



## DETECCIÓN Y NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPS) EN CUATRO ESPECIES DE PECES DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA, ARGENTINA

### OCCURRENCE AND LEVELS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN FOUR FISH SPECIES FROM THE BAHÍA BLANCA ESTUARY, ARGENTINA

Arias, Andrés<sup>1,2</sup>; Ana C., Ronda<sup>1,2</sup>; Ana L., Oliva<sup>1</sup>; Tatiana, Recabarren<sup>1</sup>; Lautaro, Girones<sup>1</sup>; Melina, Orazi<sup>1</sup>; Gabriela, Blasina<sup>1,2</sup>; Andrea, Lopez Cazorla<sup>1,2</sup>; Norma, Tombesi<sup>2</sup>; Jorge E., Marcovecchio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IADO, Instituto Argentino de Oceanografía, CONICET, <sup>2</sup>Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química Area III, Bahía Blanca, Argentina

[aharias@iado-conicet.gov.ar](mailto:aharias@iado-conicet.gov.ar)

#### Resumen

*El Estuario de Bahía Blanca permanece bajo una alta y constante presión antrópica; para la evaluación de su impacto dieciséis Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) fueron analizados en ejemplares de saraquita (*Ramnogaster arcuata*), pescadilla de red (*Cynoscion guatucupa*), corvina rubia (*Micropogonias furnieri*) y gatuzo (*Mustelus schmitti*) capturados en muestreos estacionales (2015-2016) en dos sitios del estuario. Considerando todas las especies y clases, la concentración media de la sumatoria de los 16 HAPs ( $\Sigma$ HAPs) fue 35.8 ppb (peso húmedo,  $n=60$ ,  $SD= 51.5$  ppb), variando de "no detectable" ( $<0.01$  ppb) a 325.17 ppb. En general, las concentraciones de  $\Sigma$ HAPs en todas las especies estudiadas fueron menores a 100 ppb y fueron mayores en los juveniles que en los adultos. Saraquita fue la especie que presentó la mayor carga de HAPs. El 5% de las muestras analizadas se hallaron por sobre los niveles de seguridad o screening (USEPA).*

**Palabras clave:** HAPs, Estuario de Bahía Blanca, Contaminación marina.

#### Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son una serie de compuestos orgánicos persistentes (vida media  $> 6$  meses) constituyentes naturales del petróleo crudo, que conforman una fracción de hasta el 20% del total de sus hidrocarburos. También resultan de los procesos de combustión incompleta a alta temperatura de diversos tipos de materia orgánica. Este grupo de compuestos, entre todos los hidrocarburos, es potencialmente el más tóxico (WHO, 2000). Anualmente, aproximadamente 6,1 millones de toneladas métricas de productos derivados del petróleo y su combustión, previo paso a través de las zonas costeras, van a dar al océano (Fingas, 2010). La mayor proporción de estos hidrocarburos deriva de fuentes antropogénicas; si bien los grandes derrames de petróleo son impactantes para la sociedad en general, el medio marino es víctima de atropellos silenciosos y constantes con consecuencias mucho más graves, como son la eliminación de gases de los barcos o el vertido de lubricantes usados. En el estuario de Bahía Blanca las fuentes de este tipo son abundantes debido a que en sus costas se emplazan grandes ciudades como Bahía Blanca y Punta Alta (370000 habitantes en total, INDEC 2010), grandes puertos comerciales e industriales de aguas profundas (Puertos Rosales, Ingeniero White y Galván) y parques industriales y petroquímicos. Al mismo tiempo, es un área de gran productividad biológica, sirve como área de reproducción y cría para varias especies comerciales y ha sido declarada como reserva natural de usos múltiples por la RAMSAR (2012). Para conocer la distribución de los contaminantes en los peces del estuario de Bahía Blanca y su potencial impacto en la salud pública y en el ecosistema, se relevaron los niveles, frecuencia y potencial toxicidad de HAPs en cuatro especies de captura común, tres de ellas de importancia comercial, en el estuario de Bahía Blanca.



## Materiales y Métodos

Se realizaron muestreos estacionales entre junio de 2015 y marzo de 2016 en dos sitios del estuario de Bahía Blanca: Canal del Embudo y Puerto Galván. Se colectaron un total de 2624 individuos separados en 64 pools representativos de todas las clases, especies y sitios. En el laboratorio se separó el tejido muscular, se homogeneizó y liofilizó. Las muestras secas se extrajeron en dispositivos Soxhlet (8 hs), utilizando Metanol. Luego se saponificaron en caliente con KOH (0,1M) durante 2 horas. Una vez frío se extrajeron con hexano en ampollas de decantación. El volumen de los extractos se redujo (Rotavap) hasta aproximadamente 5 mL, se introdujeron en columnas de limpieza (silicagel/alúmina) y se evaporaron bajo corriente de N<sub>2</sub> hasta 1 mL (EPA 3540C y IOC N° 20, UNEP, 1992). Previo al análisis cromatográfico, se adicionó a cada muestra Benzo-a-pireno-d12 a fines de evaluar la correspondiente recuperación. Los extractos se analizaron por cromatografía gaseosa capilar y espectrometría de masas (GC Hewlett-Packard 68906C/MS Hewlett-Packard 5972, adheridos al Sistema Nacional de Espectrometría de Masas). Durante el análisis cromatográfico la columna utilizada fue HP-5MS, 30 m; 0,25 mm d.i.; 0,25 µm espesor de capa, el gas acarreador fue Helio y el espectrómetro de masas fue operado en el modo de impacto de electrones (EIM, del inglés "electron impact mode") (70 eV). Las muestras fueron inyectadas en modo "sin purga" a 250° C y el programa de temperaturas utilizado fue el siguiente: Temperatura inicial: 70° C (2 min), calentamiento hasta 150° C a una tasa de 30° C min<sup>-1</sup>, calentamiento hasta 310° C a una tasa de 4° C min<sup>-1</sup>; finalmente 310° C durante 10 min. Los HAPs fueron monitoreados a partir de espectrómetro de masas en modo de iones seleccionados (SIM, del inglés: Selected Ion Monitoring). Cada HAP fue confirmado mediante su tiempo de retención y la abundancia de sus iones de cuantificación en relación a los obtenidos por estándares auténticos de HAPs certificados. Los HAPs evaluados fueron: Naftaleno (Na), Acenaftileno (Ac), Acenafteno (Ace), Fluoreno (Fl), Antraceno (An), Fenantreno (Phe), Fluoranteno (Flu), Pireno (Py), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cr), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(ah)antraceno (DBA), Benzo(ghi)perileno (BghiP), Indeno-pireno (IP). La cuantificación se realizó mediante el método de estándar externo. Durante el análisis se implementaron blancos de método, blancos instrumentales y blancos de solvente. Las concentraciones de HAPs en peso seco fueron transformadas a peso húmedo considerando el porcentaje de agua de los peces.

Para cuantificar el riesgo carcinogénico de ingesta de HAPs a partir del tejido de peces, se utilizaron los TEF (Toxicity Equivalent Factor) de cada HAP en relación al BaP, de manera de estimar la concentración equivalente de BaP (BaP<sub>eq</sub>). El BaP<sub>eq</sub> se define como la concentración de Total HAPs equivalente a BaP calculada según la ecuación (1), donde TEF<sub>i</sub> es el factor de carcinogenicidad equivalente para cada compuesto particular y C<sub>i</sub> su concentración en la matriz.

$$\text{BaP}_{\text{eq}} = \sum \text{TEF}_i \times C_i \quad (1)$$

Al obtener el valor de BaP<sub>eq</sub>, es posible comparar con los valores de *screening* de BaP<sub>eq</sub> para ΣHAPs de peces para consumo humano sugeridos por la USEPA (2000) y calculados para cada región de acuerdo al consumo local. Por ejemplo, Zhao et al. (2014), calcula un valor de "screening" de BaP<sub>eq</sub> para el estilo de dieta asiática de 0,67 ppb (p.h.). De acuerdo a las estimaciones nacionales, el consumo de pescado (en tendencia creciente en los últimos años) se calcula en 9 Kg *per cápita* (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca), lo cual implica un consumo de 750g de pescado mensual por persona. Para estos valores, el valor de *screening* calculado de acuerdo a USEPA (2000) es un rango de 3,2 ppb hasta 4,3 ppb (p.h.).

## Resultados y discusión

Considerando todas las especies y tallas, la variable ΣHAPs (sumatoria de las concentraciones de 16 compuestos analizados) evidenció un valor medio de 35,8 ppb (peso húmedo, n=60, SD= 51,5 ppb), variando entre el valor "no detectable" (<0.01 ppb; N.D.) y un máximo de 325,17 ppb.

En términos de frecuencia, las especies analizadas evidenciaron mayoritariamente valores por debajo de las 100 ppb. El orden de especies con mayor concentración de HAPs fue el siguiente: Saraquita > Corvina > Pescadilla > Gatuzo.

Tabla 1. Promedio general de concentraciones de HAPs por especie incluyendo todas las fases juveniles y sitios de muestreo.

Especie	n° de muestras (n° de juveniles; n° de adultos)	Media de $\Sigma$ PAHs (ppb, p.h.)
Corvina rubia ( <i>Micropogonias furnieri</i> )	13 (12;1)	37,4
Pescadilla de red ( <i>Cynoscion guatucupa</i> )	26 (12;14)	27,3
Saraquita ( <i>Ramnogaster arcuata</i> )	12 (5;7)	49,6
Gatuzo ( <i>Mustelus schmitti</i> )	13 (2;11)	15,1
<b>Media General</b>	<b>16 (7,7;8,25)</b>	<b>35,8</b>

Saraquita fue la especie que presentó, en promedio, mayores niveles de HAPs. Esta especie no tiene importancia comercial, sin embargo es la única que desarrolla todo su ciclo de vida hasta su etapa adulta en el área de estudio, lo que la convierte en un buen indicador del estuario. La hipótesis inmediata es que sus concentraciones musculares de HAPs responden a que esta especie se encuentra *per se* más expuesta a los vertidos/deposiciones de origen antropogénico en relación a las demás.

De acuerdo a la fase etárea de los ejemplares, con excepción de la especie gatuzo, las especies juveniles evidenciaron mayor acumulación de HAPs que las adultas. Por un lado, de acuerdo a su ciclo biológico, ya que, para las especies estudiadas, toda la etapa de cría, desde la eclosión hasta llegar a juveniles, se completa dentro del área de estudio lo cual aumenta el tiempo de exposición a posibles contaminantes de alcance local y regional. Por el contrario, los individuos adultos poseen un régimen de ingreso, estadía y egreso del estuario que depende de varios factores, entre ellos, la disponibilidad y abundancia de alimento (López Cazorla, 2004).

Por otro lado, algunos HAPs pueden ser metabolizados (al menos parcialmente) por sistemas detoxificadores superiores como el Citocromo P450/EROD presente en muchas especies de peces marinos. Dicho sistema alcanza su madurez en las etapas adultas del individuo, por lo tanto, esto podría explicar los mayores niveles de HAPs en juveniles vs. ejemplares adultos.

Al cuantificar el riesgo carcinogénico del hombre por ingesta de músculos de peces contaminados con HAPs a partir de la comparación del BaPeq (calculada según la ecuación (1)) adecuado al consumo local con los índices sugeridos por la USEPA (2000), un rango de 3,2 ppb hasta 4,3 ppb (p.h.), se determinó que el 5% de las muestras se encuentran por sobre los niveles de seguridad o screening (Figura 1) y que la media general fue de 0,290 ppb (p.h.).

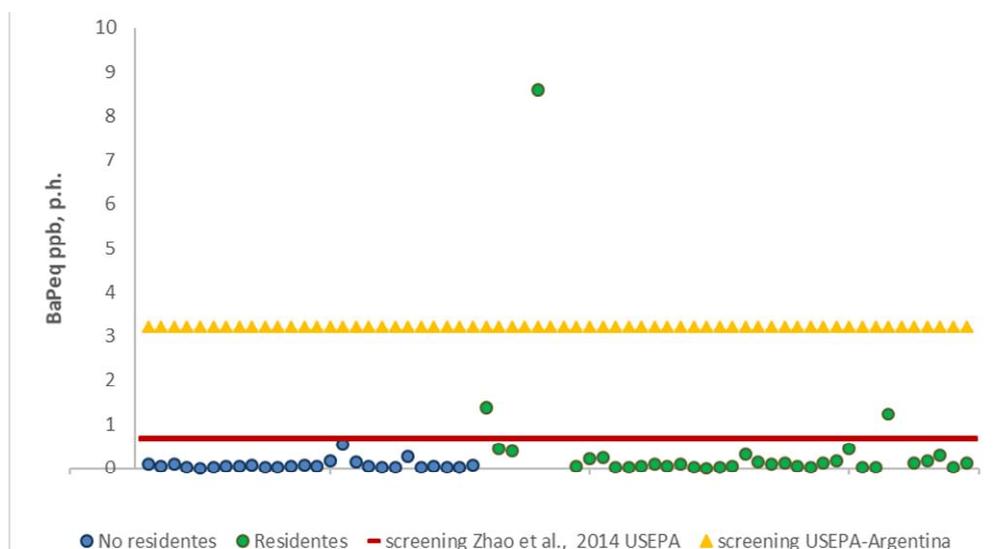


Figura 1. BaPeq de 60 muestras de peces en este estudio, indicando puntuaciones individuales y los diferentes valores de *screening* sugeridos. Residentes: juveniles de todas las especies y adultos de saraquita. No residentes adultos de pescadilla, corvina y gatuzo.



## Conclusiones

Las cuatro especies bajo estudio evidenciaron trazas de HAPs en los músculos, siendo mayores las cargas en los juveniles y en la especie que cumple todo su ciclo de vida en el estuario (saraquita).

Los niveles de riesgo tóxico por HAPs para el consumo de peces se mantuvieron dentro de los niveles de seguridad.

## Bibliografía

- Fingas, M.**, 2010. Oil spill science and technology: prevention, response, and clean up. 1st ed. Elsevier Inc. USA.
- López Cazorla, A.**, 2004. Peces. Ecosistema del estuario de Bahía Blanca. Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, 191-201.
- Nisbet, I.C.T. y Lagoy, P.K.**, 1992. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16: 290-300.
- UNEP/IAEA.**, 1982. United Nations Environment Programme / International Agency of Energy Atomic. *Determination of DDT's, PCB's and other hydrocarbons in marine sediments by gas liquid chromatography*. Reference methods for marine pollution studies. No. 17.
- US EPA.**, 2000.a. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. United States Environmental Protection Agency. EPA 823-B-00-008. November 2000.
- WHO.**, 2000. Air quality guidelines for Europe, 2nd edition. Part II. Evaluation of human health risks, five. Organic pollutants , 5.9 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- Zhao, Z., Zhang, L., Cai, Z., Chen, Y.**, 2014. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake, and associated human health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104 (2014) 323-331.