. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Martín, P.R., 2003. Allometric Growth and Inter-Population Morphological Variation of the Freshwater Snail *Chilina parchappii* (Gastropoda: Chiliniidae) in the Napostá Grande Stream, Southern Pampas, Argentina, *Studies on Neotropical Fauna and Environment*. 38(1), 71-78

- Melo, W., 2004. Génesis del estuario de Bahía Blanca: Relación morfodinámica y temporal con su cuenca hidrográfica. Tesis Doctoral. Departamento de Geografía y Turismo, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- Melo, W.D., Schillizzi, R., Perillo, G.M. y Piccolo, M., 2003. Influencia del área continental pampeana en la evolución morfológica del estuario de Bahía Blanca. *Revista de la Asociación Argentina de Sedimentología*. 10(1), 39-52.
- Menone, M.L., Miglioranza, K.S., Iribarne, O., de Moreno, J.E.A. y Moreno, V.J., 2004. The role of burrowing beds and burrows of the SW Atlantic intertidal crab *Chasmagnathus granulata* in trapping organochlorine pesticides. *Marine pollution bulletin*. 48(3-4), 240-247.
- Milun, V., Grgas, D. y Dragičević, T.L., 2016. Assessment of PCB and chlorinated pesticide accumulation in mussels at Kaštela Bay (Eastern Adriatic). *Science of the Total Environment*. 562, 115-127.
- Ministerio de ambiente de Brasil, 2015. National Implementation Plan of Stockholm Convention in Brazil. United Nations Environment Programme. 2015. <http://chm.pops.int/Implementation/NIPs/NIPTransmission/tabid/253/Default.aspx>.
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F. y Triassi, M., 2016. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. *Science of the Total Environment*. 571, 1001-1016.
- Morales, P., Roscales, J.L., Muñoz-Arnanz, J., Barbosa, A. y Jiménez, B., 2022. Evaluation of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in two penguin species from Antarctica. *Chemosphere*. 286, 131871.
- Mori, T. y Nagasawa, H., 1988. *Toxicity of hormones in perinatal life*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Mwevura, H., Bouwman, H., Kylin, H., Vogt, T. y Issa, M.A., 2020. Organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and polychaete worms from the west coast of Unguja island, Tanzania. *Regional Studies in Marine Science*. 101287.
- Nakanishi, Y., Tokunaga, S., Takayama, K. y Kuwano, K., 2005. Cardiac, pulmonary and renal function in Yusho patients. *Journal of Dermatological Science Supplement*. 1, S33-S38.
- Neves, P.A., Colabuono, F.I., Ferreira, P.A., Kawakami, S.K., Taniguchi, S., Figueira, R.C., Mahiques, M.M., Montone, R.C. y Bicego, M.C., 2018. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary during the last century. *Science of the Total Environment*. 615, 1262-1270.
- Nguyen, T.X., Nguyen, B.T., Tran, H.T.T., Le, T.T., Trinh, T.T., Trinh, T.T., Tu, M.B. y Vo, H.D.T., 2019. The interactive effect of the season and estuary position on the concentration of

- persistent organic pollutants in water and sediment from the Cua Dai estuary in Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*. 26(11), 10756-10766.
- Nieves, C., Isabel, G., María, I., Ana, M. y Julio, C., 2022. Spatial and temporal variability of organochlorine compounds in wild mussels from Galician Rías (2010–2019). *Environmental Advances*. 9, 100258.
- NIP Argentina, 2018. Actualización del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes, COPs, en la República Argentina / coordinación general de Leila Devia; dirigido por Leila Devia. - 1a ed. - San Martín: Instituto Nacional de Tecnología Industrial - INTI, 2018.
- Oliva, A.L., Girones, L., Recabarren-Villalón, T.V., Ronda, A.C., Marcovecchio, J.E., y Arias, A.H., 2022. Occurrence, behavior and the associated health risk of organochlorine pesticides in sediments and fish from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Marine Pollution Bulletin*. 185, 114247.
- Oliva, A.L., La Colla, N.S., Arias, A.H., Blasina, G.E., Lopez Cazorla, A. y Marcovecchio, J.E., 2017. Distribution and human health risk assessment of PAHs in four fish species from a SW Atlantic estuary. *Environmental science and pollution research*. 24(23), 18979-18990.
- OMS (Organización mundial de la salud), 1971. The place of DDT in operations against malaria and other vector-borne diseases. Off. Ree. of WHO, Geneva. 190, 176-182.
- OMS (Organización mundial de la salud), 2006. Indoor residual spraying: use of indoor residual spraying for scaling up global malaria control and elimination: WHO position statement. No. WHO/HTM/MAL/2006.1112.
- Ono, M., Kannan, N., Wakimoto, T. y Tatsukawa, R., 1987. Dibenzofurans a greater global pollutant than dioxins? Evidence from analyses of open ocean killer whale. *Marine Pollution Bulletin*. 18, 640-643.
- Páez-Osuna, F. y Osuna-Martínez, C., 2011. Biomonitores de la contaminación costera con referencia a las costas mexicanas: una revisión sobre los organismos utilizados. *Hidrobiológica*. 21(3), 229-238.
- Parkki, M.G., Marniemi, J. y Vainio, H., 1977. Long-term effects of single and combined doses of DDT and PCB on drug-metabolizing enzymes in rat liver. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 3, 903-911.
- Perillo, G.M. y Piccolo, M.C., 2004. ¿Qué es el estuario de Bahía Blanca? <https://aquadocs.org/handle/1834/32519>.
- Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., Parodi, E. y Freije, R.H., 2001. The Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Coastal marine ecosystems of Latin America*. 205-217.

- Petrovic, M., Farré, M., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, M.S. y Barceló, D., 2013. *Environmental Analysis: Emerging Pollutants*. In *Liquid Chromatography: Applications*, pp. 389-410.
- Piccolo, M.C., 2008. Climatological features of the Bahía Blanca Estuary. En: Neves, R., Baretta, J. y Mateus, M. (eds.), *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America*, IST Press, Lisboa, Portugal, pp. 231-239.
- Piccolo, M.C., y Perillo, G.M., 1990. Physical characteristics of the Bahía Blanca estuary (Argentina). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 31(3), 303-317.
- Pitt, J.A., Drouillard, K.G. y Paterson, G., 2017. Polychlorinated biphenyl bioaccumulation patterns among Lake Erie lower trophic level consumers reflect species ecologies. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 98, 65-70.
- Pouch, A., Zaborska, A., Mazurkiewicz, M., Winogradow, A., y Pazdro, K., 2021. PCBs, HCB and PAHs in the seawater of Arctic fjords—Distribution, sources and risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*. 164, 111980.
- Pozo, K., Kukučka, P., Vaňková, L., Přebilová, P., Klánová, J., Rudolph, A., Banguera, Y., Monsalves, J., Contreras, S., Barra, R. y Ahumada, R., 2015. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Concepción Bay, central Chile after the 2010 Tsunami. *Marine Pollution Bulletin*. 95(1), 480-483.
- Qiu, Y.W., Qiu, H.L., Zhang, G. y Li, J., 2019a. Bioaccumulation and cycling of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in three mangrove reserves of south China. *Chemosphere*. 217, 195-203.
- Qiu, Y.W., Qiu, H.L., Zhang, G. y Li, J., 2019b. Bioaccumulation and cycling of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in three natural mangrove ecosystems of South China. *Science of the Total Environment*. 651, 1788-1795.
- Ramu, K., Kajiwara, N., Sudaryanto, A., Isobe, T., Takahashi, S., Subramanian, A., Ueno, D., Zheng, G.J., Lam, P.K.S., Takada, H., Zakaria, M.P., Viet, P.H., Prudente, M., Tana, T.S. y Tanabe, S., 2007. Asian mussel watch program: contamination status of polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in coastal waters of Asian countries. *Environmental science & technology*. 41(13), 4580-4586.
- Reichenberg, F. y Mayer, P., 2006. Two complementary sides of bioavailability: Accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25, 1239-1245
- Ren, G., Yan, X., Chu, X., Cai, Y., Shi, Y., Zheng, K. y Yu, Z., 2019. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in mangrove sediments of Shantou, China: Occurrence, profiles, depth-distribution, and risk assessment. *Ecotoxicology and environmental safety*. 183, 109564.

- Rigét, F., Bignert, A., Braune, B., Dam, M., Dietz, R., Evans, M. y Wilson, S., 2019. Temporal trends of persistent organic pollutants in Arctic marine and freshwater biota. *Science of the total environment*. 649, 99-110.
- Risebrough, R.W., Rieche, P., Peakall, D.B., Herman, S.T. y Kirven, M.N., 1968. Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem. *Nature*. 220(5172), 1098-1102.
- Rizzi, J., Pérez-Albaladejo, E., Fernandes, D., Contreras, J., Froehner, S. y Porte, C., 2017b. Characterization of quality of sediments from Paranaguá Bay (Brazil) by combined in vitro bioassays and chemical analyses. *Environmental toxicology and chemistry*. 36(7), 1811-1819
- Rizzi, J., Taniguchi, S. y Martins, C.C., 2017a. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban-and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Marine pollution bulletin*. 119(1), 390-395.
- Rosberg, M., Lendle, W., Pfeleiderer, G., Tögel, A., Dreher, E. L., Langer, E., y Mann, T., 2006. Chlorinated hydrocarbons. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 1-186.
- Salvadó, J.A., Grimalt, J.O., López, J.F., Madron, X.D., Pasqual, C. y Canals, M., 2013. Distribution of organochlorine compounds in superficial sediments from the Gulf of Lion, northwestern Mediterranean Sea. *Progress in oceanography*. 118, 235-248.
- Santos, F.R., Neves, P.A., Kim, B.S.M., Taniguchi, S., Lourenço, R.A., Timoszczuk, C.T., Sotão, B.M., Montone, R.C., Figueira, R.C., Mahiques, M.M. y Bicego, M.C., 2020. Organic contaminants and trace metals in the western South Atlantic upper continental margin: Anthropogenic influence on mud depocenters. *Marine Pollution Bulletin*. 154, 111087.
- Sericano, J. y Pucci, A.E., 1984. Chlorinated hydrocarbons in the seawater and surface sediments of Blanca Bay, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 19(1), 27-51.
- Servicio Meteorológico Nacional, 2022. Datos proporcionados por el Centro de Información Meteorológica (CIM) del Servicio Meteorológico Nacional.
- Seth, R., Mackay, D. y Muncke, J., 1999. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science & Technology*. 33(14), 2390-2394.
- SFEI (San Francisco Estuary Institute), 2014. San Francisco Bay Regional Monitoring for Water Quality. California Environmental Data Exchange Network – CEDEN. <https://ceden.waterboards.ca.gov/AdvancedQueryTool>
- Sharpe, R.M. y Skakkebaek, N.E., 1993. Are estrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive tract? *Lancet*. 341, 1392-1395.

- Shen, L., y Wania, F., 2005. Compilation, evaluation, and selection of physical- chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 50(3), 742-768.
- Shete, A., Gunale, V R. y Pandit, G.G., 2009. Organochlorine pesticides in *Avicennia marina* from the Mumbai mangroves, India. *Chemosphere*. 76(11), 1483-1485.
- Simonich, S.L. y Hites, R.A., 1995. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*. 269(5232), 1851-1854.
- Sosa-Ferrera, Z., Mahugo-Santana, C. y Santana-Rodríguez, J.J., 2013. Analytical methodologies for the determination of endocrine disrupting compounds in biological and environmental samples. *BioMed Research International*. 2013, 674838
- Suami, R.B., Sivalingam, P., Al Salah, D.M., Grandjean, D., Mulaji, C.K., Mpiana, P.T., Breider, F., Otamonga, J.P. y Poté, J., 2020. Heavy metals and persistent organic pollutants contamination in river, estuary, and marine sediments from Atlantic Coast of Democratic Republic of the Congo. *Environmental Science and Pollution Research International*. 27.
- Suárez, P., Ruiz, Y., Alonso, A., y San Juan, F., 2013. Organochlorine compounds in mussels cultured in the Ría of Vigo: accumulation and origin. *Chemosphere*. 90(1), 7-19.
- Sun, R.X., Luo, X.J., Tan, X.X., Tang, B., Li, Z.R. y Mai, B.X., 2015. Legacy and emerging halogenated organic pollutants in marine organisms from the Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*. 139, 565-571.
- Takeoka, H., Ramesh, A., Iwata, H., Tanabe, S., Subramanian, A. N., Mohan, D., Magendran, A. y Tatsukawa, R., 1991. Fate of the insecticide HCH in the tropical coastal area of South India. *Marine Pollution Bulletin*. 22, 290-297.
- Tanabe, S., Iwata, H., y Tatsukawa, R., 1994. Global Contamination by Persistent Organochlorines and Their Ecotoxicological Impact on Marine Mammals. *Science of the Total Environment*. 154, 163-177.
- Tham, T.T., Anh, H.Q., Lan, V.M., Truong, N.X., Yen, N.T.H., Anh, N.L., Tri, T.M. y Minh, T.B., 2019. Distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in surface sediment from coastal areas of central Vietnam. *Marine pollution bulletin*. 144, 28-35.
- Tokarz, J.A., Ahn, M.Y., Leng, J., Filley, T.R. y Nies, L., 2008. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers in anaerobic sediment and a Biomimetic system. *Environmental science & technology*. 42(4), 1157-1164.
- Tombesi, N., Pozo, K. y Harner, T., 2014. Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*. 5(2), 170-178.

- Tombesi, N., Pozo, K., Álvarez, M., Příbylová, P., Kukučka, P., Audy, O. y Klánová, J., 2017. Tracking polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and soils from the southwest of Buenos Aires Province, Argentina (South eastern part of the GRULAC region). *Science of the Total Environment*. 575, 1470-1476.
- Tombesi, N., Pozo, K., Arias, A., Alvarez, M., Pribylova, P., Audy, O. y Klánová, J., 2018. Records of organochlorine pesticides in soils and sediments on the southwest of Buenos Aires Province, Argentina. *Environmental Earth Sciences*. 77(11), 403.
- Torrero, M.P., 2009. Río Sauce Chico: estudio hidrográfico para un desarrollo sustentable. Tesis doctoral. Universidad Nacional del Sur.
- Torroglosa, M.E., 2015. Biología reproductiva y crecimiento de *Brachidontes rodriguezii* (d'Orbigny, 1846) en sustratos duros artificiales en playas arenosas de la provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
- UNEP, 1993. United Nations Environment Programme. Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms. In: Reference Methods For Marine Pollution Studies No. 6, p. 28.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2002. Regionally based assessment of persistent toxic substances - Eastern and Western South America. Regional Report.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1975. DDT regulatory history: A brief survey (to 1975). USEPA, <http://www.epa.gov/history/topics/ddt/02.html>
- Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Bahía Blanca (UTN-FRBB) y Municipalidad de Bahía Blanca (MBB), 2014. Estudio de la dinámica (espacial y emporal) de los efluentes líquidos industriales y urbanos en la zona del polo petroquímico y área portuaria de Bahía Blanca. Convenio MBB – UTN FRBB
- USEPA (Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos), 2000. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories, Volume 2: Risk Assessment and Fish Consumption Limits (third ed.) <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/volume2.pdf>
- USEPA IRIS (Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos, Sistema Integrado de Información de Riesgos), 2012. Human health risk assessment; risk based screening table. http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/pdf/NOV_2012_FISH.pdf
- Van Ael, E., Covaci, A., Blust, R. y Bervoets, L., 2012. Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: environmental distribution and bioaccumulation. *Environment international*. 48, 17-27.

- Van den Berg, H., 2009. Global status of DDT and its alternatives for use in vector control to prevent disease. *Environmental health perspectives*. 117(11), 1656-1663.
- Van Den Berg, H., Manuweera, G. y Konradsen, F., 2017. Global trends in the production and use of DDT for control of malaria and other vector-borne diseases. *Malaria journal*. 16(1), 401.
- Van Dyk, J.C., Bouwman, H., Barnhoorn, I.E.J. y Bornman, M.S., 2010. DDT contamination from indoor residual spraying for malaria control. *Science of the Total Environment*. 408, 2745-2752.
- Voldner, E.C. y Li, Y.F., 1995. Global usage of selected persistent organochlorines. *Science of the total Environment*. 160, 201-210.
- Vollhardt, K.P.C. y Schore, N.E., 2000. *Los Compuestos químicos halogenados y el medio ambiente*. pp.: 213-242. En: OMEGA S.A. (EDS.). *Propiedades y reacciones de los haloalcanos: sustitución nucleófila biomolecular*. Química Orgánica. Estructura y Función 3ªed. Barcelona
- Wania, F. y Dugani, C.B., 2003. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 22(6), 1252-1261.
- Weber Jr, W.J., Huang, W. y Yu, H., 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology*. 31 (1-2), 149-165.
- Weber Jr, W.J., McGinley, P.M. y Katz, L.E., 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science & Technology*. 26, 1955-1962.
- Weston, D.P., Penry, D.L. y Gulmann, L.K., 2000. The role of ingestion as a route of contaminant bioaccumulation in a deposit-feeding polychaete. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 38, 446-454
- Wheeler, C.M., 1946. Control of Typhus in Italy 1943-1944 by Use of DDT. *American Journal of Public Health and the Nations Health*. 36(2), 119-129.
- Wu, Q., Leung, J. Y., Tam, N. F., Peng, Y., Guo, P., Zhou, S., Li, Q., Geng, X. y Miao, S., 2016. Contamination and distribution of heavy metals, polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in a pristine mangrove. *Marine Pollution Bulletin*. 103(1-2), 344-348.
- Wu, Q., Leung, J. Y., Yuan, X., Huang, X., Li, H., Huang, Z. y Li, Y., 2015. Biological risk, source and pollution history of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediment in Nansha mangrove, South China. *Marine Pollution Bulletin*. 96(1-2), 57-64.

- Wu, Q., Liu, X., Liang, C., Leung, J. Y., Li, H., Chen, S. y Chen, Z., 2017. Historical trends and ecological risks of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative halogenated flame retardants (AHFRs) in a mangrove in South China. *Science of the Total Environment*. 599, 181-187.
- Xiao, B., Yu, Z., Huang, W., Song, J. y Peng, P.A., 2004. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants. *Environmental science & technology*. 38(22), 5842-5852.
- Ying, G.G. y Kookana, R.S., 2003. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. *Environmental Science and Technology*. 37(7), 1256-1260.
- Zanardi-Lamardo, E., Mitra, S., Vieira-Campos, A.A., Cabral, C.B., Yogui, G.T., Sarkar, S.K., Biswas, J.K. y Godhantaraman, N., 2019. Distribution and sources of organic contaminants in surface sediments of Hooghly river estuary and Sundarban mangrove, eastern coast of India. *Marine Pollution Bulletin*. 146, 39-49.
- Zanaroli, G., Negroni, A., Häggblom, M.M. y Fava, F., 2015. Microbial dehalogenation of organohalides in marine and estuarine environments. *Current Opinion in Biotechnology*. 33, 287-295.
- Zhang, H., Bayen, S. y Kelly, B.C., 2015b. Co-extraction and simultaneous determination of multi-class hydrophobic organic contaminants in marine sediments and biota using GC-EI-MS/MS and LC-ESI-MS/MS. *Talanta*. 143, 7-18.
- Zhang, Z., Pei, N., Sun, Y., Li, J., Li, X., Yu, S., Xu, X., Hu, Y. y Mai, B., 2019. Halogenated organic pollutants in sediments and organisms from mangrove wetlands of the Jiulong River Estuary, South China. *Environmental research*. 171, 145-152.
- Zhang, Z.W., Sun, Y.X., Sun, K.F., Xu, X.R., Yu, S., Zheng, T.L., Luo, X.J., Tian, Y., Hu, Y.X., Diao, Z.H. y Mai, B.X., 2015a. Brominated flame retardants in mangrove sediments of the Pearl River Estuary, South China: spatial distribution, temporal trend and mass inventory. *Chemosphere*. 123, 26-32.
- Zhao, L., Hou, H., Zhou, Y., Xue, N., Li, H. y Li, F., 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. *Chemosphere*. 78(10), 1285-1293.
- Zhao, B., Zhou, Y.W. y Chen, G.Z., 2012. The effect of mangrove reforestation on the accumulation of PCBs in sediment from different habitats in Guangdong, China. *Marine pollution bulletin*. 64(8), 1614-1619.
- Zhao, Z., Wang, Y., Zhang, L., Cai, Y. y Chen, Y., 2014. Bioaccumulation and tissue distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in freshwater fishes: a case study performed in Poyang

Lake, China's largest lake. *Environmental Science and Pollution Research*. 21(14), 8740-8749.

Zhou, H., Tam, N.F., Cheung, S.G., Wei, P., Li, S. y Wu, Q., 2019. Contamination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in watershed sediments and plants adjacent to e-waste sites. *Journal of hazardous materials*. 379, 120788.

Zhou, S., Tang, Q., Jin, M., Liu, W., Niu, L. y Ye, H., 2014. Residues and chiral signatures of organochlorine pesticides in mollusks from the coastal regions of the Yangtze River Delta: Source and health risk implication. *Chemosphere*. 114, 40-50.

Zhu, H., Wang, Y., Wang, X., Luan, T. y Tam, N.F., 2014. Intrinsic debromination potential of polybrominated diphenyl ethers in different sediment slurries. *Environmental science & technology*. 48(9), 4724-4731.

Zubillaga, H.V., Sericano, J.L. y Pucci, A.E., 1987. Organochlorine pesticide contents of tributaries into Blanca Bay, Argentina. *Water, Air, and Soil Pollution*. 32, 43-53.