

Laboratorio de Química Ambiental
y Biogeoquímica



LAQAB

Facultad de Ciencias Naturales y Museo
Universidad Nacional de La Plata

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO
Calle: 122 y 60 - 1900 - La Plata - Argentina

Tesis Doctoral

**Bioacumulación de Bifenilos Policlorados planares y Eteres de Difenilos
Polibromados en sábalos del Río de La Plata a partir del material sedimentable**

Tesista: Lic. Natalia Elsa Cappelletti

Director: Dr Juan Carlos Colombo

Año 2010

**Facultad de Ciencias Naturales y Museo.
Universidad Nacional de La Plata**

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis doctoral por la dedicación, apoyo y sugerencias brindadas, así como también la confianza ofrecida desde los inicios de este trabajo.

Asimismo agradezco a los integrantes y ex integrantes del LAQAB que han realizado campañas de muestreo y han colaborado en los análisis y tareas de laboratorio, apoyando en todo momento el desarrollo del presente trabajo.

Debo expresar mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Naturales y Museo pertenecientes a la Universidad Nacional de La Plata, sede de mis estudios de grado y postgrado, así como también a la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires por el otorgamiento de las becas de postgrado.

Quiero expresar mi agradecimiento a las Dras. Edda Villaamil de Lepori, Karina Miglioranza y Marcela Gerpe por su generosidad al aceptar la evaluación de esta tesis.

Por último, debo agradecer el apoyo firme, afecto y paciencia de mi familia y seres queridos.

Indice

RESUMEN	8
ABSTRACT	13
CAPITULO 1: INTRODUCCION.....	18
1.1. Desarrollo urbano-industrial y contaminación acuática	18
1.2. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs).....	19
1.2.1. Definiciones y regulación internacional.....	19
1.2.2. Propiedades de los COPs.....	21
1.2.3. Concentraciones de referencia en sedimentos y tejidos biológicos.	26
1.2.4. Bifenilos policlorados planares	29
1.2.5. Éteres de difenilos polibromados (PBDE)	33
1.3. Área de Estudio: Cuenca del Plata y Río de La Plata.....	35
1.4. El sábalo	38
1.5. Hipótesis y objetivos	38
CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOS.....	40
2.1. Muestreo	41
2.2. Técnicas analíticas.....	41
2.2.1. Procesamiento inicial y extracción de partículas en sedimentación	41
2.2.2. Procesamiento inicial y extracción de sedimentos	41
2.2.4. Purificación y fraccionamiento de los extractos	42
2.2.5. Identificación y cuantificación de dlPCB.....	42
2.2.6. Identificación y cuantificación de PBDE	43
2.2.7. Aseguramiento y control de la calidad.....	44
2.2.8. Cálculo de toxicidad equivalente total	446
2.2.9. Análisis estadístico.....	46
2.3. Optimización de las técnicas de análisis: fraccionamiento de dlPCB y PBDEs.	46
2.3.1 Fraccionamiento I: Cromatografía sobre columna rellena de gel de sílice	47
2.3.2 Fraccionamiento II: Cromatografía sobre columna rellena de gel de sílice: Carbón activado.....	48
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52

3.1. Caracterización general y concentraciones totales de PCB, dIPCB y PBDE	52
3.1.1. Material en sedimentación	52
3.1.2 Sedimentos	54
3.1.3 Sábalos	61
3.2. Composición y fuentes de dIPCBs	71
3.2.1. Material en sedimentación	71
3.2.2. Sedimentos	74
3.2.2. Sábalos	74
3.3. Composición y fuentes de PBDEs.....	79
3.3.1. Material en sedimentación	79
3.3.2. Sedimentos	82
3.3.3. Sábalos	84
3.4. Bioacumulación en sábalos	86
3.4.1. Bioacumulación de dIPCB	86
3.4.2. Bioacumulación de PBDE.....	88
5. Conclusiones	91
6. BIBLIOGRAFIA.....	95

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Criterios utilizados para la selección de COPs	20
Tabla 2. Contenido porcentual de dlPCB en las mezclas técnicas Aroclors	31
Tabla 3. Sustitución, número de Cl en posición orto y factores de toxicidad de dlPCB.....	32
Tabla 4. Niveles de consumo TEQ tolerable en alimentos y concentraciones de referencia en sedimentos.....	32
Tabla 5. Mezclas técnicas de éteres de difenilos polibromados	34
Tabla 6. Condiciones cromatográficas para HRGC/ECD y HRGC/MS	44
Tabla 7. Iones monitoreados y modo de ionización en el análisis por GC/MS	44
Tabla 8. Porcentaje de recuperación de dlPCB en las tres fracciones	49
Tabla 9. Concentraciones de PCB, dlPCB y PBDE en material sedimentable del RLP comparado con otros sitios del mundo.....	53
Tabla 10. Flujos de PCB, dlPCB y PBDE en del RLP comparado con otros sitios del mundo.....	53
Tabla 11. Contenido medio de carbono orgánico total y composición granulométrica de los sedimentos.....	54
Tabla 12. Rango de concentraciones de dlPCB en sedimentos del RLP y de otros sitios del mundo.....	59
Tabla 13. Rango de concentraciones de PBDE en sedimentos del RLP y de otros sitios del mundo.....	60
Tabla 14. Contenido de carbono orgánico total y concentraciones medias de PCB, dlPCB y PBDE en peso seco y normalizadas por COT en el material en sedimentación y sedimentos de Berazategui.....	61
Tabla 15. Peso, talla, contenido lipídico y concentraciones medias en peso húmedo y base lipídica de PCB, dlPCB y PBDE en sábalos.....	62
Tabla 16. Concentraciones medias en peso húmedo y base lipídica de PCB, dlPCB y PBDE peces en otros sitios.....	64

Índice de Figuras

Figura 1. Protocolo para la utilización de niveles guía de calidad de sedimentos	28
Figura 2. Estructura molecular de los bifenilos policlorados	29
Figura 3. Estructura molecular de PBDEs.....	33
Figura 4. Cuenca del Plata. Áreas de muestro.....	37
Figura 5. Curva de elución sobre columna de gel de sílice	47
Figura 6. Curva de elución de dlPCB.....	48
Figura 7. Cromatogramas de las fracciones 1, 2 y 3	50
Figura 8. Contenido porcentual de dlPCB en una mezcla Aroclor 1242: 1254: 1260	51
Figura 9. Contenido medio de carbono orgánico total y composición granulométrica de los sedimentos.....	55
Figura 10. Relación entre el contenido de carbono orgánico total y finos	55
Figura 11. Relación entre el contenido carbono orgánico total y la concentración de dlPCB y PBDE en los sedimento.....	56
Figura 12. Concentraciones medias en base húmeda de PCB, dlPCB y PBDE en sábalos de cinco rangos de peso	65
Figura 13. Concentraciones medias en base lipídica de PCB, dlPCB y PBDE en sábalos de cinco rangos de peso	66
Figura 14 Relación entre la concentración en ph de PCB, dlPCB y PBDE en sábalos y el contenido de lípidos.	68
Figura 15 Concentraciones medias en base húmeda de equivalentes tóxicos (TEQ: pg g^{-1}) en sábalos de cinco rangos de peso (< 1, 1-2; 2-3, 3-4 y > 4 kg).....	70
Figura 16 Composición de dlPCB y relación 4+5CB / 6+7CB en el material en sedimentación en BZ, formulaciones técnicas Aroclor y emisiones	72
Figura 17. Composición de dlPCB y relación 4+5CB / 6+7CB en sedimentos, mezclas técnicas, formulaciones técnicas Aroclor y emisiones.....	74
Figura 18. Composición de dlPCB y relación 4+5CB / 6+7CB en sábalos formulaciones técnicas Aroclor y emisiones.	78

Figura 19. Composición de PBDE y relación tetraBDE47/pentaBDE99 (línea negra) en el material sedimentable y mezclas técnicas	81
Figura 20. Composición de PBDE y relación tetraBDE47 / pentaBDE99 en sedimentos y mezclas técnicas.....	82
Figura 21. Composición de PBDE y relación tetraBDE47 / pentaBDE99 en sábalos y mezclas técnicas.....	85
Figura 22. Factores de acumulación sábalos-material sedimentable de dlPCB	86
Figura 23. Relación entre factores de acumulación sábalos-material sedimentable y Log Kow de dlPCB.	88
Figura 24. Factores de acumulación sábalos-material sedimentable de PBDE.....	89
Figura 25. Relación entre factores de acumulación sábalos-material sedimentable y Log Kow de PBDE.....	90

RESUMEN

Esta tesis presenta los resultados del estudio de bifenilos policlorados similares a dioxinas (dlPCB) y éteres de bifenilos polibromados (PBBE) en partículas sedimentables, sedimentos y sábalos de la costa Metropolitana del Río de la Plata (RLP) y áreas de referencia de los ríos Paraná (PAR) y Uruguay (UR). Ambas familias de compuestos son sustancias bioacumulables, persistentes y tóxicas por lo que han sido incluidas para su eliminación y control en el Convenio de Estocolmo.

El estudio en la zona metropolitana incluyó el muestreo de sedimentos costeros en 3 estaciones sobre el RLP (RLPc: Muelle de Pescadores en Costanera norte, Bernal y Quílnes), de sedimentos en el área del difusor cloacal de Berazategui (BZ) y en el Riachuelo (RIA: Barracas, Puente Avellaneda, Puente Alsina, Puente V. de la Plaza). Asimismo, se realizó el muestreo tri-cuatrimstral del material sedimentable mediante trampas de sedimento desplegadas en el área del difusor cloacal de Berazategui. A fines comparativos como área de referencia, se colectaron sedimentos en 7 estaciones en el Río Paraná (Ciudad de Corrientes, Goya, La Paz, Esquina) y Uruguay (Paso de los Libres, Concordia, Gualeguaychu). La recolección de sábalos se realizó por pescadores locales en el Río de la Plata (BZ: Berazategui; RLP: Berisso, Punta Lara y Atalaya) y los ríos Paraná y Uruguay (CO: Corrientes; GY: Goya; ESQ: Esquina; LP: La Paz; ITU: Ituizango; ANT; Antequera; PDL: Paso de los Libres; GUA: Gualeguaychu). En total se analizaron 30 muestras de sedimentos, 21 de trampas y 375 sábalos combinados en 200 muestras compuestas agrupadas según homogeneidad de pesos y tallas.

Los análisis incluyeron una caracterización general de sedimentos y material sedimentable (textura y contenido de carbono orgánico total), extracción con solventes orgánicos, determinación del contenido de lípidos de los peces, purificación mediante cromatografía sobre columnas sucesivas de gel de sílice y gel de sílice-carbón activado y cuantificación por cromatografía gaseosa de alta resolución con detectores de captura de electrones y espectrometría de masas.

El material en sedimentación en el área de Berazategui presentó un contenido moderado de dlPCB ($6,1 \pm 3,6 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) y PBDE ($14 \pm 9,3 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) con una composición de congéneres que refleja una señal fresca similar a las formulaciones comerciales más

ampliamente utilizadas (Aroclor 1242, 1254, 1260 para PCB y pentabromadas para PBDE). Debido al importante flujo de partículas que sedimentan en el área, el flujo vertical de dlPCB y PBDE hacia el Río de la Plata resulta extremadamente elevado, superando los flujos observados en ríos con importante impacto antrópico de otras áreas del mundo (dlPCB: $2,5 \pm 2,2 \text{ ug m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ y PBDE: $6,7 \pm 5,1 \text{ ug m}^{-2}\text{dia}^{-1}$).

Los sedimentos del fondo mostraron concentraciones que se extienden en más de dos órdenes de magnitud desde los ríos Paraná y Uruguay (dlPCBs: $0,04 \pm 0,05 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $0,01 \pm 0,003 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) con niveles de base similares a sitios prístinos, RLPc (dlPCBs: $0,42 \pm 0,22 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $0,32 \pm 0,39 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$), BZ (dlPCBs: $3,2 \pm 0,7 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $4,0 \pm 1,4 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$), al Riachuelo con niveles muy elevados (dlPCBs: $25 \pm 16 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $26 \pm 15 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) comparables a los hallados en lodos de plantas de tratamiento y ríos muy contaminados, confirmando la importancia de este curso como fuente de dlPCB y PBDE hacia el Río de la Plata.

La toxicidad equivalente total de los sedimentos relacionada a los dlPCBs (TEQ) fue evaluada con respecto a las guías de calidad de sedimento canadienses que establecen los niveles de efecto probable (PEL= $21,5 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) y de umbral de efecto (TEL= $0,85 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) para la vida acuática. Las concentraciones TEQ de los sedimentos oscilaron entre 45-75% del TEL en Berazategui y un orden de magnitud superiores al TEL en Riachuelo, donde se alcanzan concentraciones entre 3-40% del PEL. En el resto de las estaciones sobre los ríos Paraná, Uruguay y costa del Río de la Plata, las concentraciones resultaron 1-3 órdenes de magnitud inferiores al TEL.

Consistente con los resultados del material sedimentable y los sedimentos de fondo, los sábalos colectados en el área de Berazategui presentaron concentraciones de PCB ($4,3 \pm 3,2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ ph}$), dlPCB ($279 \pm 243 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$) y PBDE ($45 \pm 44 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$) en musculo más de 1-2 órdenes de magnitud superiores a las encontradas en sábalos del río Uruguay (PCBs: $0,04 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ ph}$; dlPCBs: $2,88 \pm 2,39 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$; PBDEs: $0,24 \pm 0,10 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$) y Paraná al norte de Corrientes (PCBs: $0,39 \pm 0,58 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ ph}$; dlPCBs $24 \pm 36 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$; PBDEs: $0,60 \pm 0,39 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$). Los sábalos del Río Paraná al sur de Corrientes, mostraron una gran variabilidad en las concentraciones de PCB ($3,2 \pm 4,3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ ph}$), dlPCB ($228 \pm 391 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$) y PBDE ($18 \pm 41 \text{ ng g}^{-1} \text{ ph}$), reflejando el posible impacto de fuentes locales y principalmente la mezcla de stocks de sábalos migrantes desde el Río de la Plata.

Los riesgos para la salud humana por el consumo de sábalos contaminados fueron evaluados mediante la comparación con los límites máximos admisibles de la Administración de Alimentos y Drogas de EEUU (FDA: $2 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo de PCBs) y la toxicidad equivalente total (TEQ) de la Comunidad Europea (umbral de intervención: 3-6 pgTEQ g^{-1} peso húmedo; límite máximo: 8-12 pgTEQ g^{-1} peso húmedo). El límite de la FDA es superado sólo en los sábalos mayores de 2 kg del Río de la Plata y de las localidades al sur de Corrientes sobre el Paraná. La evaluación de los TEQ es más restrictiva ya que el límite máximo para consumo humano es superado por los sábalos mayores a 1 kg del Río de la Plata y Río Paraná al sur de Corrientes. Con este criterio, aún los sábalos del Río Paraná al norte de Corrientes presentan concentraciones TEQ cercanas (rango de 1-2 kg) o superiores al umbral de intervención (rango 2-3 kg) y superiores al límite máximo admitido para consumo humano en el rango de peso de 3-4 kg. Mientras que los sábalos del Río Uruguay presentaron concentraciones TEQ inferiores al umbral de intervención reflejando una escasa o nula contribución de sábalos migradores del Río de la Plata y la ausencia de fuentes locales significativas.

La evaluación detallada de la composición de los dlPCB y PBDEs permitió identificar las fuentes más relevantes y los procesos de degradación de la señal con la distancia a las fuentes. La composición de dlPCB en las partículas que sedimentan cerca del emisario cloacal de Berazategui muestra una similitud a las mezclas técnicas Aroclor 1242:1254:1560 en una proporción 1:2:1 o 0:2:1, con un patrón estacional que refleja mayor degradación en otoño-invierno con enriquecimiento de congéneres de dlPCB más clorados (6-7Cl) y pérdida de los congéneres más lábiles (4-5Cl).

El perfil de congéneres de PBDE de las partículas sedimentables muestran una señal similar a las mezclas pentabromadas con un claro patrón de mayor degradación en otoño-invierno, reflejado en la disminución del congénere pentaBDE 99, el enriquecimiento de tetraBDE 47 y las proporciones incrementadas de congéneres particulares (triBDE28, tetraBDE 49, tetraBDE 66) que no se encuentran o están en forma de trazas en las mezclas pentabromadas.

En sedimentos de Berazategui y Riachuelo el perfil de congéneres de dlPCB resulta similar al de las mezclas técnicas 1254:1260 en una proporción 1:1 o 1:3, reflejando un aporte cercano y reciente. En sedimentos de Paraná y Uruguay predominan los congéneres

de dlPCB 105 y 118, los cuales son mayoritarios en las formulaciones técnicas y que han demostrado ser más ubicuos debido a su movilidad atmosférica y persistencia. Mientras que en la costa del Río de la Plata si bien la composición es variable, se observa un perfil más completo de congéneres reflejando la cercanía a las fuentes de emisión.

El perfil de congéneres de PBDE en sedimentos de Berazategui y Riachuelo muestran una señal similar a la composición de las mezclas pentabromadas, con evidencias de cierto grado de degradación dadas por la presencia de congéneres particulares que no están presentes en las mezclas comerciales (tetraBDE 49 y TetraBDE 66). En contraste, los sedimentos de la costa del Río de la Plata y fundamentalmente los sedimentos de Paraná-Uruguay presentan una clara predominancia del tetraBDE 47 el cual es un reconocido producto de la degradación de congéneres de mayor bromación. La predominancia del tetraBDE 47 resulta un buen indicador de la distancia de estos sitios a la fuente emisora, indicando una señal más degradada o modificada por los procesos de transporte diferencial de compuestos a larga distancia.

En sábalos la composición de dlPCB resultó comparable al aporte de mezclas Aroclor 1242:1254:1260 en una proporción 1:2:4, con un enriquecimiento en congéneres tetraCB 77 y pentaCB 123 que pueden indicar el aporte de otras fuentes (procesos de combustión) distintas a las formulaciones técnicas. El perfil se conserva en todos los sitios de muestreo y resulta comparable al reportado en peces de diferentes sitios del mundo reflejando la persistencia de estos congéneres en peces.

La composición de PBDE en sábalos presentó diferencias significativas entre estaciones. La composición de PBDE en sábalos de Berazategui, Río de la Plata y Paraná al sur de Corrientes presenta un perfil similar, enriquecido en tetraBDE 47 y triBDE 28 en relación a las mezclas pentabromadas, reflejando una importante transformación de la señal original producto de la degradación. Este cambio es aún más marcado en los sábalos de los ríos Paraná al norte de Corrientes y Uruguay con respecto a las formulaciones técnicas. En estos dos sitios se observó una marcada predominancia del tetraBDE 47 sobre el pentaBDE 99, reflejando una intensa modificación de la señal original por la exposición a una fuente más degradada o por procesos de transformación en el mismo organismo.

Los factores de acumulación sábalos-material sedimentable (BSAF) para dlPCB en Berazategui presentaron un rango de 5-20 y resultaron inferiores a los reportados para los

el resto de los PCB reflejando la menor biodisponibilidad de los dlPCB, causada por su diferente afinidad por el carbono orgánico y que resulta en una adsorción más intensa a la fase particulada y consiguiente menor absorción. La relación entre los BSAF y la lipofilidad de los dlPCB (Log Kow) muestra una tendencia decreciente relacionada con el carácter super-hidrofóbico de los dlPCB, con Log Kow entre 6,4 y 7,1, cercano al rango donde maximiza la curva parabólica de BASF - Log Kow que luego decrece por los efectos estéricos.

Los BSAF para PBDE variaron considerablemente entre congéneres, oscilando entre 0,7-13. La relación BSAF-Log Kow presenta una tendencia parabólica que maximiza en Log Kow cercano a 7. La transformación del PentaBDE 99 a TetraBDE 47 por *meta*-debromación se evidencia en el BSAF para pentaBDE 99 inferiores a los de congéneres de igual lipofilidad y tamaño pero de mayor persistencia (pentaBDE 100). El mismo proceso incrementa las concentraciones de TetraBDE 47, resultando en BSAF más elevados que el observado para congéneres de similares características moleculares (TetraBDE 66).

En resumen, la presencia de elevadas concentraciones de dlPCB y PBDE y la identificación de una señal fresca en sedimentos y sábalos del Río de la Plata, en comparación de los sitios de referencia, refleja el impacto de las descargas urbano industriales del área. En cuanto a la dinámica de los compuestos, los dlPCB muestran una señal más persistente, con una tendencia a la pérdida de congéneres más livianos y lábiles en las señales más degradadas. Como consecuencia de sus características moleculares, los dlPCB presentaron una menor capacidad de bioacumulación que la observada en el resto de los PCB. Los PBDE presentaron evidencias de intensos procesos de transformación que se reflejaron en un marcado enriquecimiento en congéneres triBDE y tetraBDE en las señales más degradadas del material sedimentable, sedimentos y sábalos. Como resultado de la transformación de los congéneres, la bioacumulación de los congéneres tetrabromados en sábalos resultó incrementada con respecto a los penta y hexabromados, coincidiendo con lo observado en otros organismos y que motivo el cese del uso de mezclas de mayor bromación.

ABSTRACT

This thesis presents the results of the study of dioxin-like polychlorinated biphenyls (dlPCB) and polibrominated biphenyl ethers (PBBE) in settling particles, sediments and sábalo of the Metropolitan coast of the Río de la Plata (RLP) and reference areas in the rivers Parana (PAR) and Uruguay (UR). Both compound families are bioaccumulative, persistent and toxic substances regulated by the Stockholm Convention.

The study in the metropolitan zone included the sampling of coastal sediments in 3 stations on the RLP (RLPc: Puente de Pescadores in North Costanera, Bernal and Quílnes), of sediments in the area of the sewage outflow of Berazategui (BZ) and in the Riachuelo (RIA: Barracas, Puente Avellaneda, Puente Alsina, Puente V. De la Plaza). In addition, settling particles were collected each three-four months deploying sediment traps in the area of the sewage outflow of Berazategui. As comparative background sites, sediments were collected at 7 stations in the River Parana (Ciudad de Corrientes, Goya, La Paz, Esquina) and Uruguay (Paso de los Libres, Concordia Gualeguaychu). Sábalo were sampled by local fishermen in the Río de la Plata (BZ: Berazategui; RLP: Berisso, Punta Lara and Atalaya) and the Rivers Paraná and Uruguay (CO: Corrientes; GY: Goya; ESQ: Esquina; LP: La Paz; PDL: Paso de los Libres; GUA: Gualeguaychu). Altogether 22 samples of sediments, 21 of traps and 375 sábalo combined in 190 composite samples grouped according to the weights and length, were analyzed.

The analyses included a general characterization of sediments and sedimentable material (total organic carbon content and grain size composition), extraction with organic solvents, determination of the lipid content of the fish, purification by chromatography on successive silica and activated silica-carbon columns and quantification by high-resolution gas chromatography with electron capture and mass spectrometry detectors.

The settling material in the area of Berazategui presented a moderate content of dlPCB ($6.1 \pm 3.6 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) and PBDE ($14 \pm 9.3 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) with a composition of congeners that reflects a fresh signal similar to the more widely used commercial formulations (Aroclor 1242, 1254, 1260 for PCB and pentabrominated mixtures for PBDE). Due to the important PBDE and particle flux that settles in the area, the vertical flow of dlPCB is extremely high (dlPCB: $2.5 \pm 2.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ and PBDE: $6.7 \pm 5.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$), surpassing the flows observed in rivers with important anthropic impact in other areas of the world.

Bottom sediments showed concentrations that extend in more than two orders of magnitude from the rivers Parana and Uruguay (dlPCBs: $0,04 \pm 0.05 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $0,01 \pm 0.003 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) with threshold levels similar to pristine sites, RLPc (dlPCBs: $0,42 \pm 0.22 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $0,32 \pm 0.39 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$), BZ (dlPCBs: $3,2 \pm 0.7 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $4,0 \pm 1.4 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$), to the Riachuelo with the highest levels (dlPCBs: $25 \pm 16 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$; PBDEs: $26 \pm 15 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$) comparable to those found in treatment plant sludges and highly contaminates rivers, confirming the importance of this course as source of dlPCB and PBDE to the Río de la Plata.

Total equivalent toxicity of the sediments related to dlPCBs (TEQ) was evaluated with respect to the Canadian guidelines of sediment quality for protection of aquatic life for the probable effect level ($21.5 \text{ PEL} = \text{pgTEQ g}^{-1}$) and the threshold effect level ($0.85 \text{ TEL} = \text{pgTEQ g}^{-1}$). Sediment TEQ concentrations ranged from 45 to 75% of the TEL at Berazategui and an order of magnitude higher to the TEL in Riachuelo, which reached concentrations between 3-40% of the PEL. In the rest of the stations on the Parana and Uruguay Rivers and coast of the Río de la Plata, the concentrations were 1-3 orders of magnitude lower than the TEL.

Consistent with the results of settling particle and bottom sediments, the sábalos collected in the area of Berazategui presented concentrations of PCB ($4.3 \pm 3.2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ fw}$), dlPCB ($279 \pm 243 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$) and PBDE ($45 \pm 44 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$) in muscle more than 1-2 orders of magnitude higher than those found in sábalos from the Uruguay River (PCBs: $0.04 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ fw}$; dlPCBs: $2.88 \pm 2,39 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$; PBDEs: $0,24 \pm 0.10 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$) and Parana River to the north of Corrientes (PCBs: $0.39 \pm 0,58 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ fw}$; dlPCBs $24 \pm 36 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$; PBDEs: $0,60 \pm 0.39 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$). The sábalos from the Parana River, south from Corrientes, showed a large variability in PCB ($3.2 \pm 4,3 \mu\text{g g}^{-1} \text{ fw}$), dlPCB ($228 \pm 391 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$) and PBDE concentrations ($18 \pm 41 \text{ ng g}^{-1} \text{ fw}$), reflecting the possible impact of local sources and principally the mixing of stocks with migrating sábalos from the Río de la Plata.

The risks for human health related to the consumption of contaminated sábalos were evaluated by means of the comparison with the permissible maximum limits of the US Foods and Drug Administration (FDA: $2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ fresh weight) and total the equivalent toxicity (TEQ) of the European Community (intervention threshold: $3\text{-}6 \text{ pgTEQ g}^{-1}$ fresh weight; maximum limit: $8\text{-}12 \text{ pgTEQ g}^{-1}$ fresh weight). The limit of the FDA is surpassed

only in the sábalos higher than 2 kg in the Río de la Plata and the localities to the south of Corrientes along the Parana River. The evaluation of the TEQ is more restrictive since the maximum limit for human consumption is surpassed by the sábalos larger than 1 kg from the Río de la Plata and Parana River to the south of Corrientes. With this criterion, still the sábalos from the Parana River to the north of Corrientes present TEQ concentrations near (weight range: 1-2 kg) or higher than the intervention threshold (rank 2-3 kg) and to the admitted maximum limit for human consumption (weight range: 3-4 kg). Sábalos from the Uruguay River presented TEQ concentrations lower than the intervention threshold reflecting the virtually absence of migratory sábalos from the Río de la Plata and of significant local sources.

The detailed evaluation of the composition of dlPCB and PBDEs allowed the identification of the most important sources and the degradation processes of the signal with distance to the sources. The composition of dlPCB in the particles that settle near the sewage outfall of Berazategui is similar to the technical mixtures Aroclor 1242:1254: 1560 in a proportion 1:2: 1 or 0:2: 1, with a seasonal pattern that reflects extended degradation in autumn-winter with enrichment of more chlorinated and persistent dlPCB congeners (6-7Cl) and loss of labile congeners (4-5Cl).

The PBDE congener profile of settling particles shows a signal similar to the pentabrominated mixtures with a clear pattern of stronger decay in autumn-winter, reflected by the decrease of the pentaBDE 99 congener, the enrichment of tetraBDE the 47 and increased proportions of particular congeners (triBDE28, tetraBDE 49, tetraBDE 66) that are absent or in trace amounts in the pentabrominated mixtures.

In sediments of Berazategui and Riachuelo the profile of dlPCB congeners is similar to that of technical mixtures 1254:1260 in a proportion 1:1 or 1:3, reflecting a fresh and recent contribution. In sediments of the Parana and Uruguay Rivers the dominant dlPCB congeners from the technical formulations 105 and 118 predominate; these compounds are also more ubiquitous due to their atmospheric mobility and persistence. In the coast of the Río de la Plata, the composition is variable but with a more complete congener profile reflecting the proximity to the emission sources.

The profile of PBDE congeners in sediments of Berazategui and Riachuelo show a signal similar to the composition of the pentabrominated mixtures, with evidence of some

decay as indicate the presence of particular congeners that are not present in the commercial mixtures (tetraBDE 49 and TetraBDE 66). In contrast, sediments from the coast of the Río de la Plata and essentially sediments of the Parana-Uruguay Rivers present a clear predominance of tetraBDE 47 which is recognized as a degradation product resulting from dechlorination of higher brominated congeners. The predominance of tetraBDE 47 is a good indicator of the distance from sources, indicating a degraded or modified signal resulting from the differential transport across long travel distances.

In sábalos the composition of dlPCB was comparable to the contribution from Aroclor mixtures 1242:1254: 1260 in a proportion 1:2: 4, with enrichment in tetraCB 77 and pentaCB 123 congeners that may indicate the contribution from other sources (combustion processes). The profile is conserved in all the sampling sites and is comparable to that reported for fish from other sites of the world reflecting the persistence of these congeners in fish.

The composition of PBDE in sábalos presented significant differences between stations. The composition of PBDE in sábalos from Berazategui, Río de la Plata and Parana to the south of Corrientes shows a similar profile, enriched in tetraBDE 47 and triBDE 28 relative to the pentabrominated mixtures, reflecting an important transformation of the original signal. This change is still more marked in the sábalos from the Parana and Uruguay Rivers, to the north of Corrientes. In these two sites a noticeable predominance of tetraBDE 47 over pentaBDE 99 was observed, reflecting an intense modification of the original signal either due to the presence of a more degraded local source or due to transformation processes inside the organisms themselves.

The sábalo-settling particle bioaccumulation factors (BSAF) for dlPCB in Berazategui ranged from 5 to 20, lower than those reported for the other PCBs reflecting the reduced bioavailability of dlPCB due to their strong affinity to organic carbon and increased adsorption to the particles. The relationship between the BSAF and dlPCB hydrophobicity (Log Kow) shows a decreasing trend related to the super-hydrophobic character of dlPCB, with Log Kow between 6.4 and 7.1, close to the maxima of the parabolic curve of BASF - Log Kow that rapidly decreases due to the steric hindrance of larger molecules.

The BSAF for PBDE varied considerably between congeners, ranging between 0,7 and 13. The BSAF-Log Kow relationship presents a parabolic pattern that maximizes in Log Kow near 7. The transformation of pentaBDE 99 to tetraBDE 47 by meta-debromination results in lower BSAF for pentaBDE 99 compared to other congeners of similar characteristics (pentaBDE 100). The same process increase the concentrations of TetraBDE 47, resulting in elevated BSAF compared to other congeners of similar molecular characteristics (TetraBDE 66).

In summary, the presence of high concentrations of dlPCB and PBDE and the identification of a fresh signal in sediments and sábalos of the Río de la Plata, in comparison to the reference sites, reflect the impact of the industrial loadings in urban areas. As far as the dynamics of compounds, dlPCB show a more persistent signal, with a tendency of reduction of lighter congeners in the degraded patterns. As a result of their molecular characteristics, dlPCB present a lower bioaccumulation compared to the other PCB. The PBDE patterns showed evidence of intense transformation indicated by a noticeable enrichment in triBDE and tetraBDE congeners in the degraded signals of settling particles, sediments and sábalos. As a result of this transformation, the bioaccumulation of tetrabrominated congeners in sábalos was increased relative to penta and hexabrominated PBDEs.

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1. Desarrollo urbano-industrial y contaminación acuática

El incremento poblacional y la tendencia hacia sociedades más urbanizadas tiene importantes consecuencias en el uso de los cuerpos de aguas y el manejo de las aguas residuales. La descarga de efluentes urbano-industriales sin tratamiento previo es una de las principales fuentes de contaminación puntual en los ecosistemas acuáticos, problemática agravada en América Latina considerando que solo el 15-20 % de los efluentes reciben tratamiento antes de su vertido (UNESCO, 2006). Como resultado de estos procedimientos se vuelcan a los cuerpos de agua una alta concentración de nutrientes, materia orgánica, organismos patógenos y una significativa diversidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Harrison et al., 2006). La materia orgánica (MO) descargada es una fase afín por los contaminantes orgánicos persistentes facilitando su transporte y distribución, p.ej. de bifenilos policlorados (PCBs; Eganhouse y Sherblom, 2001; Stevens et al., 2003), policlorodibenzodioxinas y policlorodibezofuranos (PCDDs y PCDFs; MacLachlan et al., 1996; Eljarrat et al., 1999), pesticidas organoclorados (POCLs; Bay et al., 2003; Hellou, 1999) y éteres de difenilos polibromados (PBDEs; Öberg et al., 2002; Hamm, 2004).

El destino de estos contaminantes orgánicos esta íntimamente ligado al de la MO a la cual se asocian (Eganhouse, 1986; Eganhouse et al., 1988; Gustafsson et al., 2001) y que en el ecosistema acuático puede resumirse en tres procesos básicos: el consumo por parte de los organismos heterotróficos (microorganismos, meiofauna, macrofauna), el transporte aguas abajo y la acumulación en los sedimentos de fondo (Allan y Castillo 2007). Los contaminantes que ingresen a los organismos y no sean eliminados (vía excreción o transformación) se bioacumularán y biomagnificarán a través de la cadena trófica (Nimii, 1996; Metcalfe y Metcalfe, 1997; deBruyn y Gobas, 2004). Adicionalmente las descargas con alto contenido de MO resultan en una fuente de energía de fácil acceso para organismos detritívoros (Speranza, 2008), determinando un incremento de su abundancia en el área y convirtiendo a estas especies en un importante vía de distribución y transferencia trófica (deBruyn y Gobas, 2004).

1.2. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs)

1.2.1. Definiciones y regulación internacional

Los contaminantes orgánicos persistentes también denominados sustancias tóxicas bioacumulables persistentes (PBTs) son compuestos recalcitrantes, bioacumulables y susceptibles a transporte atmosférico a grandes distancias. Incluyen sustancias elaboradas intencionalmente para procesos industriales, pesticidas y subproductos no intencionales de la industria o de combustión incompleta. Han sido detectados en todos los compartimientos ambientales, aún en áreas remotas como en el océano abierto, las regiones polares o los picos montañosos (Iwata, et al., 1993; Schulz et al., 1998, Mc Donald et al., 2000; Wagrowski e Hites, 2000). Debido al carácter semivolátil de los COPs, el transporte atmosférico es considerado la principal ruta de dispersión global de estas sustancias desde las fuentes de emisión (áreas industrializadas y densamente pobladas) a lo largo de miles de kilómetros de distancia mediante procesos de evaporación y condensación cíclicas o de saltos múltiples (Eisenreich and Strachan, 1992; Iwata et al., 1993; Halsall et al., 2001; Shatalov et al.; 2003; Wania y Mackay, 1996). Una vez en el ambiente los COPs no se degradan o lo hacen muy lentamente, recirculando y distribuyéndose en los diferentes compartimientos, lo cual representa una de las principales causas preocupación (Jones and de Voogt, 1999). Adicionalmente, estos compuestos tienen baja solubilidad en agua pero alta en lípidos y fases orgánicas lo cual propicia su bioacumulación y su biomagnificación en las cadenas tróficas. Aún en muy bajas concentraciones los COPs son tóxicos para humanos y organismos en general, con efectos que incluyen carcinogénesis, disfunción inmune, desordenes neurológicos y reproductivos y disrupción endócrina (Safe, 1990; Skei et al., 2000).

Las primeras medidas mundiales de regulación de los COPs fueron llevadas a cabo en 1995 por la Comisión de medioambiente de las Naciones Unidas (UNEP, 1995), que incluyó un plan de acción para proteger la salud humana y al medioambiente mediante la reducción del uso o eliminación de doce COPs prioritarios y que finalmente dio lugar al Convenio de Estocolmo (UNEP, 2001). Dicho tratado internacional fue diseñado para terminar con la producción y uso de COPs y comenzó a regir legalmente a nivel internacional a partir de mayo de 2004. Argentina lo aprobó en el año 2004, por ley N° 26011, la cual fue publicada el 17 de enero de 2005 en el Boletín Oficial del poder

Ejecutivo Nacional. En la Tabla 1 se resumen los criterios considerados para la incorporación de nuevos COPs a la lista del convenio, los cuales requieren la evaluación científica de la toxicidad, vida media, bioconcentración y potencial de transporte a grandes distancias (UN/ECE, 1998; Muir y Howard, 2006). Las propiedades físico-químicas como el coeficiente de partición octanol-agua (K_{OW}), factor de bioconcentración (BCF), Presión de vapor y vida media serán explicadas con más detalle en la siguiente sección.

Tabla 1. Criterios utilizados para la selección de COPs (UN/ECE, 1998)

Propiedad	Criterio
Persistencia	Vida media (T1/2): agua > 2 meses; sedimentos > 6 meses; suelos > 6 meses.
Bioacumulación	Factor bioacumulación (BAF) o concentración (BCF) > 1000-5000; $\log K_{OW} > 5$.
Transporte a largas distancias en el medio ambiente	Reportes a distancia. PV > 1000 Pa T1/2 en aire > 2 días
Efectos adversos	Perfil de riesgo, datos de toxicidad, bioensayos
K _{OW} : Coeficiente de reparto octanol-agua: PV: presión de vapor	

El Convenio enumeró inicialmente doce contaminantes prioritarios clasificados según su origen y/o aplicación, en tres grupos: plaguicidas organoclorados, sustancias químicas industriales (PCBs, HCH) y subproductos no intencionales (PCDD/F; UNEP, 2005). Recientemente incorporaron nueve compuestos más, entre los cuales se encuentran los éteres de bifenilos polibromados (PBDE; UNEP, 2009).

La ubicuidad de los COPs en el medioambiente dificulta la asignación de fuentes de contaminación específicas, enfatizando la importancia de la evaluación de condiciones de referencia que permitan estimar el impacto de fuente locales (Borja y Collin, 2004). La elección del sitio de referencia debe centrarse en áreas donde el impacto antrópico percibido sea mínimo y las técnicas analítica utilizadas para la determinación de los COPs deberán ser las misma que la aplicada en los sitios evaluados (UNEP, 2004).

1.2.2. Propiedades de los COPs

La distribución ambiental de los COPs está determinada por sus propiedades físicoquímicas. La solubilidad en agua, la presión de vapor, los coeficientes de reparto octanol-agua, aire-agua y la susceptibilidad a la degradación o transformación son consideradas propiedades claves que definen el comportamiento del compuesto en el ambiente (Mackay et al., 1997).

Presión de vapor

La presión de vapor y solubilidad en agua son propiedades de saturación que reflejan la capacidad máxima que posee una fase para disolver un compuesto. La presión que ejerce la fase vapor de un compuesto en equilibrio con su fase líquida o sólida se denomina presión de vapor (PV) y se encuentra determinada por las fuerzas de unión entre sus moléculas. La PV determina la volatilidad de un compuesto y por lo tanto tendrá un efecto importante en su distribución ambiental (Sage y Sage, 1999). En los compuestos orgánicos la PV está determinada por el momento dipolar y el tamaño molecular. A iguales masas moleculares la PV disminuye al aumentar el momento bipolar de la molécula. Para moléculas con igual momento bipolar, la PV disminuye al aumentar las masas moleculares (Connell, 1997). Los COPs son semivolátiles y tienen tendencia a repartirse entre las fases sólidas (suelos, vegetación) y el aire según la temperatura observándose su transferencia desde áreas cálidas de evaporación hacia áreas frías de condensación (Wania y Mackay, 1995). La Comisión de Naciones Europeas, considera como criterio para la selección de COPs a aquellos compuestos cuya PV es mayor a 1000 pascales y su vida media en atmósfera es mayor a dos días. (UN-ECE, 1998).

Solubilidad en agua y solventes no polares

La solubilidad en agua (S) es determinante de la dispersión del contaminante en el ambiente y de su acción biológica. La solubilidad de un compuesto (solute) depende de las fuerzas de atracción entre sus moléculas y las del solvente, si estas fuerzas resultan mayores que las existentes entre las moléculas del mismo soluto, la disolución será estable y el compuesto permanecerá en solución. Las moléculas orgánicas poco polares de los COPs se unen débilmente a las moléculas de agua, y por ende son poco solubles en este

solvente polar, propiedad que se acentúa al aumentar el tamaño molecular. Por el contrario, los COPs son muy solubles en los solventes no polares con los que forman uniones estables. En el ambiente los solventes no polares más importantes son la materia orgánica disuelta o particulada y los lípidos de la biota. Los lípidos presentes en la biota representan una mezcla compleja que contiene una gran cantidad de grupos no polares (ésteres no polares o débilmente polares) y la solubilidad en ellos (lipofilidad) determina sus efectos biológicos, su tendencia a bioacumularse y su toxicidad general (Connell, 1997).

Constante de Henry

La ley de Henry postula la relación lineal existente entre presión parcial (P) de un compuesto en función de su concentración en la fase acuosa (C_{AG}). La pendiente de esa función es la constante de Henry (H):

$$P = H / C_{AG}$$

La constante H resulta dependiente de la temperatura y del compuesto considerado. En general H decrece con el tamaño molecular dentro de una misma familia de compuestos (Harrad, 2001).

Coefficientes de reparto octanol-agua y carbono orgánico-agua

El coeficiente de reparto octanol agua (K_{OW}) representa la relación entre la concentración del compuesto en la fase orgánica representada por *n*-octanol (C_{OCT}) y la fase acuosa en el equilibrio (C_{AG}):

$$K_{OW} = C_{OCT} / C_{AG}$$

Es una medida de la hidrofobicidad o la afinidad hacia los lípidos, de una sustancia disuelta en agua y ha sido utilizado para predecir la bioacumulación potencial de los contaminantes (Mackay y Fraser, 2000).

Otro parámetro de importancia es el coeficiente de reparto carbono orgánico agua (K_{OC}) que describe el reparto de un compuesto entre la fase acuosa y el carbono orgánico del material particulado, suelo y/o sedimentos (Mackay et al., 1997; Boethling y Mackay 1999). El carbono orgánico (CO) resulta un compartimiento relevante donde los COPs se acumulan y el K_{OC} es un parámetro clave que puede explicar gran parte de la variabilidad en el contenido de COPs de suelos y sedimentos (Lohman, et al, 2009). La estimación del K_{OC} se basa en una simplificación que asume que solo el carbono orgánico es activo en los procesos de adsorción, pudiendo expresarse como:

$$K_{OC} = K_P / \text{Fracción de carbono orgánico}$$

$$K_P = C_{PART} / C_{AG}$$

C_{PART} = Concentración en la fase particulada (adsorbido)

Persistencia, transformación y degradación

El cambio en la estructura molecular ya sea por reordenamiento o por adición o pérdida de grupos sustituyentes, se denomina transformación y puede dar lugar a subproductos con un comportamiento ambiental y toxicidad diferente a la de los compuestos originales. El termino degradación usualmente se refiere a la rotura o fragmentación de la molécula que da lugar a productos finales mas simples que sus precursores (Fiedler y Lau, 1998). Ambos procesos ocurren en el medioambiente por interacción con otras sustancias químicas, frecuentemente facilitados por la incorporación de energía en forma de calor o radiación y por la intervención de organismos a través de diferentes procesos biológicos. La persistencia o resistencia a la degradación de los COPs es debida a la escasa reactivad conferida por sus estructuras moleculares. Las principales características moleculares que le confieren estabilidad son: la existencia de estructuras aromáticas simples, baja polaridad molecular y la elevada estabilidad de los enlaces carbono-halógeno, especialmente carbono-cloro (Connell, 1997). Cuando se requiere comparar la reactividad de los compuestos, es conveniente utilizar como expresión la vida

media ($T_{1/2}$), es decir el tiempo requerido para la desaparición del 50% del compuesto (Larson y Weber, 1994). La vida media refleja la susceptibilidad del compuesto a ser degradado o transformado en el ambiente y depende no solo de sus propiedades intrínsecas, sino también de las características de los compartimientos ambientales. Factores tales como la luz solar, potencial redox y la comunidad microbiana afectan la vida media de un compuesto. Como resultado de estos procesos se producen subproductos o metabolitos con diferentes propiedades a las de los compuestos originales (Mackay et al., 1994).

Destino de los de COPs en los organismos

Una vez absorbidos por el organismo, los COPs tienen dos destinos generales (Boelsterli, 2007). El primero es la acumulación del compuesto en los compartimientos lipídicos donde queda secuestrado por un tiempo determinado sin riesgo tóxico inmediato. Solo durante una rápida liberación de grasas corporales es posible que el compuesto alcance altas concentraciones sistémicas. La segunda posibilidad es la conversión enzimática del compuesto a otro más hidrofílico de fácil eliminación. Este proceso llamado biotransformación puede incluir la adición o clivaje de un grupo funcional (Fase I) y la conjugación con sustratos endógenos (Fase II).

Bioacumulación

Bioacumulación es el proceso por el cual la concentración de una sustancia en un organismo acuático supera la concentración existente en el agua y es el resultado de su ingreso por todas las rutas posibles (absorción por la dieta, transporte a través de las superficies respiratorias, absorción dérmica, inhalación; Gobas y Morrison, 2000). El proceso implica que el ingreso y la acumulación ocurran con mayor velocidad que su eliminación (por ejemplo por excreción y metabolización). La bioacumulación depende de la biodisponibilidad de la sustancia en el medio, es decir la facilidad o magnitud con la que el compuesto puede asimilarse o ingresar en un organismo. La biodisponibilidad está a su vez determinada por las propiedades fisicoquímicas del compuesto (Kow, S, vida media), las características del medio donde se encuentra y factores específicos del sitio como pH,

temperatura, potencial redox (Gobas y Maclean, 2003; Moermond et al., 2005). Uno de los aspectos más importantes de la bioacumulación se presenta cuando las concentraciones del contaminante se incrementan sucesivamente en cada nivel de la cadena trófica, proceso conocido como biomagnificación (Mackay y Fraser, 2000).

Existen diversos modelos que permiten describir la bioacumulación, el más simple se basa en la estimación de factores de acumulación como reparto de los contaminantes entre dos fases, el organismo o biota (Cb) y el medio abiótico (Ca). Cuando el medio abiótico considerado es el sedimento se lo denomina factor de acumulación biota-sedimento (BSAFs) y representa la razón entre las concentraciones normalizadas por lípidos y carbono orgánico, respectivamente:

$$\text{BSAF} = (C_{\text{biota}}/f_{\text{lip}}) / (C_{\text{sed}}/f_{\text{oc}})$$

Donde C_{biota} es la concentración en la biota, f_{lip} la fracción lipídica de la biota, C_{sed} la concentración en el sedimento y f_{oc} la fracción de carbono orgánico en el sedimento (Vallack et al., 1998; Mackay y Fraser, 2000; Gobas y Morrison, 2000).

El uso de BSAFs se basa en el supuesto de una función lineal entre la concentración de los compuestos en el organismo y la concentración en el sedimento sin considerar mecanismos metabólicos de depuración o excreción. Muchos procesos pueden generar patrones más complejos, como sucede cuando existe un umbral de inducción enzimática, cinéticas de saturación, impedimentos estéricos, toxicidad a altas concentraciones, etc. (Cook y Burkhard, 1998), pero a pesar de estas limitaciones los BSAFs son utilizados frecuentemente en las evaluaciones de riesgo de los contaminantes como predictores de la concentración en peces y otros organismos (Lee, 1998; Micheletti, et al., 2007).

Biotransformación

La biotransformación de sustancias lipofílicas se basa en el aumento de la polaridad del xenobiótico para facilitar su excreción. Sin embargo, la biotransformación no implica siempre un proceso de detoxificación o bioinactivación. Existen muchos xenobióticos que

son convertidos metabólicamente a especies potencialmente más reactivas y tóxicas, lo cual se denomina bioactivación.

El primer paso en la biotransformación de un xenobiótico (Fase I) suele ser la oxigenación de la molécula. Las principales enzimas implicadas en esta reacción pertenecen a la superfamilia del citocromo P450 (CYP), aunque otros sistemas enzimáticos tales como flavina-monooxinasas, alcohol dehidrogenasas y prostaglandina-sintetasa pueden cumplir con esta función frente a ciertos sustratos (Boelsterli, 2007). CYP es una superfamilia de enzimas encontradas en algunos procariontes y en todos los eucariotes, tiene un rol fundamental en la oxidación, reducción y peroxidación de un importante número de compuestos endógenos (esteroides, ácidos biliares, ácidos grasos, prostaglandinas) y exógenos (tóxicos de plantas, drogas, contaminantes). La diversificación evolutiva más significativa del sistema CYP ocurrió durante la transición desde el medio acuático al terrestre (Timbrell, 2001).

Una importante característica de CYP es su fuerte regulación y su inducción por determinados sustratos y xenobióticos. Para la mayoría de las CYPs la regulación es transcripcional, involucrando distintos mecanismos y factores transcripcionales. El receptor aril hidrocarburo (AHR) es el factor de transcripción de CYP1A1, CYP1A2 y CYP1B1 y los xenobióticos que actúan como ligandos incluyen importantes contaminantes ambientales como PAHs, PCDDs, PCDFs, PCBs. La unión del ligando con el AHR también induce a varias enzimas de la fase II, lo cual hace difícil la determinación de un único mecanismo por el cual estos compuestos ejercen su toxicidad. Sin embargo, existe suficiente evidencia científica para indicar al AHR como un factor implicado en los efectos tóxicos de estos contaminantes (Boelsterli, 2007; Timbrell, 2001).

1.2.3. Concentraciones de referencia en sedimentos y tejidos biológicos.

Una de las formas habituales para evaluar la significancia toxicológica de los contaminantes asociados a sedimentos o tejidos biológicos es mediante su comparación con los niveles guía de calidad o concentraciones admisibles. Estas concentraciones de referencia se han establecido en base a la información científica disponible sobre los

efectos biológicos de los contaminantes asociados al sedimento o su efecto debido a la ingesta de tejidos biológicos contaminados. Internacionalmente se reconoce la actividad del Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999) el cual ha establecido un detallado protocolo para la determinación de niveles guía de calidad de sedimentos (Sediment quality guidelines, SQGs) y concentraciones guía de contaminantes en tejidos biológicos (Tissue Residues Guide, TRG), a la vez que recomienda un esquema minucioso para su utilización (Figura. 1). Los SQGs son las concentraciones por debajo de las cuales no se observan efectos biológicos adversos (threshold effect level, TEL) que se derivan del consenso entre modelos y estudios de campo o las concentraciones más bajas donde se observan efectos biológicos (lowest observable effect level, LOEL) derivadas de ensayos de laboratorio. De manera similar se han establecido concentraciones de referencia en los tejidos de la biota acuática, permitiendo evaluar el riesgo asociado a su consumo a través de la cadena trófica. En este caso establece la ingesta diaria admisible por peso corporal (TDI) de cada contaminante para mamíferos y aves (CCME, 2002). Los TDI son derivados de estudios de toxicidad donde se establecen los niveles más bajos de contaminantes donde se observaron efectos adversos (lowest observable adversal effect level, LOAEL) y los niveles máximos de contaminante donde no se observaron efectos adversos (no-observable adversal effect level, NOAEL), considerando la siguiente relación:

$$\text{TDI} = (\text{NOAEL} * \text{LOAEL})^{0,5} / \text{factor de incertidumbre}$$

A partir de la ingesta media de especies claves, considerando aves y mamíferos como los principales consumidores, se han establecido concentraciones admisibles en tejidos de organismos considerados en determinada cadena trófica (TRGs).

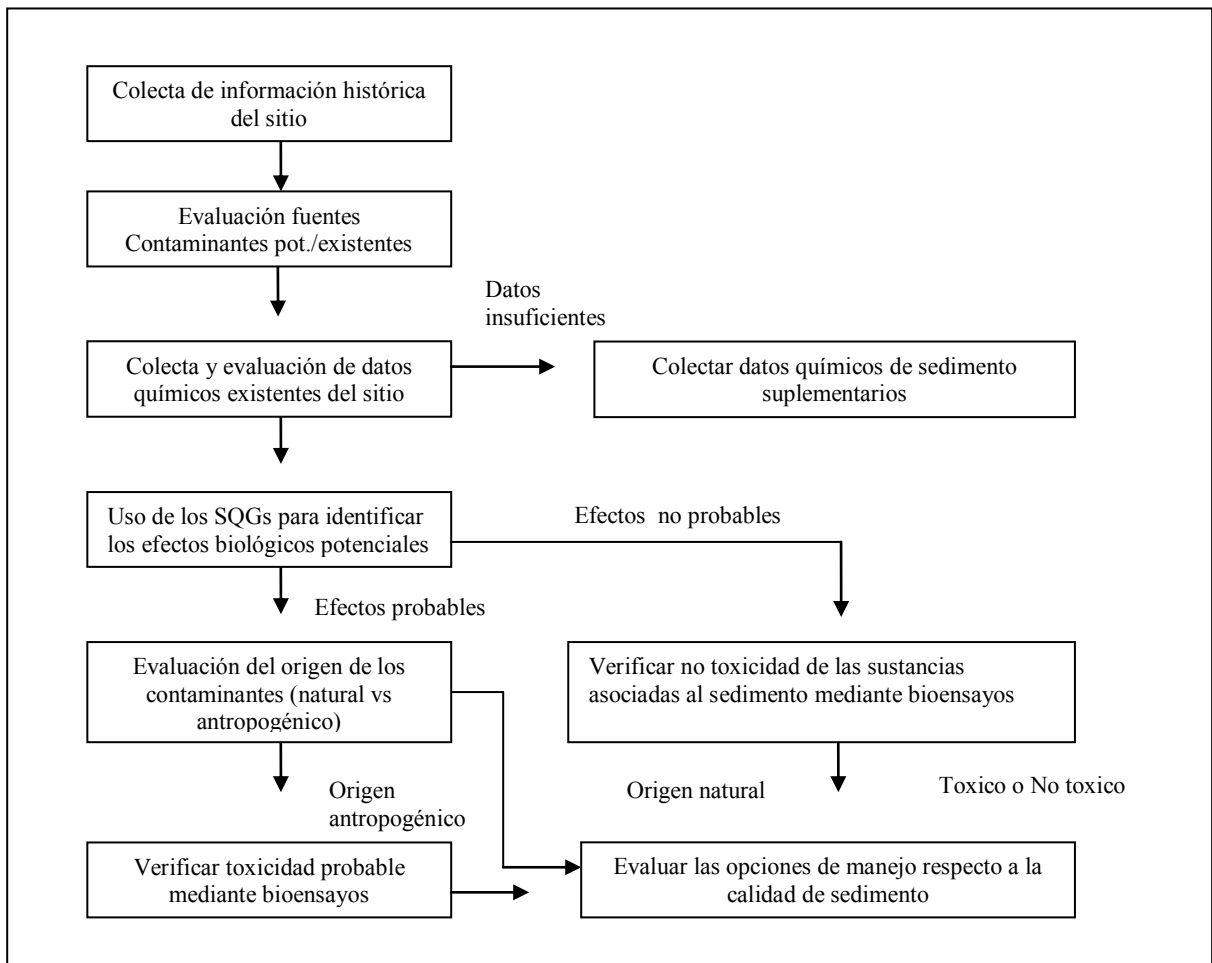


Figura 1. Protocolo recomendado para la utilización de niveles guía de calidad de sedimentos SQGs (CCME, 1999).

1.2.4. Bifenilos policlorados planares

Los PCBs constituyen un grupo de COPs sintéticos que han sido utilizados en transformadores, capacitores, aislantes térmicos y en la fabricación de productos como tinturas, pinturas y lubricantes. Están formados por dos anillos bencénicos sustituidos con 1-10 átomos de cloro (Figura 2). Teóricamente son posibles 209 congéneres, aunque en las mezclas técnicas solo existen una fracción de los congéneres posibles. Para su identificación individual se usa la numeración del 1 al 209 (Ballschmiter y Zell, 1980). Se caracterizan por su gran estabilidad y resistencia a la descomposición con vidas media promedio del orden de los 10 a 20 años (Harner et al., 1995). Poseen una baja solubilidad en agua y el grado de lipofilicidad se incrementa con el número de cloros de la molécula (Hawker y Connell, 1988).

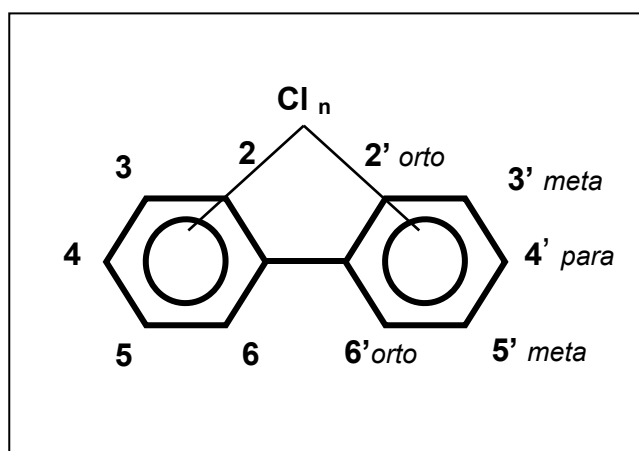


Figura 2. Estructura molecular de los bifenilos policlorados

Los llamados “dioxin like PCBs” (dlPCBs o PCBs coplanares) no poseen o poseen solamente un átomo de cloro en la posición orto de los anillos (2,2',6,6'; Figura 2). La ausencia de sustituyentes en esta posición permite la rotación libre de los anillos a través de la unión fenil-fenil posibilitando la configuración plana. Estos congéneres exhiben semejanzas estructurales y efectos tóxicos similares a los de la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-dioxina (2,3,7,8TCDD; van den Berg et al. 1998). La potencia toxica de estos compuestos

tiene amplia correlación con la afinidad al AHR, siendo la unión del ligando al receptor optima cuando los dos anillos aromáticos toman una conformación plana.

Los mecanismos reconocidos de toxicidad de los dlPCBs incluyen:

Disrupción del ciclo celular: alteración de la función de ciertos factores de transcripción y inhibidores ciclina-dependientes, los cuales controlan el ciclo celular.

Estrés oxidativo: oxidación de grupos $-SH$, incrementos de $[Ca^{2+}]$ intracelular, producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), daño oxidativo de bases del ADN.

Carcinogénesis: si bien los mecanismos implicados no están totalmente elucidados, se reconoce su efecto carcinogénico no genotóxico, en donde están implicados los efectos disruptivos del ciclo celular y de estrés oxidativo.

Los efectos observados por exposición a estos compuestos en humanos y biota comprenden: interferencia en el desarrollo neuro-comportamental, en la actividad hormonal tiroidea, reproductora y en el sistema inmune. La posibilidad de adquirir una conformación plana potencia su actividad biológica y su adsorción a los componentes orgánicos del medio (Gustafsson, 1997; Jonker, and Koelmans, 2002; Cornelissen, 2004).

Los dlPCBs representan entre el 2 a 10% según la mezcla técnica considerada (Tabla 2) por lo que son necesarias técnicas de análisis que permitan detectarlos a nivel de ultra-trazas (partes por trillón). Su determinación presenta dificultad debido a dos factores:

- 1- la baja abundancia con respecto al total de PCBs y
- 2- la coelución con otros congéneres en la mayoría de las columnas de HRGC.

Estas particularidades exigen una minuciosa purificación de los extractos y una separación de los congéneres coeluyentes. Varios estudios han demostrado que la afinidad diferencial del carbón activado por las moléculas planas permite el fraccionamiento de los congéneres planares y consecuentemente es adecuado como fase estacionaria de columnas cromatográficas preparativas (Athanasidou et al, 1990; Lazar et al, 1992; Gardinali et al, 1996).

Tabla 2. Contenido porcentual de dIPCB en las mezclas técnicas Aroclors

dIPCB	77	126	169	105	118	123	156	167	189	Total
AROCLOR 1242										
Media	0,35	0,002	0,0001	0,40	0,71	0,02	0,03	0,005	0,0001	1,23
Desvio estandar	0,15	0,001	0,001	0,11	0,56	0,01	0,05	0,003	0,00001	0,67
AROCLOR 1254										
Media	0,08	0,010	0,013	4,32	8,01	0,28	1,06	0,26	0,025	10,5
Desvio estandar	0,07	0,009	0,033	2,24	3,45	0,34	0,70	0,14	0,001	7,01
AROCLOR 1260										
Media	0,02	0,002	0,014	0,07	0,59	0,008	0,48	0,17	0,14	1,12
Desvio estandar	0,01	0,002	0,024	0,07	0,28	0,018	0,30	0,02	0,10	0,83

Para facilitar la comparación y evaluación de los riesgos para la salud humana y los animales silvestres, se ha desarrollado un método normalizado de factores de toxicidad equivalente (TEFs; Tabla 3), respecto a la toxicidad de la 2, 3, 7,8 TCDD. Este esquema permite obtener el valor de Toxicidad Equivalente Total (TEQ), como sumatoria de los aportes de cada congénere individual según su abundancia y toxicidad relativa a la TCDD (Van den Berg ,1998). La organización mundial de la salud (WHO) establece los siguientes criterios para incluir en el esquema TEF a compuestos similares a las dioxinas:

1. similitud estructural con las PCDD/F
2. unión al AHR
3. exhibir respuestas bioquímicas y tóxicas mediadas por AHR
4. ser persistente y acumulable en la cadena trófica

Internacionalmente se reconocen niveles TEQ tolerables para consumo de alimentos (Ingesta diaria admisible, TDI), los cuales han sido evaluados por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1998). Para sedimentos se utilizan concentraciones TEQ de referencia canadienses, que son de carácter provisional (ISQG) y basadas en los niveles LOEL (CCME, 2003). También las normas canadienses establecen la concentración TEQ por encima de la cual los efectos son probables (PEL). Estos niveles de referencias permiten

establecer rangos de concentraciones para efectos negativos poco probables (TEQ < ISCG), ocasionales (ISQG < TEQ < PEL) o frecuentes (TEQ > PEL).

El estudio de la relación entre los PCB totales (suma de 209 congéneres) y los dIPCB junto con el desarrollo de un modelo que describa esta relación permite facilitar el análisis y la evaluación del riesgo ambiental debido a la presencia de dIPCB sin necesidad de utilizar las técnicas más sofisticadas de análisis. Como forma de unificar reportes y simplificar las técnicas analíticas, internacionalmente es aceptada la suma de siete congéneres indicadores (PCBi) en lugar de los 209 congéneres (Kay et al, 2005; Babut et al, 2009).

Tabla 3. Sustitución, número de Cl en posición orto y factores de toxicidad (TEFs) de dIPCB.

	# PCB	Sustitución	o-Cl	TEF
0 o-PCB	77	3,3',4,4'	0	0.0001
	126	3,3',4,4',5	0	0.1
	169	3,3',4,4',5,5'	0	0.01
1 o-PCB	105	2,3,3',4,4'	1	0.0001
	118	2,3',4,4',5	1	0.0001
	123	2,3',4,4',5'	1	0.0001
	156	2,3,3',4,4',5	1	0.0005
	167	2,3',4,4',5,5'	1	0.00001
	189	2,3,3',4,4',5,5'	1	0.0001

Tabla 4. Niveles de ingesta TEQ admisible en alimentos y concentraciones de referencia en peces para consumo y de calidad de sedimentos.

Niveles de ingesta	pgTEQ dia ⁻¹ kg ⁻¹
TDI- WHO 1998 ^a	8
TDI- EC 2006 ^b	12
Concentraciones de referencia en peces para consumo	pgTEQ g⁻¹
Umbral de intervención, CEE,2006 ^c	3-6
Limite máximo, CEE,2006 ^c	8-12
Niveles guía canadienses de calidad de sedimentos	pgTEQ g⁻¹
ISCG ^c	0,85
PEL ^d	21

^a Ingesta diaria admisible considerada por la Organización Mundial de la Salud

^b Ingesta diaria admisible considerada por la Comunidad Económica Europea

^c Concentración de referencia provisoria

^d Concentración de efecto adverso probable

^e Concentraciones en peces destinados a consumo humano, Comunidad Económica Europea

1.2.5. Éteres de difenilos polibromados (PBDE)

La demanda de retardantes de llama halogenados se ha ido incrementando a causa de la elevada producción de materiales poliméricos inflamables. Su principal acción es capturar radicales libres que se producen durante la combustión, lo cual previene la propagación del fuego. Los éteres de difenilos polibromados (PBDEs) presentaron las mejores características como ignífugos, una alta eficiencia en la captación de radicales libres a más bajas temperaturas y tienen una amplia compatibilidad con diversos materiales (Rahman, 2001; Orazio, 2005). Se utilizan en una importante variedad de productos de consumo general, como plásticos, equipos electrónicos, pinturas y textiles. Se adicionan a los materiales en un 3 al 30% de su peso luego de su polimerización, de manera que no existe una unión química con las moléculas de PBDE, lo cual tiene como consecuencia una fácil liberación al ambiente. Las moléculas de PBDE poseen dos anillos fenilos unidos por un puente éter sustituidos por 1 a 10 átomos de bromo (Figura 3); en función de la sustitución de átomos de bromo existen 209 congéneres posibles. Existen tres mezclas técnicas de PBDE, que difieren en el nivel de bromación (Tabla 5) y donde es posible encontrar aproximadamente 20 congéneres de los 209 isómeros posibles (Wit, 2002; Watanabe, 2003; Kierkerkaar, 2007).

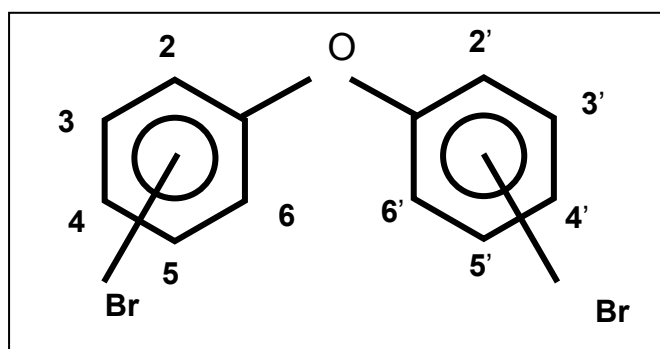


Figura 3. Estructura molecular de PBDEs

Tabla 5. Mezclas técnicas de éteres de difenilos polibromados (Groshart, 2000)

Nombre Comercial	Mezcla técnica	Composición (%)						
		TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	OctaBDE	NonaBDE	DecaBDE
Bromkal 70-5DE	PeBDE	24-38	50-62	4-8				
Bromkal 70	PeBDE	25-44	45-70	<13.3	<0.3	<0.2	<0.2	<0.8
Saytex 111	OctaBDE			10-12	43-44	31-35	9-11	0-1
FR-1208	OctaBDE		<1.1	<8.6	45-62	31-36	<13	<1.6
HFO 101	DecaBDE*					<0.8	0.3-3	97-98
Adine 0102	DecaBDE**						<11	88-99
Decabromobiphenyl	DecaBDE**					0.85	21.8	77.4
*En producción actualmente		** Escasa producción						

Las propiedades físico-químicas de los PBDE son similares a la de los PCBs: son altamente hidrofóbicos, con log Kow entre 5,08 a 8,70, que se incrementa con el número de Br de la molécula. A pesar de la unión relativamente más débil Br-C, los PBDE resultan persistentes en el ambiente, aunque entre los diferentes congéneres se ha observado diferente susceptibilidad a ser degradados (Hooper y McDonald, 2000; Palm et al, 2002; Wania y Dugania, 2002).

Los PBDE fueron reportados en el medioambiente a partir de finales de la década de los 80, a partir de su detección en peces de ríos de Japón y Suecia (Watanabe et al, 1987; DeBoer et al, 1989). Desde su primer reporte hasta la actualidad se ha confirmado la presencia de PBDE en biota de sitios contaminados y en regiones remotas, confirmando ser contaminantes globales. Adicionalmente, diversas investigaciones llevadas a cabo en la última década demostraron que las concentraciones tanto en biota como en leche materna muestran una tendencia creciente (Birmbaun y Staskal, 2004).

Los congéneres dominantes en las matrices ambientales son generalmente los BDE-47, 99 y 100, los cuales son los principales componentes de las mezclas pentabromadas. En cuanto a su afinidad al AHR, se ha demostrado que siete de los congéneres son activadores del receptor (Meerts et al., 2000; Murk, 1996; Murk et al., 1997). Los principales efectos de los PBDE se relacionan con neurotoxicidad y disrupción endocrina. La exposición neonatal durante el periodo de formación cerebral afecta el comportamiento espontáneo de la cría y causa disminución de las funciones de la memoria y aprendizaje (Eriksson et al.,

2001; 2002). Debido a la competencia de los metabolitos hidroxilados de PBDE por los receptores tiroideos, la exposición a PBDEs produce una reducción de los niveles séricos de la hormona tiroidea (Zhou et al., 2001; Peters et al., 2004). Resulta también de interés toxicológico la formación de dioxinas y furanos polibromadas (PBDD/Fs) como consecuencia de la combustión de PBDE y cuya actividad biológica es similar a la de las dioxinas (Clarke et al., 2008).

En la actualidad se han identificado metoxi-PBDE, estructuralmente relacionados a los PBDE, detectados en especies de algas rojas, esponjas, peces y mamíferos marinos (Gibble et al., 2003; Fieldman et al., 1999; Hutteroth et al., 2007). Su posible origen es aun controvertido, ya que se ha los ha postulado como productos halogenados naturales o bien productos formados a partir de la metabolización de PBDE (Tauten et al., 2005).

1.3. Área de Estudio: Cuenca del Plata y Río de La Plata

La cuenca del Río de La Plata se extiende sobre 3,17 millones de km², cubriendo el noreste y centro de Argentina, sudeste de Bolivia, parte del sur de Brasil, todo el Paraguay y gran parte de Uruguay (Figura 4), está habitada por 50 millones de personas y tiene enorme importancia económica y social. La cuenca tiene cuatro sub-cuencas principales: la de los ríos Paraná, Paraguay, Uruguay y la del mismo Río de La Plata (Tossini, 1959). En la cuenca se localizan tres áreas críticas, que por su nivel de urbanización e industrialización sufren un elevado impacto antrópico: el área metropolitana de San Pablo en Brasil lindante al Río Paranapanema, el Gran Rosario en la margen Oeste del Río Paraná y el área metropolitana de la ciudad de Buenos Aires en la costa Oeste del Río La Plata (UNESCO, 2006).

El Río de La Plata (RLP) es un río mareal de llanura que desemboca al mar formado un enorme estuario. Posee dirección NO-SE con una longitud de cerca de 300 km, un ancho de 40 km en la parte más estrecha y 230 km en la desembocadura (definida por la línea que une Punta Rasa y Punta del Este). Su superficie se estima en unos 30.000 km². El aporte de agua dulce desde la cuenca hacia el RLP, a través de los ríos Paraná y Uruguay, es de unos 20.000 m³/segundo, que junto con los propios ríos de la Provincia de Buenos Aires y República Oriental del Uruguay, conforman una caudal que oscila entre 12000 y 67000 m³/segundo, con un promedio de 28.000 m³/segundo que desembocan al mar (Freplata, 2003).

En la costa Argentina, las aguas del RLP son usadas para consumo humano y como sumidero de aguas residuales de uno de los principales cinturones industriales y asentamientos urbanos de la cuenca del Plata, la denominada área metropolitana de Buenos Aires (AMBA; Ciudad de Buenos Aires y partidos del conurbano de la provincia del Buenos Aires; Figura 4) que cuenta con una población de 12 millones de habitantes y unos 30000 establecimientos industriales (AABA, 2008). Alrededor de 2,2 millones de m³ de líquidos cloacales son volcados directamente al RLP a la altura del partido de Berazategui a 2.5 km de la costa (34° 41' 44'' Longitud E; 55° 09' 98'' Latitud S), los cuales solo reciben un pre-tratamiento que comprende la eliminación de sólidos gruesos. El RLP también recibe el aporte indirecto a través de numerosos ríos y arroyos que desembocan al RLP y que a lo largo de su curso reciben las descargas de aguas residuales. Entre los más importantes se encuentran los ríos Matanza-Riachuelo, los cuales poseen una alta carga de contaminantes provenientes de aproximadamente 88.500 m³/día de desechos industriales y alrededor de 368.000 m³/día de residuos domésticos (Castañe et al, 1998; Malpartida, 2001; Ronco et al, 2008).

El estudio de los flujos verticales de contaminantes mediante el despliegue de trampas de sedimento en cercanías a la desembocadura del emisario cloacal de Berazategui permitió medir flujos elevados de materia orgánica (1,9-2,5 g C cm⁻² año⁻¹) en donde predominaron compuestos de origen antropogénico como hidrocarburos alifáticos petrogénicos, hopanos, alquil bencenos lineales y PCBs (Colombo et al., 2007c). Estos aportes presentaron una clara variación estacional con flujos más elevados de contaminantes menos degradados en los meses de verano reflejando la descarga intensificada de arroyos y canales asociada a las lluvias más intensas durante el período estival. Los contaminantes asociados a partículas con alto contenido orgánico sedimentan en cercanía a la desembocadura del emisario y los arroyos, acumulándose en los sedimentos de fondo. Este proceso se refleja en las concentraciones elevadas de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y PCBs en los sedimentos del área costera central lindera al AMBA, a diferencia de las observadas en las áreas norte y del sur RLP, con un decrecimiento exponencial con la distancia a la costa río adentro (Colombo et al., 2005ab).

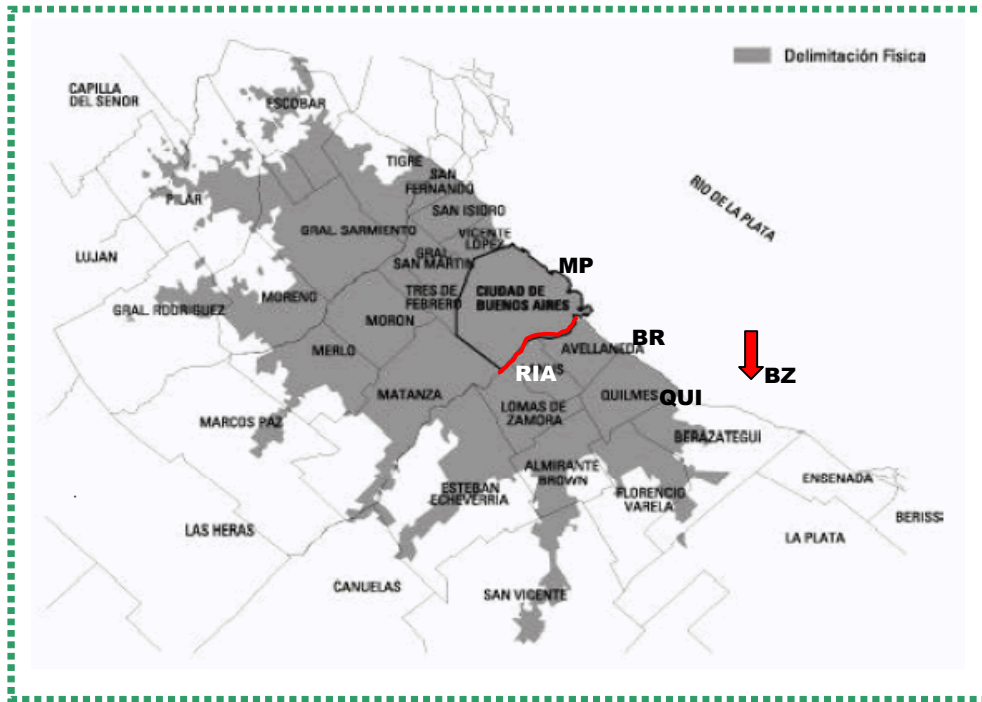
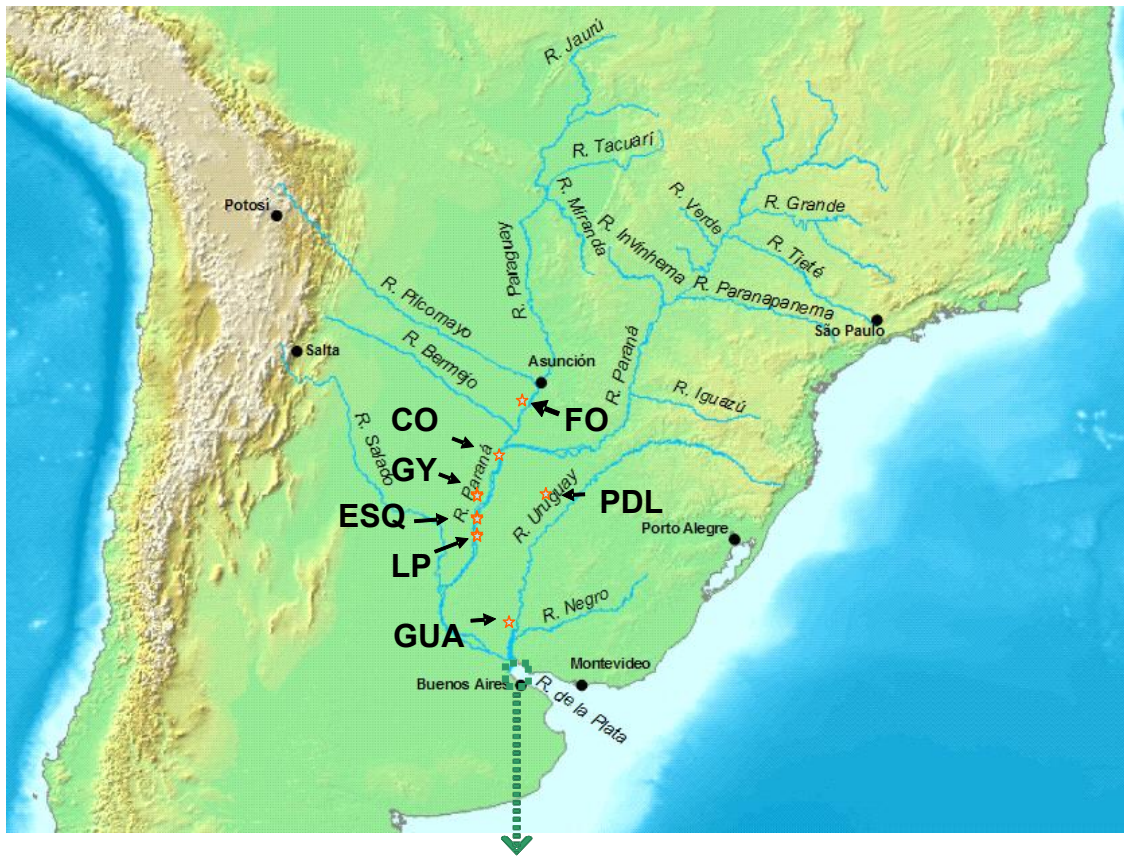


Figura 4. Cuenca del Plata. Áreas de muestro sobre los ríos Paraná y Uruguay. Abajo: Detalle y delimitación urbana del AMBA (Girola, 2006). La flecha indica la zona de descarga del emisario cloacal y las iniciales la ubicación de sitios de muestreo (FO: Formosa; CO: Corrientes; GY: Goya; ESQ: Esquina; LP: La Paz; GUA: Gualeguaychu; PDL: Paso de los Libres; MP: Muelle de Pescadores; QUI: Quilmes; BR: Bernal; BZ: Berazategui; RIA: Riachuelo).

1.4. El sábalo

En la mayoría de los grandes ríos tropicales el aporte de detritos representa la principal fuente de materia orgánica de la cuenca, y los organismos detritívoros representan una gran parte de la biomasa (Allan, 1995). Estos organismos cumplen el importante rol de transferir carbono a los niveles superiores de la red trófica (Yossa y Araujo –Lima, 1998; Flecker, 2003) y por lo tanto resultan clave para la transferencia de contaminantes asociados a los detritos y sedimentos. Cerca del 60% de la biomasa íctica del RLP está representada por un detritívoro altamente especializado, el sábalo (*Prochilodus lineatus*), con una importante distribución a lo largo de toda la cuenca y un característico hábito migratorio trófico (hacia el sur) - reproductivo (hacia el norte; Bonetto et al., 1969; Sverlij et al., 1993). Este hábito alimentario incrementa la exposición a los contaminantes asociados a las partículas que sedimentan en la zona costera del AMBA que es un área de alimentación preferida del sábalo. Esto se manifiesta en las elevadas concentraciones de contaminantes orgánicos detectadas en músculo. En efecto, las concentraciones de PCBs que son los contaminantes más críticos, oscilaron entre 5-17 ppm superando el límite admisible de consumo de 2 ppm dispuesto por la USFDA (Colombo et al., 2007b), motivo por el cual la Dirección de Pesca del Ministerio de la Producción de la Provincia de Buenos Aires ha decretado la veda en el Río de La Plata. El consumo directo e indirecto de Sábalo a través de derivados, convierte a esta especie en una vía crítica de contaminación para el hombre. Además, debido a sus hábitos migratorios (Tablado et al., 1988; Oldani, 1990; Sverlij et al., 1993), el Sábalo se ha convertido en un transportador de contaminantes a lo largo de la cuenca (Colombo et al, 2004; Speranza, 2008)

1.5. Hipótesis y objetivos

En el presente trabajo se estudia la dinámica de acumulación de dlPCB y PBDEs en Sabalos a partir del material en sedimentación y sedimentos subyacentes en la zona Metropolitana de Buenos Aires fuertemente impactada por la descargas antropogénicas, tomando como referencia áreas de menor impacto. En este trabajo se desarrollan las técnicas de análisis de dlPCB y PBDE obteniéndose los primeros registros del país.

Hipótesis

- Las partículas fuertemente orgánicas que sedimentan en cercanías a las descargas de efluentes son una fuente principal de dlPCB y PBDE para los organismos detritívoros.
- El contenido de dlPCB y PBDE de las partículas en sedimentación varía en función de las descargas y del contenido orgánico.
- Los sábalos se alimentan de detritus antropogénico recientemente sedimentado que constituye la fuente de dlPCB y PBDEs.
- La bioacumulación de dlPCB y PBDEs es congénere-específica y depende de su estructura molecular y propiedades fisicoquímicas.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar el proceso de bioacumulación de dlPCB y PBDEs en el sábalo a partir del material en sedimentación en la costa Metropolitana del Río de la Plata.

Objetivos Específicos

- Optimizar las técnicas de análisis de dlPCBs y PBDEs.
- Evaluar las concentraciones de dlPCBs y PBDEs en las partículas en sedimentación en el área de Riachuelo-Berazategui, contrastadas con áreas menos afectadas de los ríos Paraná y Uruguay.
- Estudiar las diferencias composicionales de dlPCBs y PBDEs entre partículas en sedimentación y los sedimentos subyacentes.
- Evaluar la concentración de dlPCB y PBDEs en sábalos del área Riachuelo-Berazategui y de áreas menos afectadas de los ríos Paraná y Uruguay.
- Estudiar la dinámica de acumulación de dlPCB y PBDEs en función de las características físico-químicas individuales de los congéneres.

CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOS

2.1. Muestreo

Los muestreos fueron llevados a cabo por integrantes del LAQAB en el marco de diversos proyectos de investigación orientados al estudio de la distribución de contaminantes en el Río de La Plata (RLP), ríos Paraná y Uruguay, con especial énfasis en el área metropolitana de Buenos Aires (Figura 4).

El estudio de la contaminación en la zona metropolitana consistió en el muestreo costero de 3 estaciones sobre el RLP (RLPc): Muelle de Pescadores (MP), Bernal (BER) y Quilmes (Q). Asimismo, se realizó el seguimiento temporal del material en sedimentación y el muestreo de sedimentos en el área del difusor cloacal de Berazategui (BZ) y el muestreo de sedimentos del Riachuelo (RIA). Como área de referencia se optó por localidades sobre el Río Paraná y Uruguay donde se colectaron sedimentos en el Paraná medio: La Paz (LP), Esquina (ESQ), Goya (GY), y en el río Uruguay: Paso de Los Libres (PDL), Gualeguaychu (GUA) y Concordia (CNC).

Para el muestreo de sedimentos superficiales (0-5 cm) se utilizó una draga HydroBios tipo Van Veen de acero inoxidable; las muestras se colocaron en frascos de vidrio y fueron trasladadas al laboratorio y conservadas a 4-5° C hasta su procesamiento inicial dentro de las 24 hs.

El muestreo de material en sedimentación se realizó mediante el despliegue de trampas fijas plásticas cilíndricas de 10 cm de diámetro. Se realizaron 14 muestreos entre agosto de 2002 y febrero de 2006, desplegando trampas aguas arriba (n = 9) y abajo (n=12) del difusor, durante 24-48 Hs. Las muestras fueron trasladadas al laboratorio refrigeradas a 4-5° C para su procesamiento inicial dentro de las 24 hs.

La recolección de sábalos se realizó con trasmallos o redes de arrastre por pescadores locales en las localidades ubicadas sobre el Río de la Plata (BZ: Berazategui; RLP: Berisso, Punta Lara y Atalaya) y los ríos Paraná y Uruguay (CO: Corrientes; GY: Goya; ESQ: Esquina; LP: La Paz; ANT: Antequera; ITU: Ituizango; GUA: Gualeguaychu; PDL: Paso de los Libres). Cada pez fue pesado, medido y se determinó el sexo de acuerdo a la disponibilidad de vísceras. Posteriormente se extrajo parte del músculo dorso-lateral de cada ejemplar y se trasladaron al laboratorio refrigerados y conservados a -18° C hasta su procesamiento. Se analizaron 375 sábalos (122 de BZ, 41 de RLP, 212 de PAR-UR),

combinados en 190 muestras compuestas agrupadas por fecha y sitio de muestreo considerando la homogeneidad de pesos y tallas. Los pesos de los ejemplares eviscerados se calcularon en base a la regresión peso eviscerado versus peso total obtenida de los sábalos con vísceras (n=370). No se ha considerado el sexo en el agrupamiento de las muestras compuestas debido a la no disponibilidad de vísceras en parte de los ejemplares. Las muestras colectadas sobre el Paraná fueron agrupadas en localidades al norte (PARN) y sur (PARS) de Corrientes de acuerdo a lo observado por Speranza 2008, quién en base a parámetros morfométricos, contenido bioquímicos y concentración de contaminantes persistentes, distingue la existencia de una mezcla de distintos “stocks” de sábalos en el cauce medio del Paraná.

2.2. Técnicas analíticas

2.2.1. Procesamiento inicial y extracción de partículas en sedimentación

En el laboratorio el material procedente de las trampas se centrifugó para eliminar el exceso de agua, se homogeneizó y se separaron alícuotas para la determinación de contenido de humedad y carbono orgánico. Entre 0,5 y 3 gramos de las partículas en sedimentación se extrajeron mediante sonicación repetida (n = 5) a 60 Khz por 15 minutos con una mezcla 2:2:1 éter de petróleo (EP): diclorometano (DCM): acetona (AC). El extracto se concentró a 0,5 ml para su posterior fraccionamiento y purificación.

2.2.2. Procesamiento inicial y extracción de sedimentos

Las muestras de sedimentos se homogeneizaron, se tomaron sub-muestras para análisis granulométrico, para la determinación del contenido de materia orgánica calculado como pérdida de ignición y del contenido de carbono y nitrógeno totales (Analizador elemental Termo-Finningar Flash 1112EA, realizado por otro integrante del laboratorio); el resto de material se secó a 35°-40°C. La determinación granulométrica se realizó mediante el método de tamices y pipeta (Folk, 1969). Entre 5 y 15 gramos de sedimentos se extrajeron mediante sonicación repetida (n= 5) a 60 Khz por 15 minutos con una mezcla

2:2:1 EP : DCM: AC. El extracto se concentró a 0,5 ml para su posterior fraccionamiento y purificación.

2.2.3. Procesamiento inicial y extracción de músculo de sábalo

Las muestras compuestas de músculo de sábalo se homogeneizaron con procesadoras de 250W. Una alícuota de homogenato se utilizó para la determinación de peso seco (100°C durante 24 hs), el resto se congeló a -18°C. Para la extracción orgánica se desecó 10 a 15 gr de muestra con SO₄Na₂ anhidro y se extrajo en soxhlet por 24 hs (~50 ciclos), con igual mezcla de solventes que la utilizada para partículas y sedimentos. Los extractos fueron concentrados hasta peso constante para estimar gravimétricamente el contenido lipídico. Posteriormente se eliminaron los residuos grasos por tratamiento con H₂SO₄. El extracto resultante se concentró a 0,5 ml para su posterior fraccionamiento y purificación.

2.2.4. Purificación y fraccionamiento de los extractos

La optimización y resultados del procedimiento se discutirán en detalle en la sección 2. Brevemente, el procedimiento consistió en dos purificaciones/fraccionamientos, el primero a través de columnas de gel de sílice eluidas en dos fracciones (F1: hidrocarburos alifáticos + PCBs; F2: PAHs, POCl_s, PBDE), y el segundo en columnas de carbón activado: sílica gel donde se fraccionó la F1 para separar los congéneres de PCBs según sustitución (F1: 2; 3 y 4-o-PCBs; F2: mono o-PCBs; F3: no o-PCBs).

2.2.5. Identificación y cuantificación de dlPCB

El análisis de los dlPCBs se realizó por cromatografía gaseosa utilizando un detector de captura de electrones (HRGC/μECD; Agilent 6890N) y una columna capilar HP-5 de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm. La optimización de la separación de los congéneres se logró mediante las condiciones detalladas en la Tabla 6. Adicionalmente se confirmó la identidad de los compuestos mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (HRGC/MS; Agilent 6850 / 5973N), utilizando una columna capilar HP-5 de 30 m x 0,25

mm x 0,25 μm y las condiciones cromatográficas resumidas en la Tabla 6. El detector de masas fue operado en el modo impacto electrónico a 70 eV, con la fuente de iones, cuadrupolo y interfase a 230°, 150° y 280 °C respectivamente. La determinación de los congéneres 1-o-PCB IUPAC 105, 118, 123, 156, 167 y 0-o-PCB 77, 126, 169 (Tabla 3) se realizó por comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (Accustandard; C-WNN). La confirmación de la identidad de los 0-o-PCB se realizó a través del monitoreo de iones específicos por HRGC/MS (SIM; Tabla 7). La cuantificación se efectuó mediante factores de respuesta calculados para cada congénere en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (1, 5, 10, 50, 100 pg).

2.2.6. Identificación y cuantificación de PBDEs

El análisis de los PBDEs se realizó por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (HRGC/MS; GCMS Perkin Elmer Clarus 500), utilizando una columna capilar HP-5 de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm y las condiciones cromatográficas resumidas en la Tabla 6. El detector de masas fue operado en el modo ionización química, utilizando CH_4 como gas de reacción y la fuente de iones, cuadrupolo e interfase a 230°, 150° y 280 °C respectivamente. Se determinaron 39 congéneres (IUPAC 1, 2, 3, 7, 10, 8-11, 12, 13, 15, 17, 25, 28-33, 30, 32, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 116, 118, 119, 126, 138, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190) realizando la identificación mediante el monitoreo de los iones M/z 79 y 81 y la comparación de los tiempos de retención con los obtenidos de estándares auténticos (Accustandard; BDE-AAP-A). La cuantificación se efectuó mediante factores de respuesta calculados para cada congénere en soluciones estándares cubriendo un rango de 2 órdenes de magnitud (1, 5, 50, 100 pg).

Tabla 6. Condiciones cromatográficas para HRGC/ECD y HRGC/MS.

	HRGC/ECD	HRGC/MS
Gas Portador	Helio	Helio
Flujo gas portador	2.5 ml/min	1 ml/min
Columna	HP-5	HP-5MS
Temperatura Inyector	250°C	250°C
Temperatura Detector	320°C	280°C
Temperatura Inicial	65°C	65°C
Temperatura Final	280°C	280°C
Rampa 1 a 135°C	10°C/min	10°C/min
Rampa 2 a 280°C	5°C/min	5°C/min
Energía colisión		E I 70 eV

Tabla 7. Iones monitoreados y modo de ionización en el análisis por GC/MS de dlPCB y PBDE.

	Analito	Iones monitoreados (m/z)	Modo de ionización
dlPCB	TetraCB	290,292	Impacto electrónico
	PentaCB	324,326	
	HexaCB	358, 360	
	HeptaCB	392, 394	
PBDE		79, 81	Química

2.2.7. Aseguramiento y control de la calidad

Blancos de todo el proceso fueron realizados aproximadamente en número de uno cada diez muestras, observándose solo compuestos que interfirieron con la cuantificación del PCB 169 con ECD, por lo tanto este congénere solo se cuantificó a través de detector de masas. La exactitud de los análisis se evaluó mediante material de referencia certificado NIST Cod liver Oil 1588A (Concentraciones certificadas solo de 1-o-PCBs), obteniendo una recuperación promedio de $82 \pm 16\%$ ($n = 5$). La precisión de las determinaciones en diferentes matrices se evaluó mediante determinaciones repetidas de sedimentos ($n = 6$) y músculo de sábalo ($n = 4$) utilizados como materiales de referencia internos del laboratorio. La muestra

de sedimento fue tomada a 7 km de la costa del Río de La Plata, a la altura del Canal de acceso del Puerto de La Plata, en un área de depósito de sedimentos finos. La muestra de tejido se compuso de parte del músculo dorso lateral de 7 sábalos ($49 \pm 7,2$ cm de talla y $3,6 \pm 1,2$ kg de peso) colectados en la localidad de Berazategui. La replicabilidad de las determinaciones mostró una desviación de 27-41 % en sedimentos y de 5-20 % en el músculo.

El límite de detección (DL) fue calculado como la desviación estándar de determinaciones del estándar mas bajo. El DL fue de 1 y 2 pg para 1-o-PCB y 0-o-PCB respectivamente. Para PBDE el DL fluctuó entre 1 a 5 pg desde triBDE a heptaBDE.

2.2.8. Cálculo de toxicidad equivalente total

El cálculo de la toxicidad total equivalente TEQ se realizó considerando la concentración de cada dlPCB y su respectivo TEF (Van den Berg, 1998) para peces y mamíferos (Tabla 3): $TEQ = \sum dlPCBi * TEFi$

Se consideró una concentración DL/2 para congéneres que presentaron concentraciones por debajo del DL.

2.2.9. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se utilizó el software XLstat (Addinsoft SRL, Paris). Se realizó un análisis de correlación para comprobar relaciones entre la concentración de contaminantes y variables tales como la talla, peso, contenido de lípidos (peces); composición granulométrica, contenido de materia orgánica (sedimento y material en sedimentación). Para evaluar las diferencias entre pares de medias y entre pendientes de curvas de regresión, así como la significancia de los coeficientes de correlación se utilizó el test de *t* de Student. El nivel de significancia utilizado fue $p > 0.05$, salvo indicación contraria.

2.3. Optimización de las técnicas de análisis: fraccionamiento de dlPCB y PBDEs.

Con el objetivo de eliminar los compuestos interferentes en la cuantificación de dlPCBs y PBDEs que se encuentran presentes en los extractos complejos obtenidos mediante métodos no selectivos de extracción es necesario llevar a cabo su purificación y fraccionamiento. Para el análisis simultáneo de diferentes familias de analitos (por ejemplo PCBs, HCs, PBBE, POCLs, PAHs) la purificación y elución secuencial permite obtener fracciones separadas enriquecidas en los distintos compuestos a analizar. En la actualidad existen diversas técnicas para la purificación y fraccionamiento de estos compuestos, como cromatografía sobre columna de florisil, alumina o mediante HPLC (Stor-Hansen et al, 1992; Covaci et al, 2006), de las cuales las utilizadas en esta tesis incluyen cromatografía sobre columnas rellenas de gel de sílice (fraccionamiento I) y gel de sílice: carbón activado (fraccionamiento II; Lazar et al, 1992; Gardineli et al, 1996).

2.3.1 Fraccionamiento I: Cromatografía sobre columna rellena de gel de sílice

El objetivo de este ensayo fue evaluar la eficiencia del procedimiento habitualmente utilizado por el laboratorio (Colombo et al., 2005) para la purificación y fraccionamiento de dIPCBs y PBDE. El procedimiento consiste en una columna de 1 cm de diámetro y 6 cm de altura rellena con 1gr de sílice desactivada con 3% de agua, a través de la cual se realizan dos eluciones sucesivas: F1: 6 ml EP y F2 5 ml EP:DCM. Para establecer la recuperación en cada fracción se realizó la elución de estándares de dIPCBs colectando sub-fracciones de 0,5-3 ml que posteriormente se concentraron y analizaron por HRGC-ECD. Como se observa en la figura 5, la F1 contiene un 91 ± 3 % de los dIPCBs. Posteriormente se realizó el mismo ensayo con estándares de PBDE para comprobar su perfil de elución. Las sub-fracciones se analizaron por HRGC-MS, obteniendo un 83 ± 13 % de los PBDE en la F2.

Como resultado del fraccionamiento I se obtuvo una F1 en donde se cuantificaron los PCBs totales y luego se sometió al segundo fraccionamiento II, mientras que la F2 libre de la interferencia de PCB pudo ser utilizada para la detección de otros contaminantes, incluidos los PBDEs.

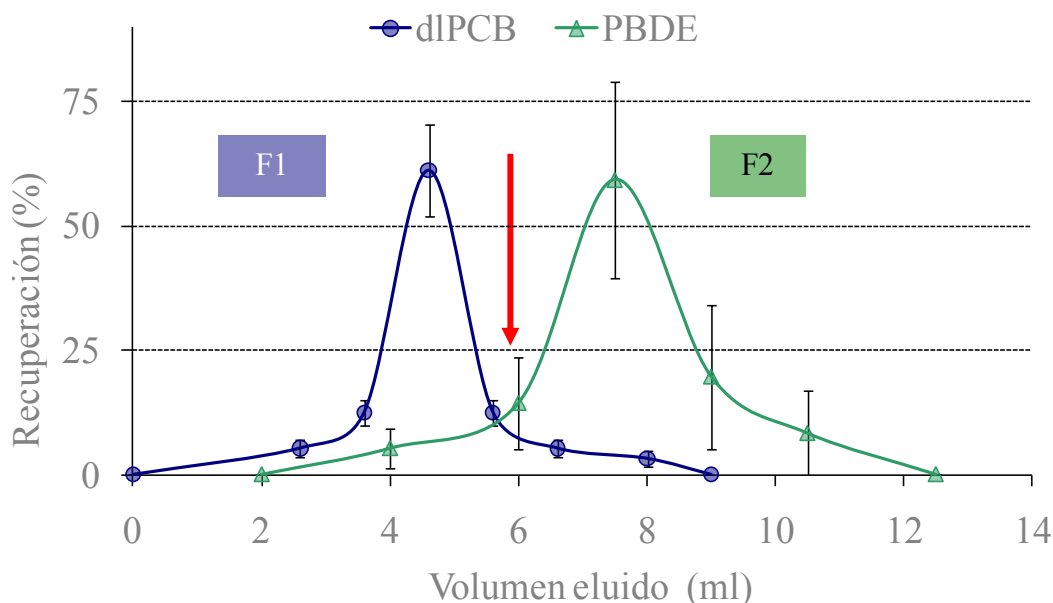


Figura 5. Curva de elución sobre columna de gel de sílice (Fraccionamiento I). La flecha indica el corte entre F1 y F2.

2.3.2 Fraccionamiento II: Cromatografía sobre columna rellena de gel de sílice: Carbón activado.

La optimización del fraccionamiento II de los PCBs se llevo a cabo siguiendo las diversas metodologías utilizadas en la actualidad para las determinaciones de dlPCBs. Se utilizó una mezcla de Aroclors 1242, 1254 y 1260 enriquecida con los congéneres individuales 0-o-PCB: 77, 126, 169, la cual se eluyó sobre una columna rellena con gel de sílice y carbón activado 1:20. El principal objetivo fue obtener en fracciones separadas los 2; 3; 4-o-PCBs, 1-o-PCBs y 0-o-PCBs optimizando en lo posible el consumo de solventes. Se realizaron tres eluciones sucesivas: F1) éter de petróleo: diclorometano, F2) diclorometano: tolueno, F3) tolueno. En primera instancia se optimizó la activación del adsorbente (97, 99, 100%) y se realizaron ensayos con diferentes volúmenes de elución.

Finalmente se optimizaron los volúmenes colectando sub-fracciones de 3-4 ml hasta completar la elución. El ensayo se realizó por triplicado. Cada sub-fracción fue concentrada y analizada por cromatografía gaseosa con detectores de captura electrónica. La figura 6 muestra los resultados de la optimización final de elución, la cual permitió el siguiente fraccionamiento: F1) 2; 3; 4-o-PCBs, F2) 1-o-PCBs, F3) 0-o-PCBs. Como se puede observar los congéneres 1-o-PCBs y 0-o-PCBs se encuentran en un 98 y 100% en las fracciones F2 y F3 respectivamente, mientras que entre un 88 a 97% de los 2; 3; 4-o-PCBs eluyen en la fracción F1, encontrándose alrededor del 10% de los 2 o-PCBs en la fracción F2. Las fracciones F2 y F3 fueron las utilizadas en los análisis de dlPCBs.

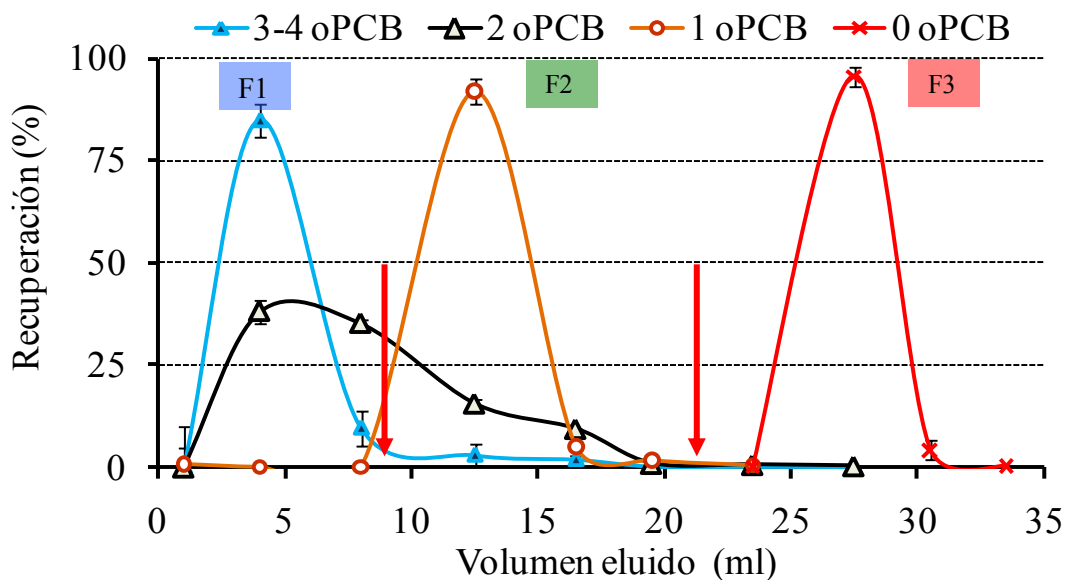


Figura 6. Curva de elución de dlPCB. Las flechas indican el corte entre la F1, F2 y F3.

La recuperación se evaluó analizando una mezcla de Aroclor 1254 enriquecida con congéneres 0-o-PCBs 77, 126 y 169. La recuperación osciló entre 69 – 75% para 0-o-PCBs y 75-108% para 1-o-PCBs. La recuperación de los congéneres individuales en cada fracción pueden observarse en la Tabla 8, mientras que en la figura 7 se observa el perfil cromatográfico obtenido en las tres fracciones.

Tabla 8. Porcentaje de recuperación de dlPCB en las tres fracciones

	F1	F2	F3	Recuperación Total
PCB 77			75	75
PCB 126			69	69
PCB 169			88	88
PCB 105		107	0,4	108
PCB 118		106	0,3	106
PCB 123		79	0	79
PCB 156		74	0,4	75
PCB 167		74	2	76
PCB 189	22	85	0	107

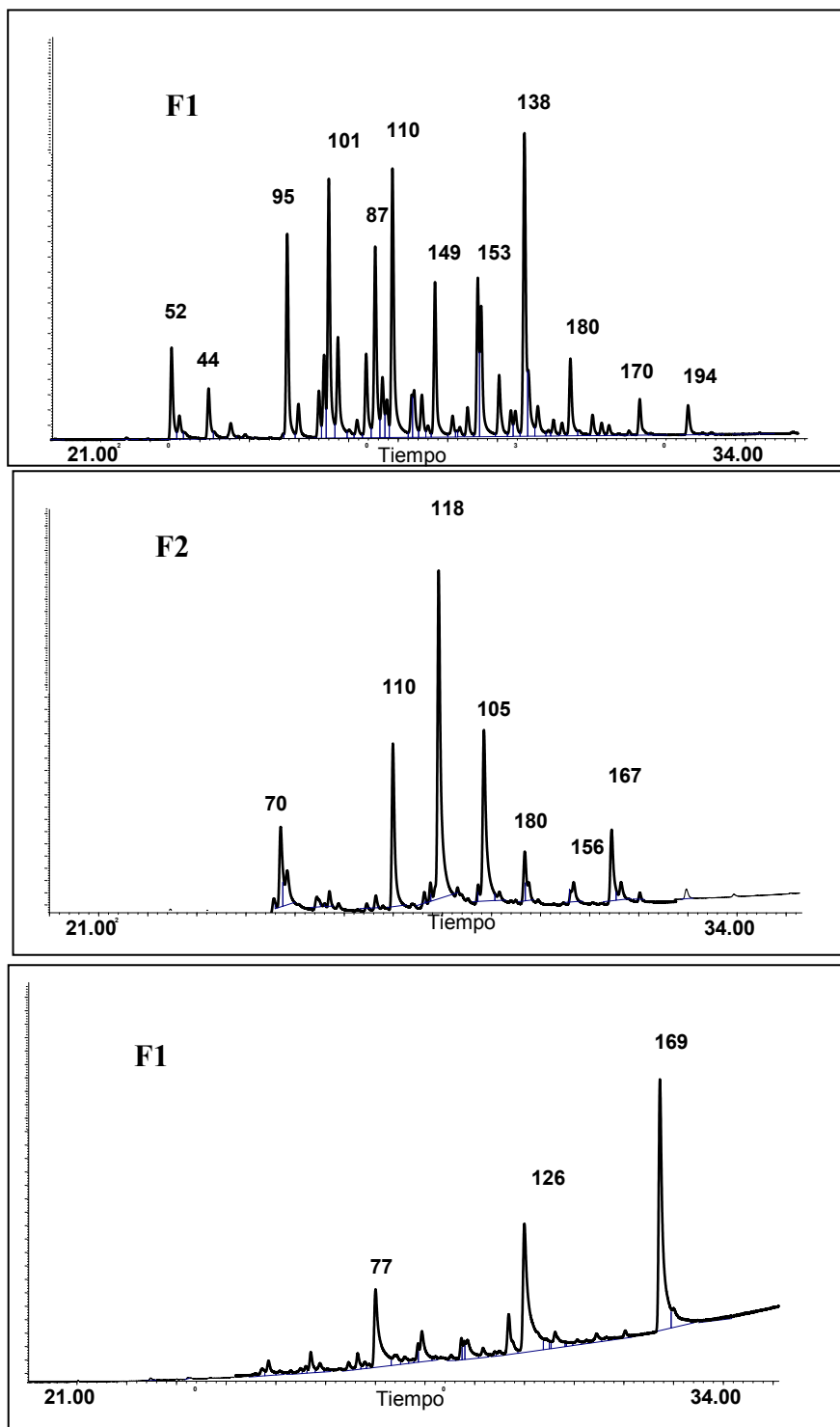


Figura 7. Cromatogramas de las fracciones 1, 2 y 3 de una mezcla de Aroclor 1254 enriquecida

Finalmente se realizó el análisis de una mezcla de Aroclors 1242: 1254: 1260 y se comparó los resultados con los esperados según el contenido porcentual reportado para estas mezclas (Rushneck et al., 2004). Como se observa en la figura 8, las concentraciones medidas resultaron comparables a las tabuladas representando el $81 \pm 29\%$ de la concentración esperada.

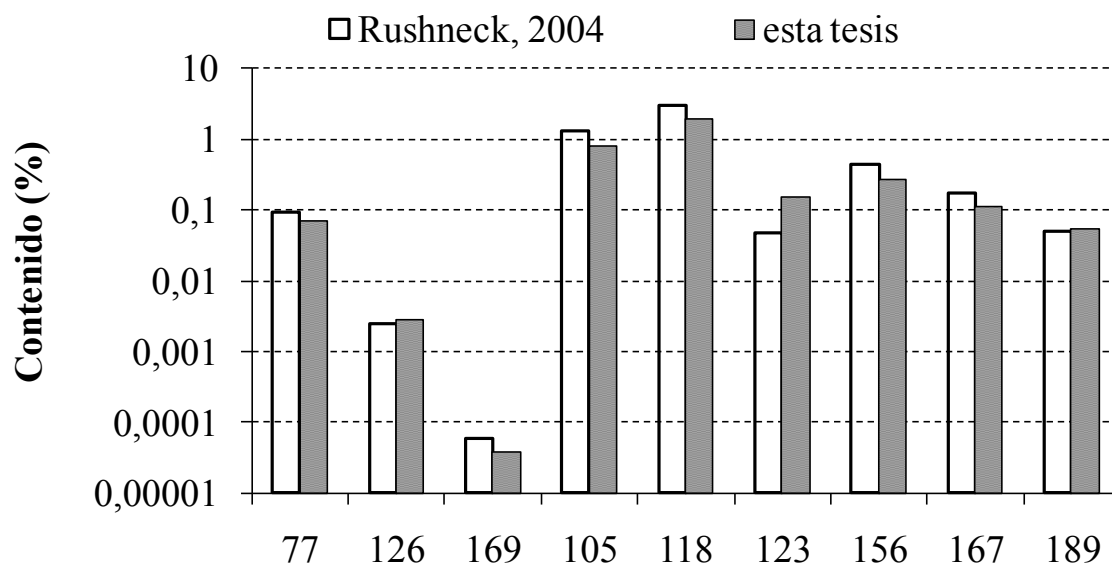


Figura 8. Contenido porcentual de dlPCB en una mezcla Aroclor 1242: 1254: 1260 según Rushneck et al., 2004 y esta tesis.

CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización general y concentraciones totales de PCB, dlPCB y PBDE.

3.1.1. Material en sedimentación

La Tabla 9 presenta la concentración de PCBs, dlPCBs y PBDEs en el material sedimentable del Río de la Plata comparado con otros ambientes. Las partículas colectadas en cercanías del difusor cloacal de Bz presentan concentraciones de PCBs, dlPCB y PBDE (69 ± 37 , $6,1 \pm 3,6$ y $14,3 \pm 9,3$ ng g⁻¹, respectivamente) comparables a las halladas en el material en sedimentación de los ríos Detroit y Niagara en Estados Unidos o en el delta del río Rin en Holanda (Marvin et al, 2002, 2007; de Boer et al, 2003). El importante flujo de partículas registrado ($165-657$ g m⁻² día⁻¹) junto con la moderada concentración de contaminantes generan un flujo diario de $2,5 \pm 2,2$ µg m⁻² de dlPCB y $6,7 \pm 5,1$ µg m⁻² de PBDE (Tabla 10) superiores en mas de dos órdenes de magnitud a los reportados en los Grandes Lagos en EEUU y lagos de Japón (Song et al, 2004; Ikenaga et al, 2005).

La variabilidad temporal observada en el contenido de PCBs y dlPCB en las partículas sedimentables sigue principalmente el comportamiento de la carga orgánica. Las partículas colectadas en primavera-verano presentan un contenido orgánico mas elevado ($10,5 \pm 5,7$ % COT) y mayores concentraciones de PCBs y dlPCBs (88 ± 39 ng g⁻¹ ps y $7,7 \pm 3,7$ ng g⁻¹ respectivamente), mientras que en los meses de otoño-invierno el material menos orgánico ($4,8 \pm 4,2$ %COT) contiene concentraciones inferiores de PCBs y dlPCB (50 ± 28 ng g⁻¹ ps y $4,7 \pm 3,2$ ng g⁻¹ respectivamente). La reducción del contenido orgánico y de contaminantes en los meses fríos y con menor precipitación junto a la observación de una composición mas fresca de contaminantes (PCB, hidrocarburos, lineal alquil bencenos) en los meses cálidos y húmedos ha permitido establecer como causa el arrastre más eficiente de los residuos desde los canales, puertos y sistema cloacal durante el período estival más lluvioso (Colombo et al, 2007). La contribución de los dlPCB al total de PCBs no presenta tendencias temporales, promediando el $8,7 \pm 2,7$ % para todas las muestras, reflejando una dinámica ambiental similar de todo el conjunto de PCBs. Para PBDE no es posible discriminar tendencias temporales posiblemente debido al número más reducido de muestras analizadas.

Tabla 9. Concentraciones de PCB, dIPCB y PBDE en material sedimentable del RLP comparado con otros sitios del mundo.

Sitio	PCB ng g ⁻¹ peso seco	dIPCB ng g ⁻¹ peso seco	PBDE ng g ⁻¹ peso seco	Referencia
Berazategui	Rango: 13 – 154 Media: 69 ± 37	Rango: 0,57 – 14,3 Media: 6,1 ± 3,6	Rango: 1,9 – 26 Media: 14 ± 9,3	Esta tesis
Archipiélago de Estocolmo	33-440	0,16 – 2,2		Ishaq et al 2002
Lago Maggiore. Italia		3,45		Castro Jimenez, 2008
Lago Ontario. USA ^a		8 -3	2,4 - 34	Marvin, 2007
Delta del Río Rin. Holanda			9,2 - 21	de Boer, 2003
Río Detroit. Michigan. USA		1,3 -137		Marvin, 2002
Emisario Boston. USA ¹	160-3600			Eganhouse y Sherblom, 2001
^a material particulado suspendido				

Tabla 10. Flujos de PCB, dIPCB y PBDE en del RLP comparado con otros sitios del mundo

Sitio	PCB (ug m ⁻² dia ⁻¹)	dIPCB (ug m ⁻² dia ⁻¹)	TEQ (ngTEQ m ⁻² dia ⁻¹)	PBDE (ng m ⁻² dia ⁻¹)	Referencia
Berazategui	Rango: 5-99 Media: 28 ± 23	Rango: 0,24 – 9,4 Media: 2,5 ± 2,2		Rango: 741– 15036 Media: 6752 ± 5131	Esta tesis
Reservorio Taiwan. Corea			0,0005-0,01		Chi, 2007
Lago Suwa. Japón		0,00027-0,20	0,0003-0,10		Ikenaka, 2005
Lagos Michigan y Huron. USA				1,0 – 3,0	Song , 2005
Grandes Lagos. USA				0,50 - 2,7	Lingyan,2005
Lago Superior.USA	0,0004-0,003			0,22-0,87	Song, 2004
Lago Thun. Suiza ^a	0,013			1,88	Bogdal,2008
Lago Michigan.USA	0,030-0,090				Schneider,2002
Mar de Botnia. Suecia	0,023-0,047				Strandberg,1998
Lago Ontario.USA	0,10				Li, 2009
Lago Esthwaite. Gran Bretaña	0,79-1,27				Sanders, 1996
Lago Espejo de los Lirios. México ¹	2,0-2,7				Piazza,2009
^a Calculado a partir de testigos sedimentarios					

3.1.2 Sedimentos

Las concentraciones de contaminantes en los sedimentos responden básicamente a la variación de los aportes desde fuentes puntuales y a las diferencias de textura ya que los contaminantes se asocian preferentemente a los materiales más finos y orgánicos. Como puede apreciarse en la Tabla 11 y Figura 9, la composición granulométrica de los sedimentos del Río Paraná (PAR), Uruguay (UR) y costa del Río de La Plata (RLPc) esta dominada por la fracción arena (53-99%), con menores porcentajes de limo y arcilla (0,1-35% y 0,1-7% respectivamente) con excepción de los sedimentos de La Paz que poseen un mayor contenido de finos (limo: 24%, arcilla: 29%). En cercanías del difusor de Berazategui (BZ) y en Riachuelo (RIA) los sedimentos muestran una predominancia de texturas finas (limo: 76 ± 5 y 33 ± 12 %, arcilla: 11 ± 5 y 22 ± 16 % respectivamente).

Existe una correlación positiva significativa entre el contenido de finos y materia orgánica de los sedimentos, reflejando la asociación del detritus orgánico con limos y arcillas (Figura 10). En RIA se observa un exceso de materia orgánica, reflejando la contribución de vertidos y efluentes antrópicos que debido a la proximidad a las fuentes y bajo hidrodinamismo ($6,2 \text{ m}^3/\text{día}$; SAyDS, 2008) se acumula eficientemente en los sedimentos junto a los contaminantes afines asociados.

Tabla 11. Contenido medio de carbono orgánico total (COT) y composición granulométrica de los sedimentos.

	% CO	% Arenas	% Limos	% Arcillas
Paraná-Uruguay	0.09 ± 0.08	81.2 ± 24.6	9.5 ± 11.2	9.4 ± 13.5
RLP costa	0.18 ± 0.04	81.5 ± 18.9	16.6 ± 18.8	1.9 ± 1.1
Berazategui	1.80 ± 0.61	15.9 ± 6.9	72.6 ± 5.4	11.5 ± 4.4
Riachuelo	6.7 ± 2.7	44.7 ± 21.7	33.5 ± 11.9	21.7 ± 16.4

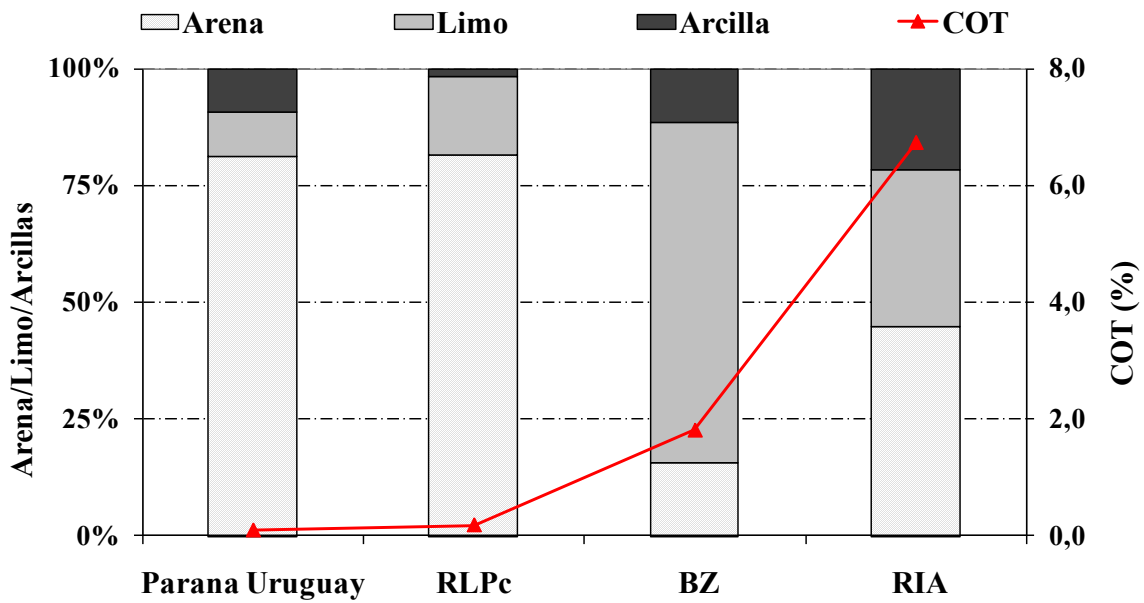


Figura 9. Contenido medio de carbono orgánico total (COT) y composición granulométrica de los sedimentos

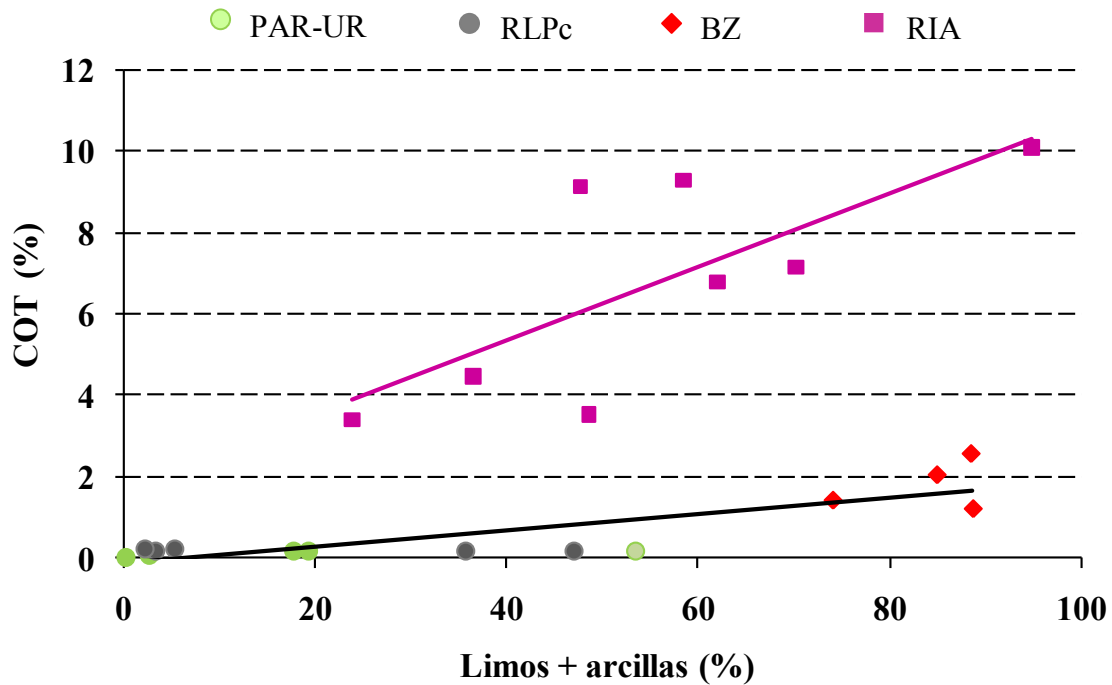


Figura 10. Relación entre el contenido de carbono orgánico total (COT) y finos (limos + arcillas) de los sedimentos en ríos Paraná, Uruguay (PAR-UR) y Río de La Plata costa (RLPc), Berazategui (BZ) y Riachuelo (RIA)

La regresión entre el contenido de carbono orgánico total y los contaminantes permite identificar los aportes en exceso. En los sedimentos de PAR-UR, RLPc y BZ se observa una regresión significativa ($R^2= 0,49$ y $0,77$ para dlPCB y PBDE respectivamente) con el contenido de COT, con un claro exceso de los contaminantes en RIA en relación con lo observado en el resto de los sitios (Figura 11).

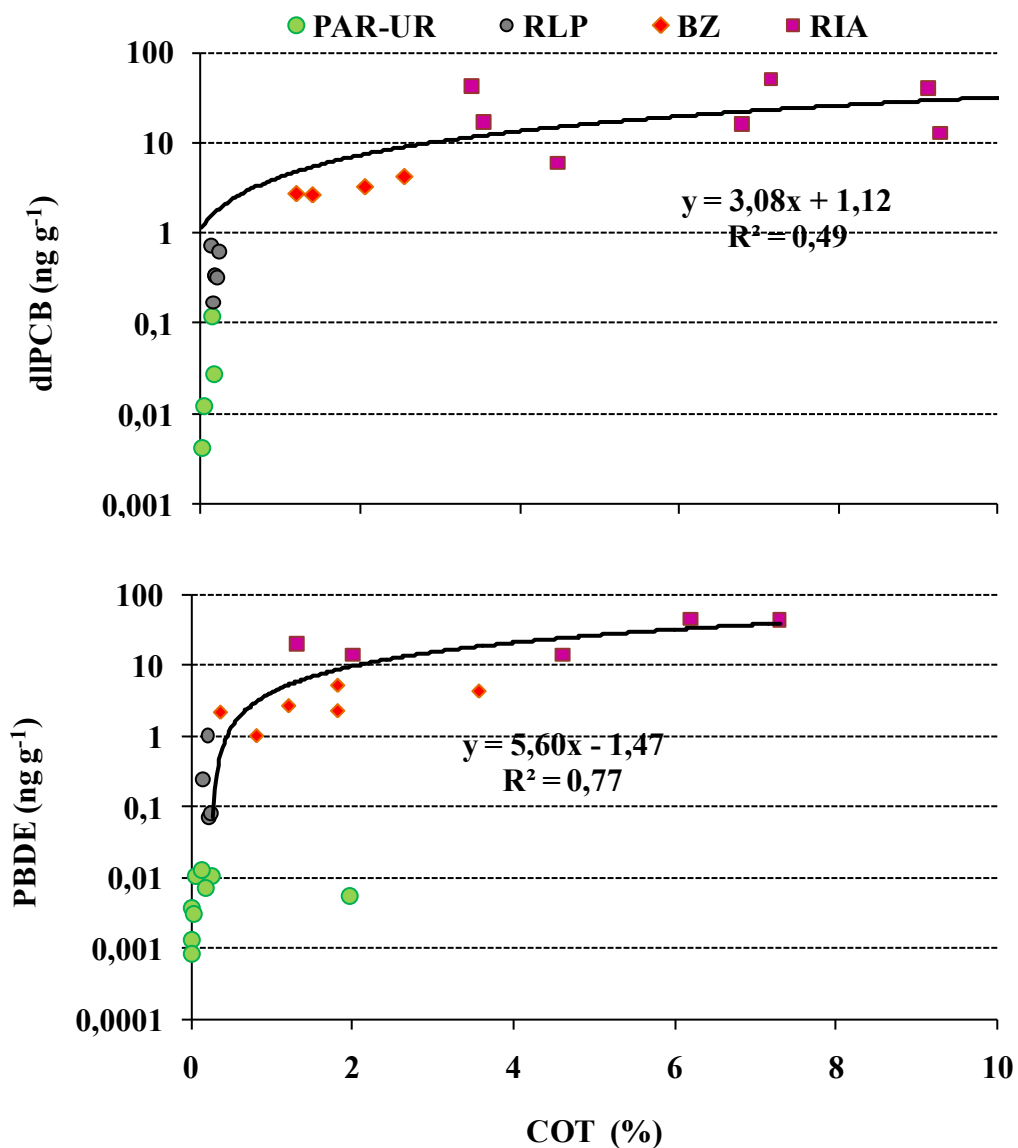


Figura 11. Relación entre el contenido carbono orgánico total (COT) y la concentración de dlPCB (arriba) y PBDE (abajo) en los sedimento de los ríos Paraná, Uruguay (PAR-UR), Río de La Plata costa (RLP), Berazategui (BZ) y Riachuelo (RIA)

En las Tablas 12 y 13 se resumen la información de las concentraciones totales de PCBs, dlPCB y PBDE en los sedimentos observadas en esta tesis y en otros sitios del mundo. Las concentraciones muestran una tendencia creciente desde el PAR - UR < RLPc < BZ < RIA. Los promedios generales de dlPCB y PBDE se elevan 1500 y 3000 veces a lo largo de este gradiente. Las bajas concentraciones de PCBs, dlPCBs y PBDE en los sedimentos de PAR - UR (PCBs: 0.73 ± 0.79 ; dlPCB: 0.04 ± 0.05 ; PBDE: $0,01 \pm 0,003$ ng g⁻¹ ps) reflejan la ausencia de fuentes locales significativas, permitiendo que estas áreas puedan ser consideradas como sitios de baja contaminación y las concentraciones puedan utilizarse como línea de base. Concentraciones comparables a las halladas en PAR y UR han sido reportadas en la costa no impactada de los lagos Superior y Huron en Estados Unidos (Shen et al, 2009), en la costa y lagos del norte de China (Wang et al, 2006; Pan et al, 2010) y en cuencas alejadas de impacto antrópico de Estados Unidos y Gran Bretaña (Allchin, 1999; Hale et al., 2001).

En RLPc los sedimentos muestran concentraciones un orden de magnitud superior (PCBs: 4.5 ± 2.9 ; dlPCB: 0.42 ± 0.22 ng g⁻¹ ps; PBDE: $0,32 \pm 0,39$ ng g⁻¹) a las observadas en PAR - UR. Este patrón no se alteró al realizar la normalización de las concentraciones con respecto al contenido de COT (PCBs: 585 ± 427 ng g⁻¹ COT vs. 2717 ± 2387 ng g⁻¹ COT; dlPCB: 45 ± 31 ng g⁻¹ COT vs. 245 ± 164 ng g⁻¹ COT; PBDE: 12 ± 9 ng g⁻¹COT vs. 77 ± 79 ng g⁻¹ COT). Estas concentraciones más elevadas reflejan el aporte desde los efluentes pluviales, cloacales e industriales del AMBA entre los cuales se destacan el difusor cloacal de Berazategui y los arroyos que canalizan una gran parte de los efluentes del área (Riachuelo, Sarandí, Santo Domingo, Don Bosco, Jiménez).

El difusor cloacal de BZ es una de las importantes fuentes de contaminación hacia el RLP debido a la emisión de flujos significativos de material en sedimentación con elevado contenido orgánico y de contaminantes (Colombo et al, 2005a; 2005b; 2006, 2007). La concentración de PCBs dlPCB y PBDE hallada en los sedimentos de este sector (PCBs: 46 ± 16 ; dlPCB: $3.2 \pm 0,70$ ng g⁻¹ ps; PBDE: $4,0 \pm 1,4$ ng g⁻¹) resultan comparables a las de ríos East y Yangtze de China (Shen, 2006; Li et al, 2009) y Nilo de Egipto (El-Kady et al, 2007) que reciben el aporte de importantes centros urbano-industriales. Otro de los aportes de contaminantes hacia el RLP provienen del Riachuelo; las concentraciones de PCBs, dlPCB y PBDE halladas en los sedimentos de este curso de agua (PCBs: 934 ± 597 ;

dIPCB: $25 \pm 16 \text{ ng g}^{-1}$ ps; PBDE: $26 \pm 15 \text{ ng g}^{-1}$) son comparables a las de sitios altamente contaminados como el área central del lago Ontario en Canadá (Metcalf y Metcalf, 1997), la bahía Newark sobre el río Passaic en Estados Unidos (Pruell et al., 2000), el delta del Río Pearl en el sur de China (Zheng et al, 2004; Mai et al, 2005) o áreas altamente industriales como Bitterfeld en Alemania (Brack et al, 2000) lo cual confirma su importancia como fuente de estos contaminantes hacia el RLP.

La toxicidad equivalente total (TEQ) calculada en base a los factores de toxicidad (TEF; WHO, 1998) fue evaluada con respecto a las guías de calidad de sedimento canadienses (CCME, 1999), los cuales establecen los niveles de efecto probable (PEL= $21,5 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) y de umbral de efecto (TEL= $0,85 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) para la vida acuática. Ninguna de las muestras de sedimentos de PAR-UR y RLPC posee concentraciones TEQ que superen la concentración TEL, llegando solamente al 0,05-15% ($0,0004\text{-}0,13 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) del nivel guía. Las muestras de BZ poseen concentraciones TEQ ($0,36\text{-}0,63 \text{ pgTEQ g}^{-1}$) que alcanzan entre 45 -75% de la concentración TEL. Finalmente en RIA, todas las muestras superan la concentración TEL, alcanzando concentraciones que representan entre el 3-40% de la concentración PEL. Estas concentraciones TEQ máximas son comparables a las reportadas para sedimentos de los Ríos Detroit en Estados Unidos (Kannan, 2001), lodos provenientes de plantas de tratamiento de Corea (Ju, 2009) y España (Eljarrat, 2003).

Los procesos de transformación que afectan a los compuestos durante la deposición de las partículas y la mezcla con material antiguo se reflejan en el pronunciado empobrecimiento del contenido orgánico del sedimento. Los sedimentos de BZ exhiben un contenido COT cuatro veces inferior al del material sedimentable (relación promedio material sedimentable / sedimento = 4,1). La existencia de una intensa degradación de los compuestos orgánicos es apoyada por la observación de una rápida eliminación de hidrocarburos n-alcanos (mas biodegradables) y el concomitante incremento de hidrocarburos no resueltos en los sedimentos (Colombo et al, 2005).

Una tendencia similar a la de la materia orgánica, pero de menor magnitud presentan las concentraciones de PCBs dIPCB y PBDE en base al peso, promediando un relación material sedimentable / sedimento de 1,5; 1,9 y 2,5 respectivamente. La comparación de las concentraciones expresadas en función del contenido de COT permite evaluar la

persistencia de los contaminantes en relación a los compuestos orgánicos más lábiles: una relación material sedimentable / sedimento < 1 refleja una menor degradación de los compuestos. La relación material sedimentable / sedimento para las concentraciones de PCB, dIPCB y PBDE en función del contenido COT son de 0,40; 0,61 y 0,42 respectivamente, mostrando el carácter persistente de estos compuestos (Tabla 14). Los procesos de deshalogenación de PCB y PBDE en sedimentos óxicos y anóxicos han sido ampliamente estudiados y consisten principalmente en la formación de congéneres con un menor número de sustituciones, sin una apreciable disminución de las concentraciones generales (Fagervold et al, 2005; Anderson y MacRae, 2006; He et al, 2006; Guan et al, 2009; Kim et al, 2010).

Tabla 12. Rango de concentraciones de dIPCB (media \pm desvío estándar) en sedimentos del RLP y de otros sitios del mundo.

SITIO	PCB ng g ⁻¹ peso seco	dIPCB ng g ⁻¹ peso seco	TEQ pg g ⁻¹ peso seco	Referencia
Ríos Paraná-Uruguay	0,02-1,59 (0,73 \pm 0,79)	0,004-0,117 (0,04 \pm 0,05)	0,0004-0,017 (0,01 \pm 0,01)	Esta tesis
Rio de La Plata costa	2,1-10,3 (4,5 \pm 2,9)	0,18-0,75 (0,42 \pm 0,22)	0,02-0,11 (0,06 \pm 0,04)	Esta tesis
Rio de La Plata Berazategui	25-65 (46 \pm 16)	2,5-4,13 (3,2 \pm 0,7)	0,36-0,63 (0,44 \pm 0,13)	Esta tesis
Riachuelo	246-1846 (934 \pm 597)	6-50 (25 \pm 16)	0,8-8,9 (2,5 \pm 1,7)	Esta tesis
Lagos Superior y Huron. USA		0,009-27	>1 - 9,3	Shen, 2009
Bahía Jiaozhou. China	0,65-33	0,046-1,06	7,9 - 30	Pan, 2007
Península Shandong. China	0,2-0,6	0,021-0,054	0,03- 0,08	Pan, 2010
Río Nilo. Egipto	0,3-7,8	1,461-2,244	0,19 - 0,54	El-Kady, 2007
Ríos Haige y Dagu Drainage. China	0,9-153	0,036-3,154	0,1 - 21	Liu, 2007
Río Nakdong. Corea (lodos activados)		0,045-13,2	0,26-7,61	Ju, 2009
Río East. China		0,048-0,270	0,042-0,45	Ren, 2009
Bahía Meiliang-Lago Taihu. China		0,160-0,321	0,3 - 0,4	Qiao, 2006
Río Detroit y Rouge. Michigan. USA	1-10900	1,21-249	0,12 - 6,9	Kannan, 2001
Hong Kong. China	18-26	0,5-9,84	0,69 - 4,69	Kueh y Lam, 2008
Cataluña. España (lodos activados)	22-40	3,16-9,5	1,9-6,6	Eljarrat, 2003
Beijin. China (lodos activados)	66-157	0,841-2,096	0,45-1,00	Li, 2009
Estuario Turtle (derrame). Georgia. USA	9600-567000	1252-3092	162 - 2991	Kannan, 1997
Nivel de efecto probable: 21,5 pgTEQ g ⁻¹ ; Umbral de efecto: 0,85 pgTEQ g ⁻¹ (CCME,1999)				

Tabla 13. Rango de concentraciones de PBDE (media \pm desvío estándar) en sedimentos del RLP y de otros sitios del mundo.

SITIO	PBDE ng g ⁻¹ peso seco	Referencia
Ríos Paraná-Uruguay	nd-0,014 (0,01 \pm 0,003)	Esta tesis
Río de La Plata costa	0,063-0,89 (0,32 \pm 0,39)	Esta tesis
Río de La Plata Berazategui	2,5-5,6 (4,0 \pm 1,4)	Esta tesis
Riachuelo	14-41 (26 \pm 15)	Esta tesis
Ríos sin fuentes cercanas. Gran Bretaña	<0,3 - 0,6	Allchin, 1999
Ríos impacto urbano-industrial. Gran Bretaña	<0,3 - 9,2	
Ríos con fuentes industriales. Gran Bretaña	239-898	
Virginia. USA	<0,05-523	Hale, 2001
Holanda	0,7-17,6	De boer, 2003
Portugal	0,5-20	Lacorte, 2003
North Carolina. USA	132	Hale, 2003
Delta Pearl. China	0,15-13,01	Zheng, 2004
Lago Michigan. USA	1,67-3,34	Song, 2005
Lago Huron. USA	1,02-1,87	
Delta Río Pearl. China	0,04-94,7	Mai, 2005
Delta Yangtze Pearl. China	2,08-3,89	Shen, 2006
Mar interior. China	0,07-5,24	Wang, 2006
Río Niágara. USA	nd-148	Samara, 2006
Lago Superior: USA	0,49-3,14	Marvin, 2007
Bahía Jiaozhou. China	0,282-5,51	Pan, 2007
Bahía Massan. Corea	12,0-57,0	Moon, 2008
Lago Ontario. Canadá (lodos)	1626 \pm 576	Song, 2006
Alemania (lodos)	140-373	Hamm, 2004

Tabla 14. Contenido de carbono orgánico total (COT) y concentraciones medias de PCB, dlPCB y PBDE en peso seco y normalizadas por COT en el material en sedimentación y sedimentos de Berazategui.

	Material en sedimentación ng g⁻¹ peso seco (ng g⁻¹ COT)	Sedimento superficial ng g⁻¹ peso seco (ng g⁻¹ COT)	Relación Material sedimentable / Sedimento
COT (%)	7,4 ± 5,6*	1,8 ± 0,61*	~4,1
PCBs	69 ± 37 (1269 ± 972)*	46 ± 16 (2575 ± 574)*	~ 1,5 (~ 0,40)
dlPCBs	6,1 ± 3,6 (106 ± 82)*	3,2 ± 0,73 (172 ± 35)*	~ 1,9 (~ 0,61)
PBDE	14 ± 9,3* (145 ± 130)	4,0 ± 1,4* (337 ± 253)	~ 3,5 (~ 0,43)
* Diferencias significativas material sed-sedimento p > 0,05			

3.1.3 Sábalos

En la Tabla 15 se resumen los promedios de talla, peso, contenido lipídico y concentraciones de PCBs, dlPCB y PBDE para las muestras de Sábalos colectadas en el Río Uruguay, Paraná y Río de la Plata. En concordancia con lo citado por Speranza (2008), los sábalos de PAR-UR presentaron tallas y pesos promedio similares a las halladas en RLP ($p < 0,01$), con un promedio general de 42 ± 5 cm y $1,8 \pm 0,8$ kg respectivamente, siendo 35 a 40 cm y 1 a 2 kg los rangos de talla y peso más frecuentes. Los sábalos colectados en BZ presentaron talla y peso promedio superiores a los observados en los otros sitios (46 ± 4 cm y $2,8 \pm 0,9$ kg respectivamente), siendo 45 a 50 cm y 2 a 3 kg los rangos de talla y peso más frecuentes.

Los promedios generales de las concentraciones de PCB, dlPCB y PBDE expresadas en base húmeda se elevan más de un orden de magnitud a lo largo del gradiente UR < PARN < RLP < PARS < BZ, mientras que las concentraciones normalizadas por el contenido lipídico mantienen las diferencias de un orden de magnitud entre PARN-UR versus PARS-RLP-BZ.

Tabla 15. Peso, talla, contenido lipídico y concentraciones medias en peso húmedo y base lipídica (entre paréntesis) de PCB, dIPCB y PBDE en sábalos

	Peso kg	Talla Cm	Lípidos %	PCBs $\mu\text{g g}^{-1}$ ph ($\mu\text{g g}^{-1}$ lip)	dIPCBs ng g^{-1} ph (ng g^{-1} lip)	TEQ pg g^{-1} ph (pg g^{-1} lip)	PBDE ng g^{-1} ph. (ng g^{-1} lip)
UR	2,2 ± 0,89	43,9 ± 4,4	7,0 ± 3,8	0,04 ± 0,05 (1,6 ± 2,5)	2,88 ± 2,39 (89 ± 132)	0,52 ± 0,60 (20 ± 33)	0,24 ± 0,10 (17 ± 18)
PARN	1,6 ± 0,70	42 ± 5,2	3,3 ± 3,6	0,39 ± 0,58 (6,6 ± 8,0)	24 ± 36 (467 ± 501)	0,78 ± 2,4 (168 ± 192)	0,60 ± 0,39 (29 ± 1,5)
PARS	2,0 ± 0,87	43 ± 5,9	13 ± 12	3,2 ± 4,3 (20 ± 52)	228 ± 391 (1227 ± 2833)	138 ± 283 (539 ± 828)	18 ± 41 (130 ± 141)
RLP	2,0 ± 0,6	41 ± 5,0	9,3 ± 5,1	1,9 ± 1,8 (17 ± 12)	134 ± 123 (1319 ± 945)	58 ± 53 (438 ± 390)	14 ± 7,8 (628 ± 501)
BZ	2,8 ± 0,9	46 ± 4,0	21 ± 1,2	4,3 ± 3,2 (18 ± 7,9)	279 ± 243 (1174 ± 564)	168 ± 212 (701 ± 710)	45 ± 44 (204 ± 138)
Umbral de intervención CCE,2006: 3-6 pgTEQ g ⁻¹ peso húmedo Límite máximo para consumo humano CCE,2006: 8-12 pgTEQ g ⁻¹ peso húmedo Límite máximo para consumo humano USFDA,2001: PCB: 2 ug g ⁻¹ peso húmedo							

Las bajas concentraciones de PCBs, dIPCBs y PBDE en los sábalos de UR (PCBs: $0,04 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$; dIPCB: $2,9 \pm 2,4 \text{ng g}^{-1}$; PBDE: $0,24 \pm 0,10 \text{ng g}^{-1}$ ph) son consistentes con los resultados de los sedimentos y reflejan la ausencia de fuentes locales significativas y un escaso ingreso de sábalos migrantes, lo cual permite considerarlas como valores de referencia. Esto es confirmado por la comparación con los resultados reportados para peces de áreas alejadas con escaso impacto antrópico en el Artico (Braune et al, 2005), en el Mar Adriático (Carsolini et al, 2005), que presentan concentraciones comparables a las registradas en Sábalos del Río Uruguay (Tabla 16).

En PARN los promedios se elevan un orden de magnitud con respecto a los sábalos de UR (PCBs: $0,39 \pm 0,58 \mu\text{g g}^{-1}$; dIPCB: $24 \pm 36 \text{ng g}^{-1}$; PBDE: $0,60 \pm 0,39 \text{ng g}^{-1}$ ph), reflejando el ingreso de organismos migradores provenientes del Río de la Plata y la posible existencia de fuentes locales a lo largo de la cuenca. En RLP y BZ los sábalos muestran concentraciones dos órdenes de magnitud superior a las de UR consideradas de referencia (PCBs: $1,9 \pm 1,8$ y $4,3 \pm 3,2$, $1,9 \pm 1,8 \mu\text{g g}^{-1}$; dIPCB: 134 ± 123 y $279 \pm 243 \text{ng g}^{-1}$; PBDE: $14 \pm 7,8$ y $45 \pm 44 \text{ng g}^{-1}$ ph). Este aumento de las concentraciones en los sábalos de BZ y RLP refleja la exposición a COPs por ingesta de detritus antropogénico altamente contaminado en el Río de la Plata y su posterior transferencia vía migración

hacia Paraná, con un fuerte impacto en las concentraciones de sábalos capturados en el sector de PARS (PCBs: $3,2 \pm 4,3 \mu\text{g g}^{-1}$; dlPCB: $228 \pm 391 \text{ ng g}^{-1}$; PBDE: $18 \pm 41 \text{ ng g}^{-1}$ ph).

A fines comparativos, la Figura 12 confronta las concentraciones de PCB, dlPCB y PBDE en los diferentes sitios en función de los rangos de peso. Las diferencias entre estaciones de muestreo se aprecian más claramente en los rangos mejor representados de 1-2, 2-3 y 3-4 kg para los que pudo colectarse una mayor cantidad de individuos. Al igual que los promedios generales se observa una tendencia creciente desde el UR < PARN < PARS < RLP < BZ. En PARS y BZ en donde se ha logrado una mejor representación de los rangos de pesos, es posible observar el incremento en las concentraciones de PCB, dlPCB y PBDE con al aumento del peso corporal. Una tendencia menos marcada se observa en las concentraciones estandarizadas por contenido lipídico (Figura 13), reflejando que parte del incremento en las concentraciones en función del peso corporal es debido a un aumento de los lípidos con el incremento de la talla del sábalo.

Tabla 16. Concentraciones medias en peso húmedo y base lipídica (entre paréntesis) de PCB, dIPCB, TEQ y PBDE peces en otros sitios.

Sitio	Especies	PCB ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ph}$)		Referencia
Mar Artico. Canadá	<i>Gadus, Boreogadus, Reinhardtius, Somniosus</i>	0,001-2		Braune,2005
Costa de Hong Kong. China	<i>Johnius, Siganus, Platycephalus, Inegocia</i>	0,003-0,009		Kueh,2008
Costas de Florida y Alabama. Golfo de México. USA	Largemouth bass, catfish	0,029±0,031		Lewis,2002
Bahía San Francisco. USA	Shark, white croaker	0,013-0,19		Greenfield,2005
Hudson River. USA	Striped bass, eels	0,65-3,4		Ashley,2004
Río Michigan. USA	Varias especies	0,04-6,0		Giesy,1994
		dIPCB ($\text{ng g}^{-1} \text{ph}$)	TEQ (pg g^{-1})	
Costa de Italia, Norte de Península Antártica	Tuna, Swordfish, Antarctic toothfish	0,2-8,0		Carsolini,2005
Río Nilo. Egipto	Tilapia		0,15-0,37	El-kady,2007
Costa de Hong Kong. China	<i>Johnius, Siganus, Platycephalus, Inegocia</i>		0,01-0,17	Khue,2008
Costa Italia. Mar Adriático	Peces marinos	0,11-13,9	1,7-3,1	Storelli,2008
Lago Ontario. Canadá	Lake trout		22±27	Helm,2008
Mar Báltico y Lagos. Finlandia	Herring, salmon		4,9-14	Isosaari,2005a
Mar Mediterráneo.	Mullets	5,0-8,0		Masmudi,2007
Laguna Venecia. Italia		0,1-10,3		Micheletti,2006
Lake Michigan. USA	Chinook salmon	39-230		Jackson, 2001
		PBDE ($\text{ng g}^{-1} \text{ph}$)		
Costa oeste de Canadá	Sole	5,0-2,2		Ikonomu,2002
Cuenca río Cinca. España	<i>Barbus</i>	1,3-297		Eljarrat,2004
Mar Báltico y Lagos. Finlandia	Herring, salmon	3,0-7,9		Isoahari,2005
North Carolina, Maryland		0,2-5,5		Hayward, 2007
Costa de Italia, Norte de Península Antártica	Peces marinos	0,09-151		Borguesi, 2009
Estuario río Pearl. China	Mullets, tonguefish, spinefoot, eelgoby, silage	0,12-1,03		Yu,2009
Chesapeake Bay. USA	Catfish, perch, bass	1-61		Baker, 2004

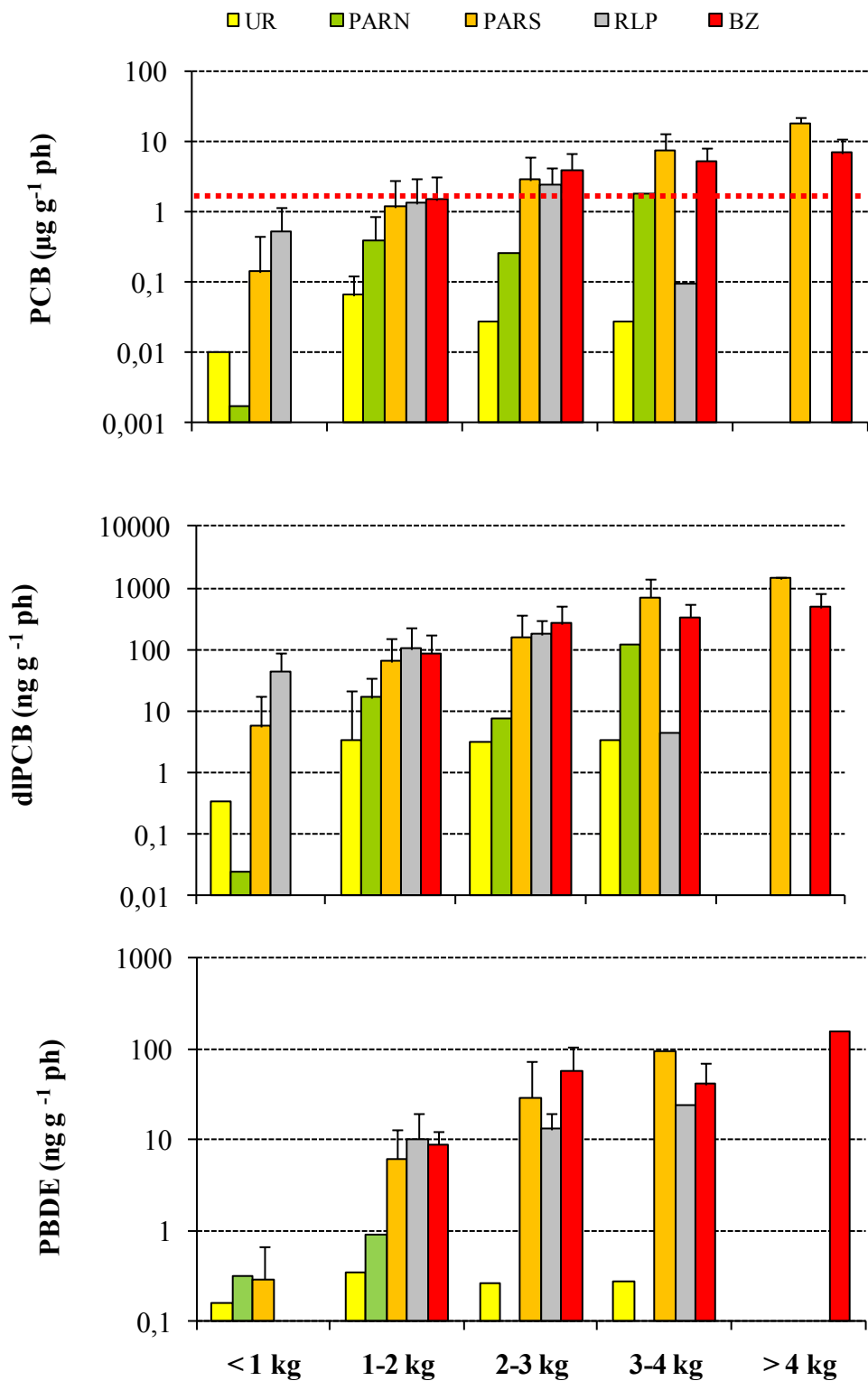


Figura 12. Concentraciones medias en base húmeda de PCB ($\mu\text{g g}^{-1}$), dlPCB y PBDE (ng g^{-1}) en sábalos de cinco rangos de peso (< 1, 1-2; 2-3, 3-4 y > 4 kg) de cada sitio de muestreo (UR: Uruguay; PARN: Paraná Norte; PARS: Paraná Sur; RLP: Río de la Plata; BZ: Berazategui). La línea punteada roja indica el nivel máximo recomendado para consumo humano (FDA: $2 \mu\text{g g}^{-1}$).

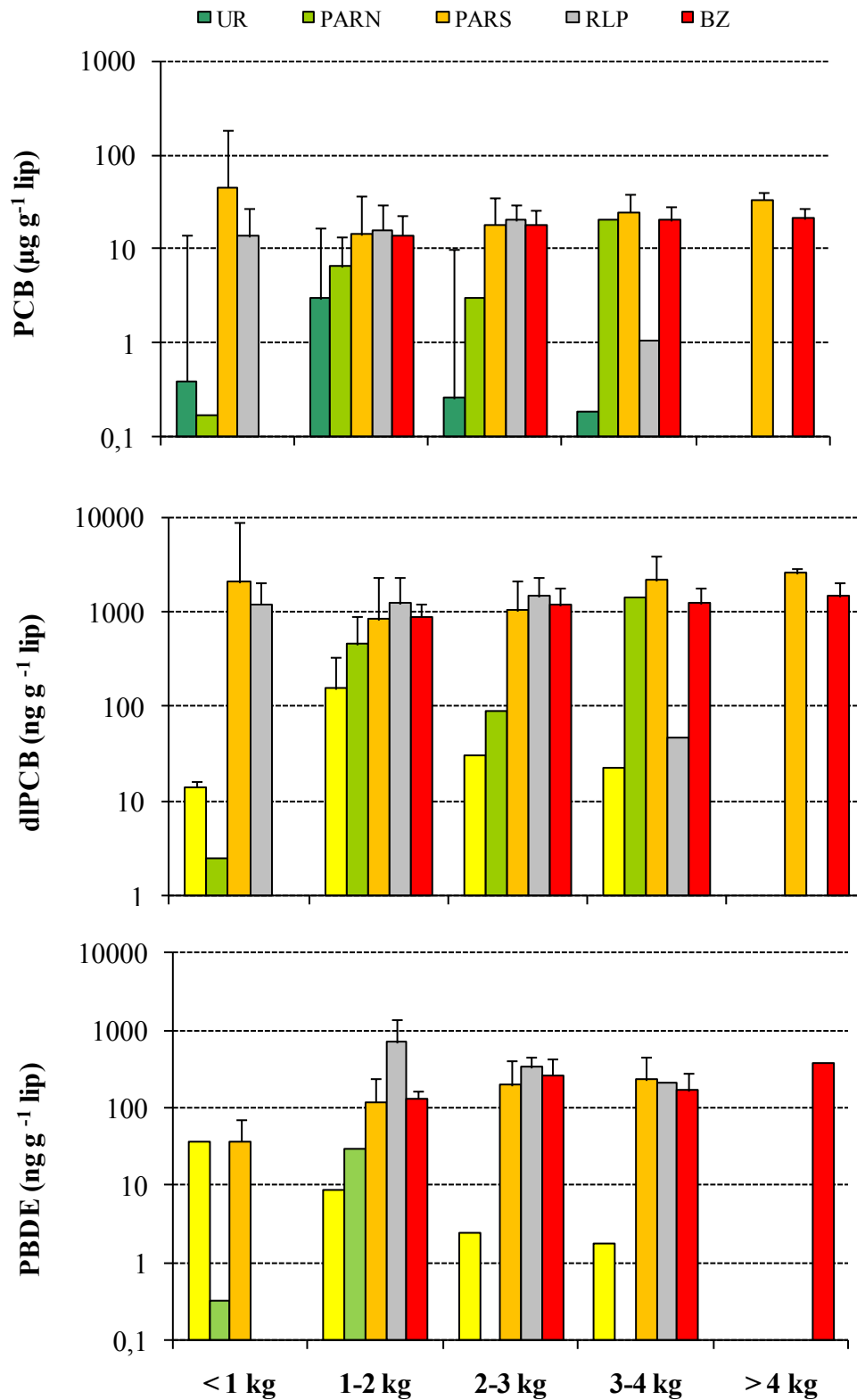


Figura 13. Concentraciones medias en base lipídica de PCB ($\mu\text{g g}^{-1}$), dlPCB y PBDE (ng g^{-1}) en sábalos de cinco rango de tallas (< 1; 1-2; 2-3; 3-4 y >4 kg) de cada sitio de muestreo (UR: Uruguay; PARN: Paraná Norte; PARS: Paraná Sur; RLP: Río de la Plata; BZ: Berazategui).

Con el objeto de caracterizar la variación de los contaminantes en función del contenido de lípidos se analizó la relación lípidos-concentración de PCB, dlPCB y PBDE. Como se observa en la Figura 14 la relación lípidos-concentraciones resulta similar para PARS, BZ y RLP ($p > 0,05$), mientras que en UR, PARN se observa una mayor dispersión y pendientes menores. Estas diferencias reflejan la menor exposición y disponibilidad de contaminantes en los sábalos provenientes de áreas prístinas (PARN y UR) comparados con los provenientes del RLP y BZ o migrantes desde estas zonas (PARS). Similarmente Bentzen, 1996 observó diferentes pendientes en la relación concentración de PCB versus contenido lipídico de truchas de los Grandes Lagos, dependiendo del tipo de cadena trófica y fuentes de contaminación existentes.

De acuerdo a Speranza, 2008 la optimización energética en la dieta de los sábalos los lleva a alimentarse de barros contaminados por efluentes urbano-industriales ricos en materia orgánica de fácil asimilación. La abundancia de materia orgánica en la dieta de los sábalos de Berazategui favorece el rápido engorde de los peces y facilita la acumulación paralela de los COPs lipofílicos y otros trazadores cloacales como esteroides fecales y alquilbencenos lineales (LABs). A su vez los contaminantes orgánicos producirían una alteración en el metabolismo lipídico del sábalo que favorece la acumulación de grasas musculares neutras (triglicéridos), lo que a su vez facilita la bioacumulación de contaminantes orgánicos lipofílicos, constituyendo un mecanismo de retroalimentación positiva (Speranza, 2008). Como consecuencia las concentraciones de PCB, dlPCB y PBDE en sábalos de PARS, RLP y BZ son comparables a las halladas en peces de ríos con un elevado impacto antrópico como los ríos Hudson y Michigan y la Bahía de Chesapeake en Estados Unidos (Jackson et al, 2001; Ashley et al, 2004; Baker et al, 2004).

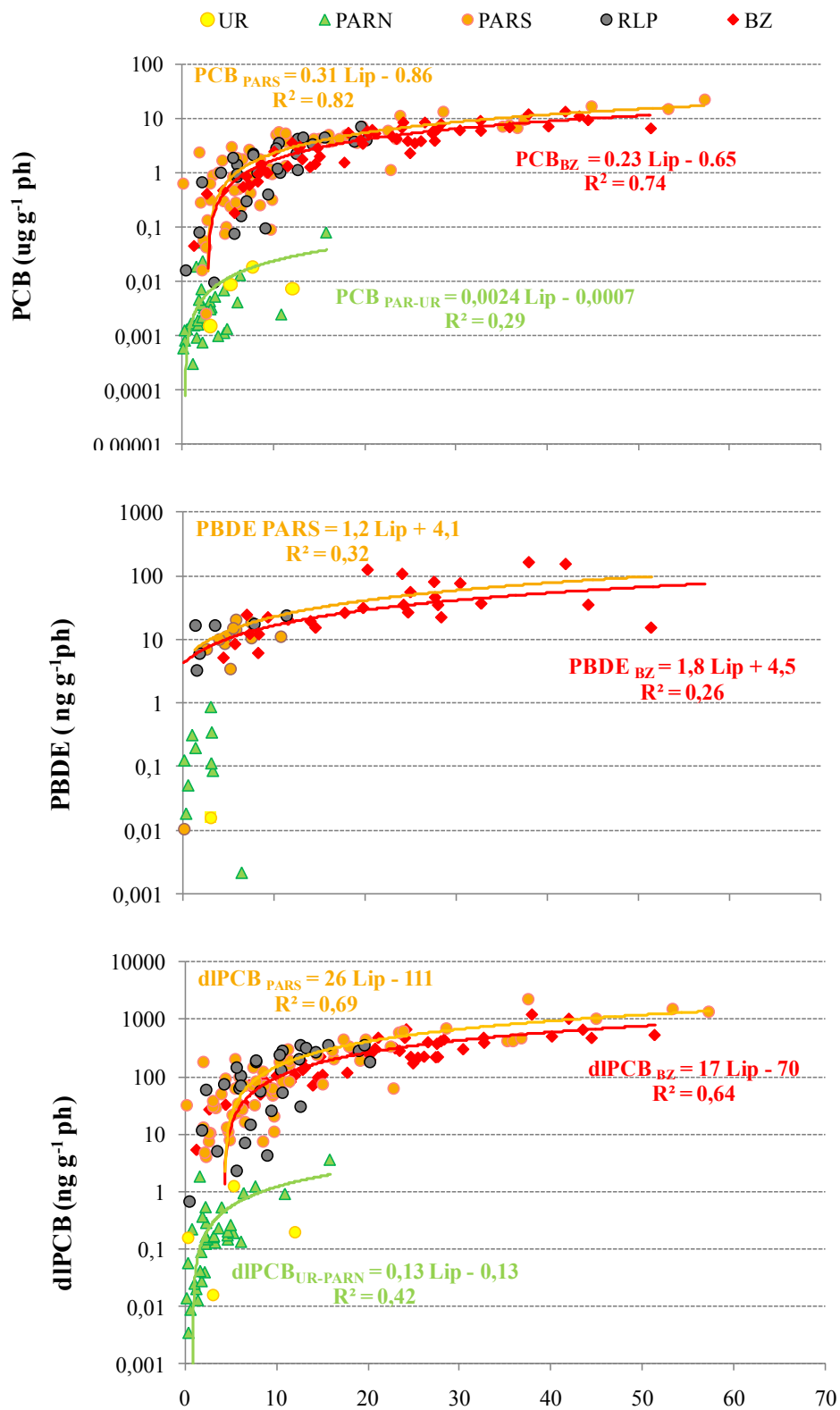


Figura 14. Relación entre la concentración en PH de PCB, dIPCB y PBDE en sábalos colectados en el Río (UR), PARN, RLP y BZ y el contenido de lípidos.

Con respecto a los riesgos para la salud humana, la agencia de alimentos y drogas de Estados Unidos (USFDA, 2001) establece un límite admisible de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ ph en peces destinados al consumo humano (21 CFR 109.30). Este límite es superado en los sábalos mayores de 2 kg de PARS, RLP y BZ, con la excepción del rango de 3-4 kg de RLP considerado un efecto de submuestreo de esta talla en este sitio. En todos los sitios las concentraciones promedio de los sábalos menores a 2 kg se encuentran por debajo del límite reglamentado por la USFDA.

La toxicidad equivalente total (TEQ) calculada en base a los factores de toxicidad (TEF; WHO, 1998) fue evaluada con respecto a las últimas recomendaciones y normativas de Comunidad Europea (CEE, 2006), donde se establece el umbral de intervención ($3\text{-}6 \text{ pg TEQ g}^{-1}$ ph) y niveles máximos en peces para consumo humano ($8\text{-}12 \text{ pg TEQ g}^{-1}$ ph). Como se observa en la Figura 15 en UR todos los rangos presentaron concentraciones TEQ promedio inferiores al umbral de intervención, reflejando una escasa o nula contribución de sábalos migradores del Río de la Plata y la ausencia de fuentes locales significativas. Los sábalos de PARS, RLP y BZ mayores a 1 kg presentaron concentraciones medias TEQ superiores al límite máximo para consumo humano, con la excepción del rango de 3-4 kg de RLP. En PARN, como resultado de la mezcla de individuos migratorios y la posible presencia de fuentes de contaminación locales, los rangos de 1-2 y 2-3 kg presentan concentraciones medias TEQ cercanas o superiores al umbral de intervención. Mientras que el rango de peso de 3-4 kg presenta concentraciones medias TEQ superiores al límite máximo admitido para consumo humano (Figura 15).

Estos resultados indican que la utilización de los límites TEQ de la CEE resultan más restrictivos que las concentraciones de PCB tolerables impuestas por la USFDA. Según ambas reglamentaciones los sábalos con pesos superiores a 2 kg representan un riesgo para la salud en PARS, RLP y BZ. Mientras que según los límites máximos TEQ de la CEE, en estos mismos sitios el consumo de sábalos mayores a 1kg constituye un riesgo potencial para la salud e indican que en PARN los mayores a 1 kg se encuentran por encima del umbral de intervención, el cual impone un seguimiento de los niveles e identificación de fuentes de contaminación.

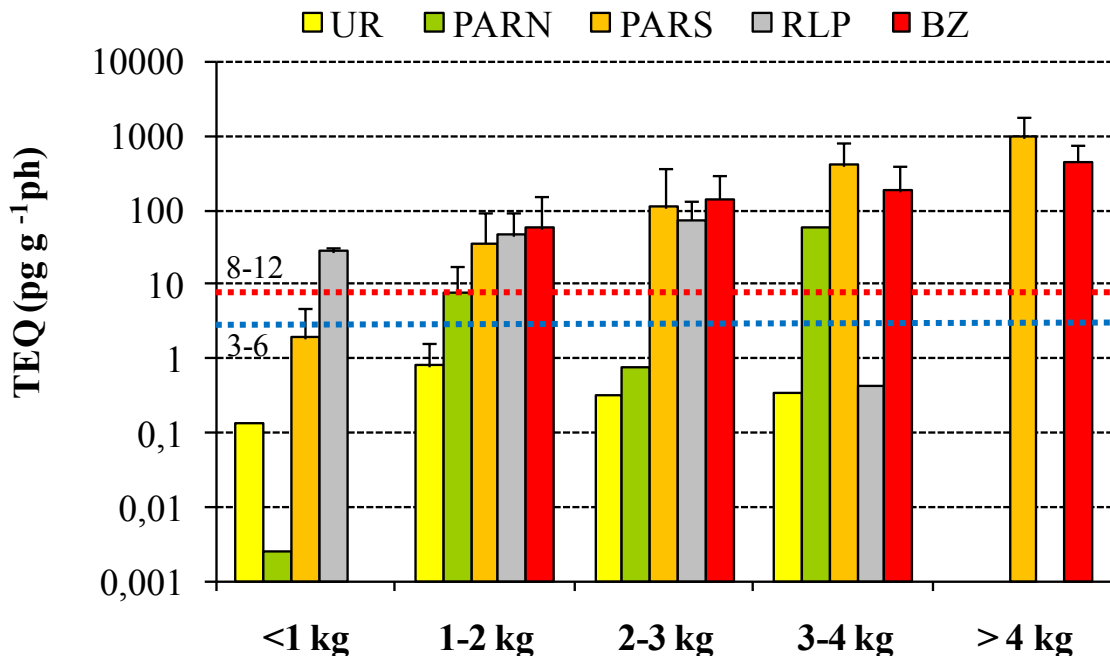


Figura 15. Concentraciones medias en base húmeda de equivalentes tóxicos (TEQ: (pg g⁻¹) en sábalos de cinco rangos de peso (< 1, 1-2; 2-3, 3-4 y > 4 kg) de cada sitio de muestreo (UR: Uruguay; PARN: Paraná Norte; PARS: Paraná Sur; RLP: Río de la Plata; BZ: Berazategui). Las líneas punteadas indican la concentraciones de intervención (azul; 3-6 pg g⁻¹ ph) y máximas (roja; 8-12 pg g⁻¹ ph) para consumo humano establecidas por la comunidad europea (CEE, 2006).

3.2. Composición y fuentes de dlPCBs

3.2.1. Material en sedimentación

El perfil de congéneres presentes en el material en sedimentación refleja la composición inicial de las fuentes y la acción de los procesos de degradación y/o transformación de la señal. Como ha sido reportado en numerosos estudios de fuentes de PCB (Sakurai et al, 2002; Kim et al, 2009; Shen et al, 2009), las mezclas Aroclor 1242, 1254 y 1260 representan el principal aporte de PCB hacia el Río de la Plata (Colombo et al, 2005).

En la Figura 16 se representa la composición de dlPCB para el material sedimentable y para las posibles fuentes consideradas en esta tesis: mezclas técnicas Aroclor, emisiones causadas procesos de combustión (madera y carbón) y la manufactura metalúrgica (Ogura et al, 2001; Abad et al, 2006; Choi et al, 2008; Liu et al, 2009). En todas las mezclas técnicas el contenido de dlPCB se debe fundamentalmente a la contribución de 1-o-PCB y únicamente en las mezclas menos cloradas (Aroclor 1242) se presenta una mayor proporción de 0-o-PCBs dada por la contribución de tetraCB 77 (Rushneck et al, 2004). En las mezclas de Aroclor 1242 y 1254, los dlPCB mayoritarios son los pentaCB 105 y 118, mientras que las mezclas más cloradas Aroclor 1260 presentan una mayor contribución de los hexaCB 156, 167 y heptaCB 189. En las emisiones derivadas de procesos de combustión predominan los pentaCB 105, 118 y tetraCB 77 (Dyke, 2003; Liu et al, 2009, Ba et al, 2009), mientras que en las emisiones desde plantas metalúrgicas se ha reportado una alta proporción de 0-o-PCBs 126 y 169 (Yu et al, 2006), en contraste con su reducida presencia en las mezclas de Aroclor.

Todas las muestras del material sedimentable colectado en BZ presentaron concentraciones detectables de los congéneres pentaCB 118, pentaCB 156 y hexaCB 167. Para el resto de los congéneres las frecuencias de detección siguieron el siguiente orden decreciente: pentaCB 105 (95% de las muestras) > tetra CB 77 (90%) > heptaCB 189 (79%) > pentaCB 123 (71%) > pentaCB 126 (67%) > hexaCB 169 (43%).

La composición de dlPCBs del material en sedimentación es similar a la de las mezclas Aroclor, con una clara predominancia de los congéneres 1-o-PCB ($94 \pm 6\%$) sobre los 0-o-PCBs. Entre los 1-o-PCBs el congénere pentaCB 118 es predominante ($49 \pm 11\%$),

seguido por pentaCB 105 ($17 \pm 8 \%$) > hexaCB 156 ($14 \pm 4 \%$) > hexaCB 167 ($7 \pm 6 \%$) > pentaCB 123 ($5 \pm 4\%$) > heptaCB 189 ($2 \pm 3\%$). En el caso de los 0-o-PCBs, el congénere tetraCB 77 exhibe la mayor proporción ($4 \pm 4\%$), con un aporte minoritario de los dlPCBs hexaCB169 y pentaCB126 ($0,5 \pm 0,9\%$ y $0,008-0,06\%$ respectivamente. Este patrón coincide con los dlPCB predominantes en las mezclas de Aroclor de mediana cloracion. Basado en el perfil general de 41 congéneres, Colombo et al. (2005) estimó un aporte 1:2:1 de las mezclas aroclor 1242:1254:1260 para el material sedimentable de esta área. Si se toma esta misma mezcla, el patrón de dlPCB en el material sedimentable se encuentra enriquecido en tetraCB 77 y pentaCB 123, lo cual indicaría la existencia de fuentes adicionales de dlPCB, posiblemente procesos de combustión.

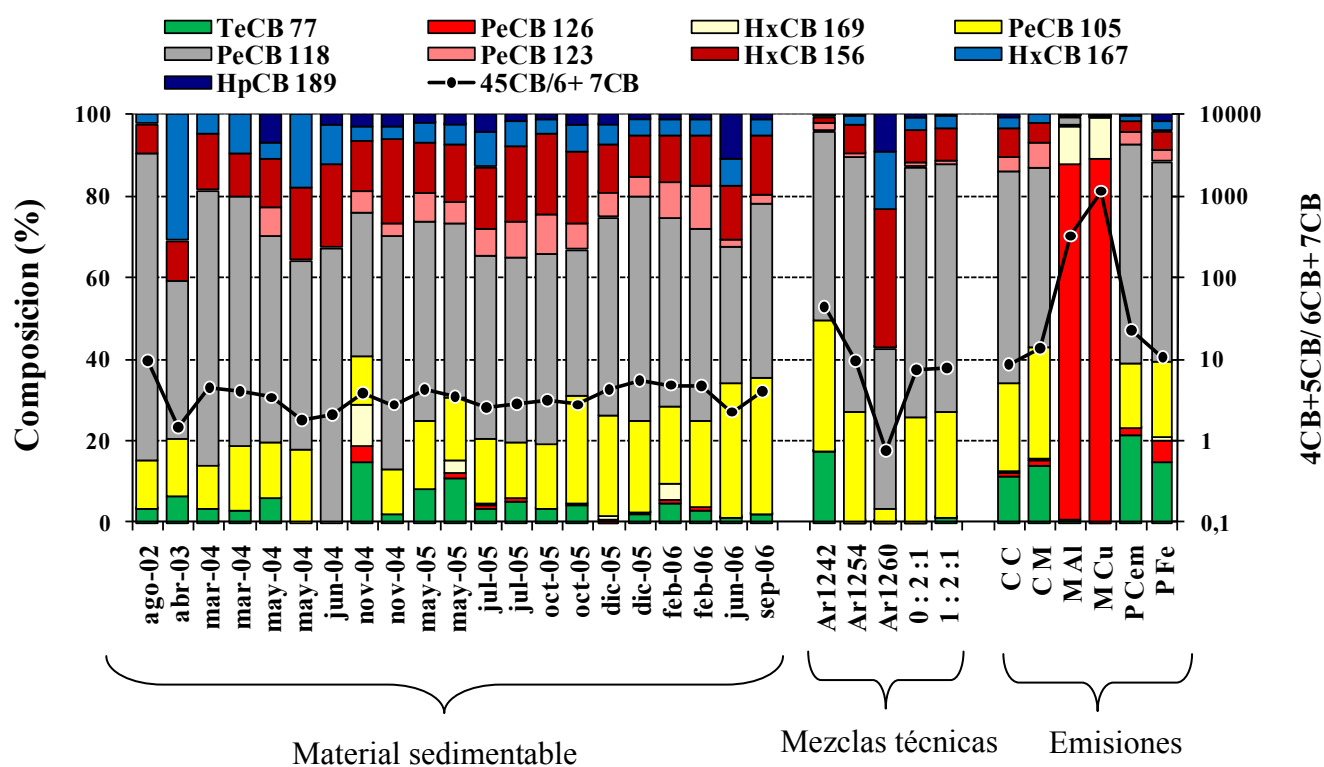


Figura 16. Composición de dlPCB y relación 4+5CB / 6+7CB en el material en sedimentación en BZ, formulaciones técnicas Aroclor (Ar) incluyendo mezclas entre 1242, 1254 y 1260 (0:2:1 y 1:2:1, respectivamente), emisiones de combustión de carbón (CC) y madera (CM), plantas metalúrgicas de aluminio (MAI) y cobre (MCu), producción de cemento (PCem) y hierro (PFe).

La dechloración reductiva de PCB que ocurre en ambientes anóxicos produce una reducción del número de cloros por molécula, sin remover la totalidad de los átomos de cloro ni afectar la integridad del anillo bifenil (Quensen III et al, 1998). La dechloración anaerobia observada en sedimentos causa una pérdida preferencial de *meta*-Cl y *para*-Cl con la consecuente acumulación de congéneres menos clorados y con una predominante sustitución de *orto*-Cl (Tiedje et al, 1993; Bzdusec et al, 2006; Fagervold et al, 2007). Los dlPCB poseen *meta*-Cl y *para*-Cl susceptibles de ser removidos por dechloración reductiva, lo que ha sido constatado en experiencias de laboratorio con sedimentos inoculados con microorganismos deshalogenadores (Quensen III et al, 1998; Ho et al, 2010). Otros experimentos demuestran que la tasa de dechloración decrece con el número de cloros de la molécula (Borja et al, 2005). Con el objetivo de evaluar la existencia de procesos de degradación que alteren la composición de dlPCB del material sedimentable se consideró la relación de tetra más penta clorobifenilos sobre hexa más heptaclorobifenilos (4CB+5CB / 6CB+7CB). En los meses de primavera-verano esta relación resulta significativamente más elevada ($3,99 \pm 0,92$; $p > 0,05$) que en los meses de otoño-invierno ($2,81 \pm 0,92$), reflejando una mezcla más envejecida con pérdida de dlPCB menos clorados en los meses de otoño-invierno. Este patrón es consistente con lo observado para PCBs totales por Colombo et al, 2007 y refleja el aporte de residuos más frescos durante el periodo estival más lluvioso por arrastre más eficiente de los tributarios contaminados que descargan al Río de la Plata. Estos resultados indican una dinámica ambiental de los dlPCB similar a la de todo el conjunto de PCBs.

3.2.2. Sedimentos

En la Figura 17 se representa la composición de dlPCB en sedimentos y en las principales fuentes consideradas en esta tesis. En las mezclas de Aroclor el contenido de dlPCB se debe principalmente a la presencia de 1-o-PCB fundamentalmente los pentaCB 105 y 118 en las mezclas aroclor 1242 y 1254 y los hexaCB 156, 167 y heptaCB 189 en las mezclas mas cloradas de Aroclor 1260. Mientras que únicamente en las mezclas menos cloradas 1242 se encuentra una mayor de proporción de 0-o-PCBs dada por la contribución de tetraCB 77 (Rushneck et al, 2004). En las emisiones derivadas de procesos de combustión predominan los pentaCB 105, 118 y tetraCB 77 (Dyke, 2003; Liu et al, 2009), mientras que en las emisiones de plantas metalúrgicas se ha reportado una alta proporción de 0-o-PCBs 126 y 169 (Yu et al, 2006).

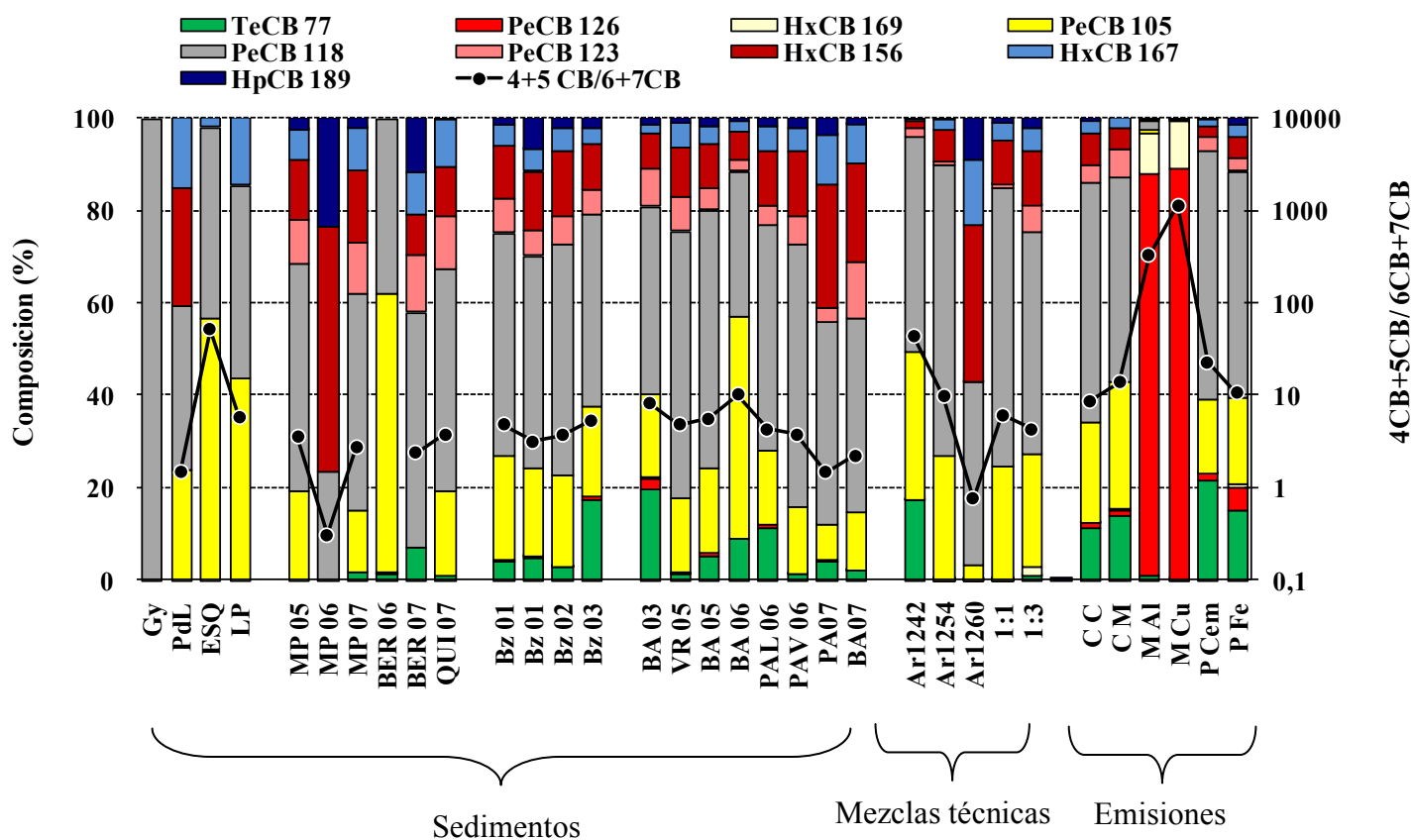


Figura 17. Composición de dlPCB y relación 4+5CB / 6+7CB en sedimentos, mezclas técnicas, Aroclor (Ar), emisiones provenientes de combustión de carbón (CC) y madera (CM), plantas metalúrgicas de aluminio (MAI) y cobre (MCu), producción de cemento (PCem) y hierro (PFc).

En sedimentos el pentaCB 118 fue el congénere con mayor frecuencia de detección (96% de las muestras), seguido por el pentaCB 105 (88%) > tetra CB 77 (80%) = pentaCB 156 (80%) = hexaCB 167(80%) = heptaCB 189 (80%) > pentaCB 123 (64%) > pentaCB 126 (60%) > hexaCB 169 (40%).

En el área PAR-UR solo se encuentran en niveles detectables los congéneres pentaCB 105, 118 y hexaCB 156, los cuales han demostrado ser los dlPCBs mas ubicuos en el ambiente (Hope et al 1997; Kannan et al, 2004; Borga et al, 2005). En los sedimentos de RLP, BZ y RIA se observa una clara predominancia de los congéneres 1-o-PCB (92-100%) sobre los 0-o-PCBs. Entre los 1-o-PCBs el congénere pentaCB 118 es predominante (42%-55%), seguido por los dlPCBs pentaCB 105 (20-31%) > hexaCB 156 (6-16%).> hexaCB 167 (5-8%) > pentaCB 123 (6-9%) > heptaCB 189 (2-6%). En el caso de los 0-o-PCBs, el congénere tetraCB 77 (2-7%) exhibe la mayor proporción, con un aporte minoritario de los dlPCBs hexaCB169 y pentaCB126 (0,01-0,4% y 0,008-0,06% respectivamente). Este patrón de predominancias coincide con lo reportado para otros sitios, como el lago Maggiore en Italia (Castro Jimenez et al., 2008), rio Han en Corea (Kim et al., 2009) y Grande Lagos en Estados Unidos (Shen et al., 2009), reflejando el aporte predominantes de las formulaciones técnicas.

Si bien la información obtenida del análisis de dlPCBs resulta insuficiente para determinar con exactitud el aporte de cada tipo de mezcla, es posible reconocer en los sedimentos de RLPc, BZ y RIA una similitud con la mezcla 1:1 1254: 1260 establecida para los sedimentos del área costera mas impactada del Río de La Plata (Colombo et al, 2005). Estos sedimentos muestran con respecto a la mezcla 1:1, un mayor contenido de los congéneres tetraCB 77 y pentaCB 123, posiblemente provenientes de fuentes distintas a las mezclas técnicas. Las emisiones provenientes de otros procesos no parecen ser una fuente significativa ya que se caracterizan por una elevada proporción de 0 o-PCBs (10-50%), que contrasta con la baja contribución observada en los sedimentos analizados en este trabajo.

La relación 4CB+5CB/6CB+7CB, resulta más elevada en los sedimentos de PAR-UR (5-50), debido a la clara predominancia de pentaCB, con la excepción de Paso de los Libres (1,5) donde posiblemente exista una fuente distinta a la del resto de las estaciones de PAR-UR. La predominancia de pentaCB, particularmente los congéneres 105 y 118 refleja su abundancia en las mezclas técnicas y también se ve favorecida por su movilidad

atmosférica dada por su menor peso molecular y mayor presión de vapor con respecto a los 6CB y 7CB (Kim et al, 2009).

Entre los sedimentos de RLPc, BZ y RIA la relación $4CB+5CB/6CB+7CB$ no presenta diferencias significativas ($p > 0.05$), si bien es posible observar un leve incremento desde RLP ($2,5\pm 1,3$) < BZ ($4,2\pm 1,0$) < RIA ($4,8\pm 2,6$). En BZ y RIA la relación se asemeja a la encontrada en mezclas técnicas Aroclor 1254 y 1260 en una proporción 1:3, mientras que en los sedimentos de RLP existe una disminución de congéneres livianos (4CB y 5CB) en relación a los más clorados y más persistentes (6CB y 7CB), reflejando una mayor alteración de la señal. Las relaciones más elevadas en RIA y BZ sugieren mezclas más frescas donde se preservan los congéneres livianos menos persistentes y/o, un enriquecimiento en 4-5CB debido a la dechlorinación reductiva de los más pesados.

La relación $4CB+5CB/6CB+7CB$ en los sedimentos de BZ es similar a la observada en el material en sedimentación, lo cual indica una acumulación de dIPCB sin una alteración aparente de la señal original proveniente del material sedimentable.

3.2.3. Sábalo

La figura 18 presenta la composición de dlPCB en sábalo y en las principales fuentes consideradas en esta tesis. En sábalo el pentaCB 118 fue el congénere con mayor frecuencia de detección (97% de las muestras), seguido en orden decreciente por el tetraCB 77 (95%), el pentaCB 156 (93%), pentaCB 167 (92%), pentaCB 105 (91%), pentaCB 123 (89%), similar al heptaCB 189 (89%), y el pentaCB 126 (87%).

En todos los sitios los sábalo muestran una clara predominancia de los congéneres 1-o-PCB (83-95%) sobre los 0-o-PCBs. Entre los 1 o-PCBs el congénere pentaCB 118 es predominante (48%-54%), seguido por los dlPCBs pentaCB 105 (15-18%), hexaCB 156 (11-14%), hexaCB 167 (5-7%), pentaCB 123 (6-9%), heptaCB 189 (2-4%). En el caso de los 0-o-PCBs, el congénere tetraCB 77 (4-10%) exhibe la mayor proporción, con un aporte minoritario de los dlPCBs hexaCB169 y pentaCB126 (0,4-1% y 0,1-2,0 % respectivamente). En comparación a las mezclas técnicas Aroclor de mediana cloración (1242 y 1254), los sábalo presentan una mayor contribución de los congéneres pentaCB 123 y hexaCB 156, similar al perfil de la combustión de madera, mientras que se observa una reducción en la contribución del pentaCB 105.

Este patrón de composición coincide con lo reportado por Bhavsar et al., 2007 para 22 especies de peces provenientes de los Grandes Lagos y ríos de Canadá y con lo reportado en salmónidos de los lago Michigan (Williams et al.,1992) y Eire (Kosloswski et al., 1994).

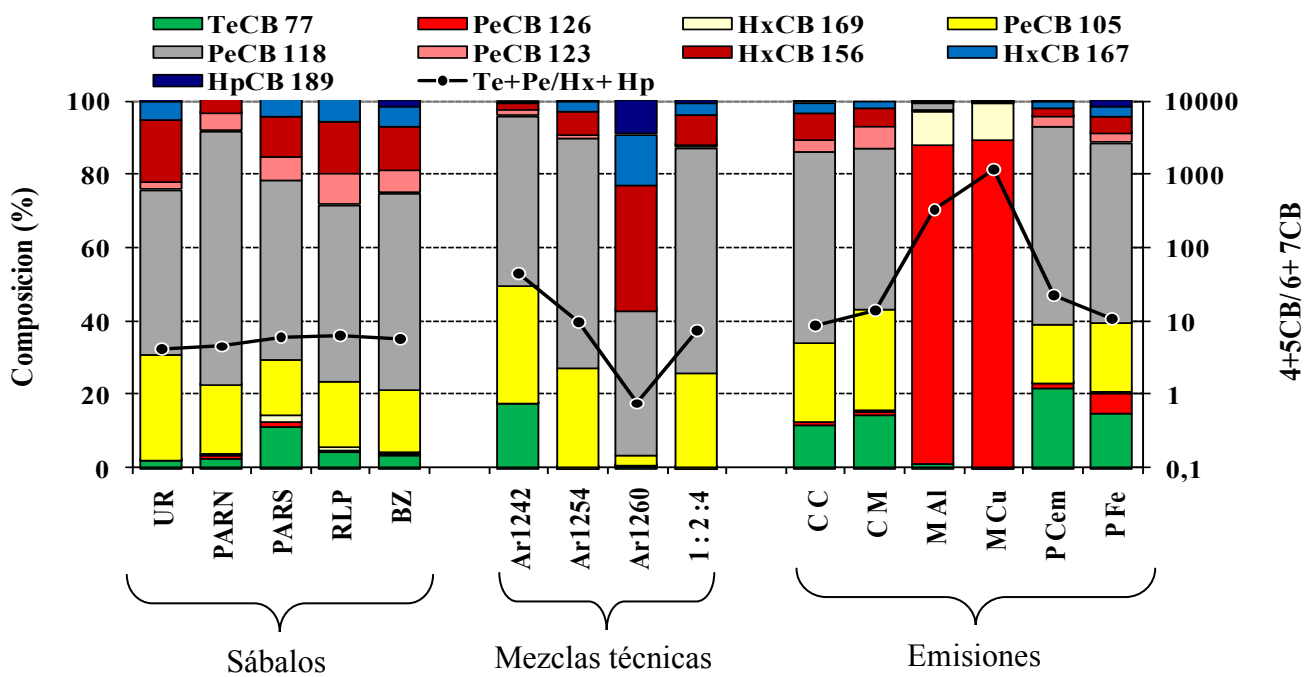


Figura 18. Composición de dlPCB y relación $4CBTe+5CB / 6CB+7CB$ en sábalos de de los ríos Uruguay (UR), Paraná norte (PARN), Paraná Sur (PARS), Río de la Plata (RLP), y Berazategui (BZ) y mezclas técnicas Aroclor (Ar), emisiones provenientes de combustión de carbón (CC) y madera (CM), plantas metalúrgicas de aluminio (MAI) y cobre (MCu), producción de cemento (PCem) y hierro (P Fe).

3.3. Composición y fuentes de PBDEs

3.3.1. Material en sedimentación

La figura 19 presenta la contribución de los diferentes congéneres de PBDE en las partículas sedimentables y en las formulaciones comerciales (La Guardia et al, 2006). En las formulaciones técnicas pentabromadas (DE-71, Bromkal 70-5) existe un aporte predominante de tetra-BDE (BDE 47= 38-43%) y penta-BDE (45-49% BDE 99 y 8-13% BDE 100), mientras que en las mezclas octabromadas (DE-79, Bromkal 78 8DE) predomina el congénere heptaBDE 183 (81-98%) con una menor contribución de los hexaBDE 153 (1-16%) y 154 (<1-1%). Los congéneres 153 y 154 han sido considerados indicadores de mezclas octabromadas, las cuales fueron utilizadas con mayor intensidad a las pentabromadas en la década de los '80 mientras que partir de 1999 su demanda global se redujo un 50% (WHO, 1994; BSEF, 2006). Otro de los congéneres indicadores de mezclas octabromadas es el heptaBDE 183 (Zegers et al, 2003), pero como ha sido notado previamente en la literatura, en el ambiente no se encuentra en niveles detectables o solo se halla presente en muy bajas proporciones (Zhu y Hites, 2004; Marvin et al, 2007)

En todas las muestras del material en sedimentación se encontraron concentraciones detectables de tetraBDE 47 y pentaBDE 99, mientras que la frecuencia de detección del resto de los congéneres presentó el siguiente orden: pentaBDE 100 (91%)= hexaBDE 153 (91%)> triBDE 28 = tetraBDE 49 (73%) >hexaBDE 154 (64%)=tetraBDE 66 (64%) > heptaBDE 183 (27%). Los congéneres triBDE 15 y pentaBDE 85 no fueron detectados en las muestras de material sedimentable.

Similarmente a lo observado en las mezclas pentabromadas, en el material en sedimentación se evidencia la predominancia de los congéneres tetraBDE 47 ($38 \pm 14\%$) y pentaBDE 99 ($37 \pm 8,2\%$) y una menor contribución de los congéneres hexaBDE 153 ($12 \pm 9,5\%$) y 154 ($9,4 \pm 7,3\%$), pentaBDE 100 ($5,1 \pm 1,9\%$), heptaBDE 183 ($5,3 \pm 2,1\%$) y triBDE 28 ($3 \pm 5\%$). Este patrón refleja un aporte predominante de las formulaciones técnicas pentabromadas y una menor contribución de mezclas octabromadas (DE-79; 79-8DE) indicada por la presencia del heptaBDE 183.

En el material sedimentable la alteración de la señal original correspondiente a las mezclas técnicas puede responder a la existencia de procesos de transformación. Uno de

los principales procesos que ocurren en sedimentos anaeróbicos es la deshalogenación microbiana con consecuente producción de congéneres menos bromados (Gerecke, 2005; He et al, 2006). La degradación de los congéneres tetraBDE 47 y pentaBDE 99 mayoritarios en las mezclas pentabromadas, lleva a la formación de triBDE 17 y 28 (para y orto sustitución) y tetraBDE 47, 49 y 66 (meta, para y orto del sustitución) respectivamente. De tal forma la presencia de congéneres minoritarios en las mezclas comerciales, pero reconocidos como subproductos de debromación provee indicios de los procesos de degradación que hayan tenido lugar en el medio. De estos pasos de degradación, la deshalogenación reductiva del pentaBDE 99 al tetraBDE 47 es dominante y la relación 47/99 es un indicador de la transformación de la señal original. En las mezclas pentabromadas esta relación es de 0,79-0,95, la degradación preferencial del pentaBDE 99 y la menor reactividad del tetraBDE 47 hace que esta misma relación puede elevarse significativamente (Torkarz III, et al, 2008). Sin embargo, la significación de este paso de degradación puede enmascarse por los procesos de volatilización diferencial de ambos congéneres que resulta generalmente en un enriquecimiento del 47 que es más volátil en áreas remotas (Song et al. 2004). En cuanto a la degradación del congénere heptaBDE 183, mayoritario en las mezclas octabromadas, lleva a la formación de hexaBDE 154 y 153 (*meta* y *para* sustitución; Robrock, et al 2008).

La relación 47/99 en el material en sedimentación colectado en los meses cálidos y de mayor precipitación es de 0,5-1,2 dentro del rango de la observada en las mezclas técnicas originales, reflejando el arrastre más eficiente de los residuos frescos desde los canales, puertos y sistema cloacal durante el período estival más lluvioso. Si bien las diferencias no son significativas ($p < 0,05$), durante los meses fríos y con menor precipitación la relación asciende a 1,8-2,4 sugiriendo una señal más degradada. El incremento en la proporción de los congéneres TriBDE 28 y TetraBDE 49, reconocidos subproductos de la transformación de los congéneres mayoritarios, durante los meses invernales apoya esta interpretación.

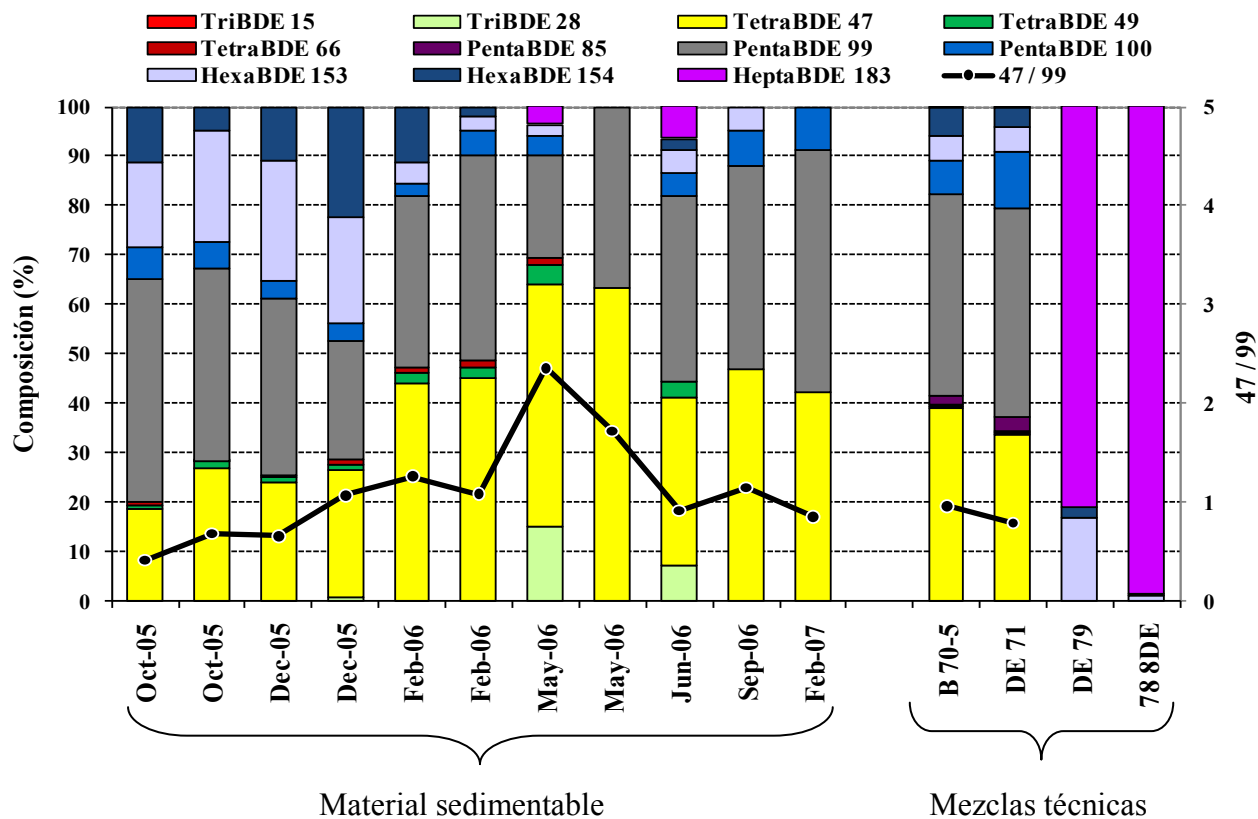


Figura 19. Composición de PBDE y relación 47/99 (línea negra) en el material sedimentable y mezclas técnicas

3.3.2. Sedimentos

La figura 20 presenta la contribución de los diferentes congéneres de PBDE en los sedimentos y en las formulaciones comerciales penta y octabromadas (DE-71, Bromkal 70-5, DE-79, Bromkal 78 8DE). La frecuencia de detección de los congéneres en orden decreciente fue: tetraBDE 47 (100%), pentaBDE 99 (78%), tetraBDE 100 (67%), triBDE 28 (50%), hexaBDE 153 (46%), hexaBDE 154 (46%), pentaBDE 85 (25%), triBDE 15 (21%), heptaBDE 183 (13 %), tetraBDE 66 (4%).

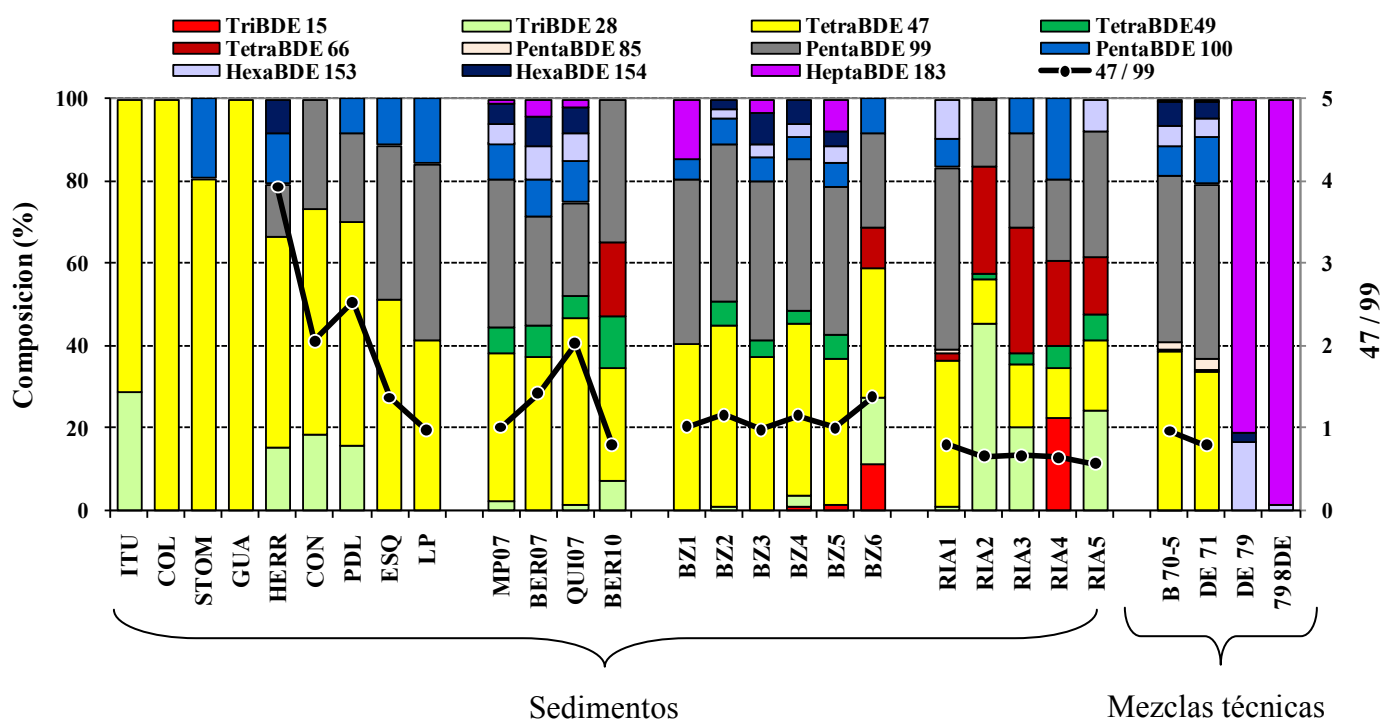


Figura 20. Composición de PBDE y relación tetraBDE47 / pentaBDE99 en sedimentos y mezclas técnicas

En todos los sedimentos se observa una clara predominancia de los congéneres tetraBDE 47 (35-49%) y pentaBDE 99 (24-45%) y una menor contribución de los congéneres pentaBDE 100 (4-11%), triBDE 28 (0,79-11%) hexa-BDE 153 (7-14%) y 154 (7-8%). Este patrón refleja el aporte predominante de las formulaciones técnicas pentabromadas (DE-71, Bromkal 70-5), las cuales contienen 38-43% tetra-BDE (BDE 47) y 44-45% penta-BDE (45-49% BDE 99 y 8-13% BDE 100). En los sedimentos de PAR-

UR se observan perfiles enriquecidos en congéneres menos bromados triBDE 28, tetraBDE 47 indicando una importante variación con respecto las mezclas técnicas originales. La degradación de congéneres de mayor bromación con la consecuente formación de tri y tetrabromados y el fraccionamiento diferencial durante su transporte atmosférico desde las áreas más industrializadas podrían explicar un perfil dominado por el congénere tetraBDE 47 y triBDE 28. Según Song et al. (2004) la relación 47/99 también resulta un indicador útil de la distancia a la fuente de emisión. Relaciones cercanas a 0,8 – 1,0 son las encontradas en las mezclas comerciales pentabromadas e indican proximidad a la fuente, mientras que mayores a 1 reflejan el transporte a través de largas distancias, debido a la mayor volatilidad del tetraBDE 47 (Song et al., 2005).

Como se observa en la figura 20, en los sedimentos de PAR-UR existe una clara predominancia del TetraBDE 47 y en dos de las estaciones es el único congénere detectado. Aún donde el congénere pentaBDE 99 puede detectarse, la relación 47/99 oscila entre 1-4. La preponderancia del congénere 47 en PAR-UR refleja la ausencia de fuentes de PBDE cercanas a estas aéreas y un predominio de los aportes desde largas distancias.

En los sedimentos de RLPc, BZ y RIA la relación 47/99 y la variedad de congéneres detectados reflejan la proximidad de este sector al foco de descarga que representa el AMBA y los diferentes procesos de degradación que ocurren en cada sitio. La relación 47/99 en los sedimentos de RLPc (1-2) y BZ (0,9-1,5) es levemente superior a la esperada en una mezcla técnica (0,79-0,95) evidenciando la degradación del pentaBDE 99 lo cual es sustentado por la presencia del tetraBDE 49, subproducto también de la degradación del BDE 99. En los sedimentos de RIA la relación 47/99 desciende a 0,8-0,6 lo cual junto a la importante proporción de TriBDE 28 refleja la existencia de procesos de degradación que también están afectando al tetraBDE 47.

Adicionalmente, la presencia de hexaBDE 153 (9-18%) y 154 (6-7%) en los sedimentos de RIA y RLPc y la contribución del heptaBDE 183 en RLP (<1-4%) y (<1-14%) BZ indican el aporte de otras mezclas octa y decabromadas que resultan minoritarias o fuertemente degradadas (Covaci et al, 2005; Torkarz et al, 2008).

3.3.3. Sábalo

A fines comparativos la figura 21 presenta la contribución de los diferentes congéneres de PBDE en los sábalo y en las formulaciones comerciales penta y octabromadas (DE-71, Bromkal 70-5, DE-79, Bromkal 78 8DE).

La frecuencia de detección de los congéneres en orden decreciente fue: tetraBDE 47 (100%), pentaBDE 99 (99%), tetraBDE 100 (98%), triBDE 28 (95%), tetraBDE 49, tetraBDE 49 (93%), hexaBDE 153 (68%), hexaBDE 154 (60%), triBDE 15 (25%), pentaBDE 85 (15%), heptaBDE 183 (1 %).

El perfil de PBDE detectados en los sábalo refleja la acumulación selectiva de congéneres de acuerdo a su lipofilidad y tamaño molecular y los procesos de transformación metabólica de los congéneres. En los sábalo provenientes de UR se observa una clara predominancia de los congéneres TetraBDE 47 > PentaBDE 99 > PentaBDE 100 > TetraBDE 49. En donde el congénere 99 pudo ser detectado, la relación 47/99 es muy elevada (5-11) reflejando una señal fuertemente degradada. En PARN, a diferencia de lo observado en UR se observa una mayor contribución de TetraBDE 49 y una contribución de adicional los congéneres tetraBDE 66, ambos congéneres productos reconocidos de la degradación de pentaBDE 99. Esto último sugiere la exposición a una fuente distinta a la de UR, en donde posiblemente predominen los aportes atmosféricos.

En PARN, RLP y BZ los sábalo presentan un perfil de PBDE similar, donde predominan TetraBDE 47 > PentaBDE 99 > PentaBDE 100 > TetraBDE 49 > tetraBDE 66 \geq HexaBDE 154 > HexaBDE 153. En PARS y RLP se encuentra una contribución adicional de pentaBDE 85, mientras que en PARS y BZ se observa la contribución del HeptaBDE 183. La relación 47/99 en PARN, RLP y BZ (4-8) refleja un degradación de la señal original proveniente de las mezclas técnicas, sin embargo indican una menor alteración con respecto a la observada en sábalo de PARN. Adicionalmente la presencia de los congéneres HexaBDE 153, 154 y HeptaBDE183 resultan también indicadoras de la exposición a una fuente sin excesiva alteración.

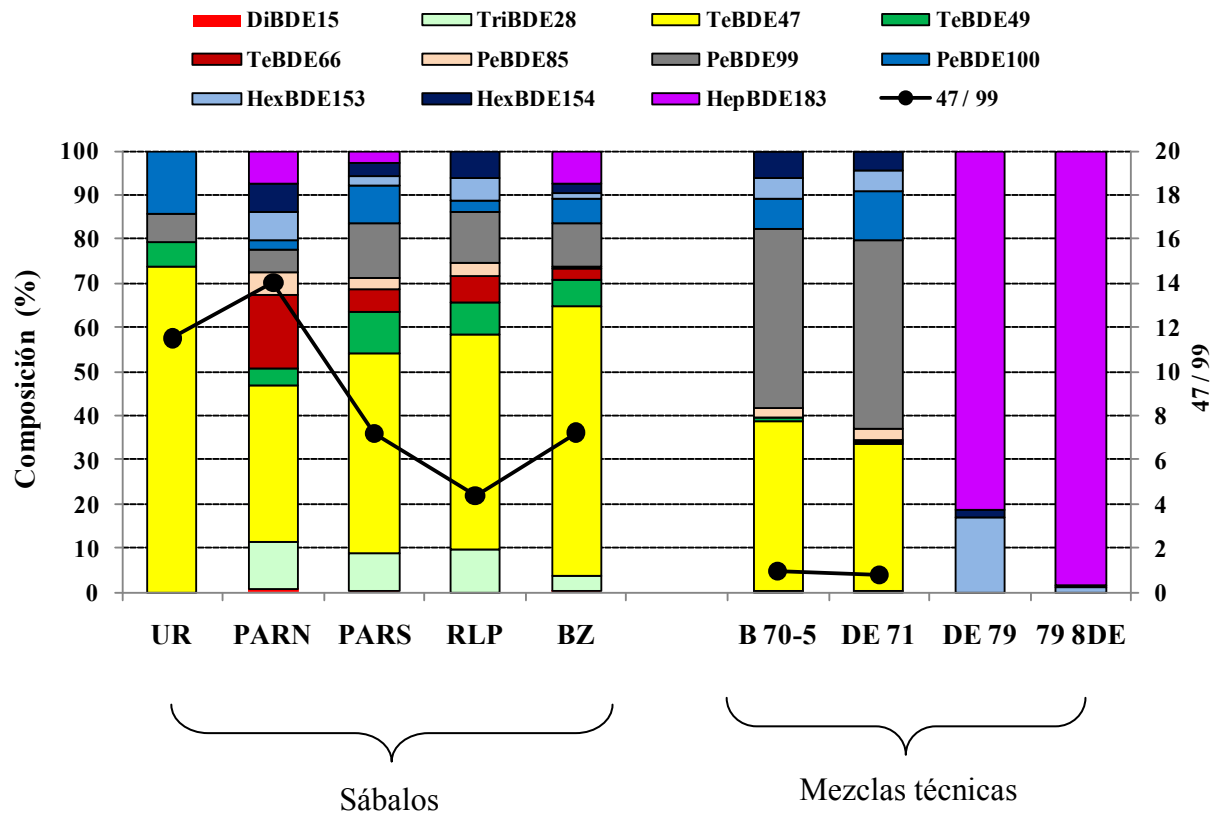


Figura 21. Composición de PBDE y relación tetraBDE47 / pentaBDE99 en sábalos y mezclas técnicas

3.4. Bioacumulación en sábalos

3.4.1. Bioacumulación de dlPCB

Con el objetivo de evaluar la dinámica de acumulación de los congéneres de dlPCB en los sábalos a partir del material en sedimentación se calcularon los factores de bioacumulación biota-sedimento en base lipídica-carbono orgánico (BSAF= $C_{i\text{sab}}/C_{i\text{mat sed}}$). Para este análisis se utilizaron las concentraciones promedio en sábalos y en el material en sedimentación colectados en muestreos simultáneos en el área de Berazategui.

Como se observa en la Figura 22 los BSAF medios oscilan entre 5-20, con valores que descienden en el siguiente orden: TetraCB 77 > PentaCB 105 > PentaCB 118 > PentaCB 123 > HexaCB 156 > PentaCB 126 > HexaCB 167 > HeptaCB 189 > HexaCB 169. Tal como ha sido observado en otras especies de peces (Burkhard et al, 2004), los BSAF de 0-o-PCB y 1-o-PCB resultan inferiores a los reportados para los el resto de los PCB por Colombo et al., 2007 (BSAF: 23 ± 15). Coincidente con lo encontrado en este estudio, Magnusson et al., 2006 y Metcalfe y Metcalfe, 1997 reportaron una menor bioacumulación de congéneres 0-o-PCB en organismos bénticos marinos y de los Grandes Lagos. Burkhard et al, 2004 adjudica la menor bioacumulación de los dlPCB a su menor biodisponibilidad debido a su fuerte afinidad por el carbono orgánico que resulta en una adsorción más intensa a la fase particulada.

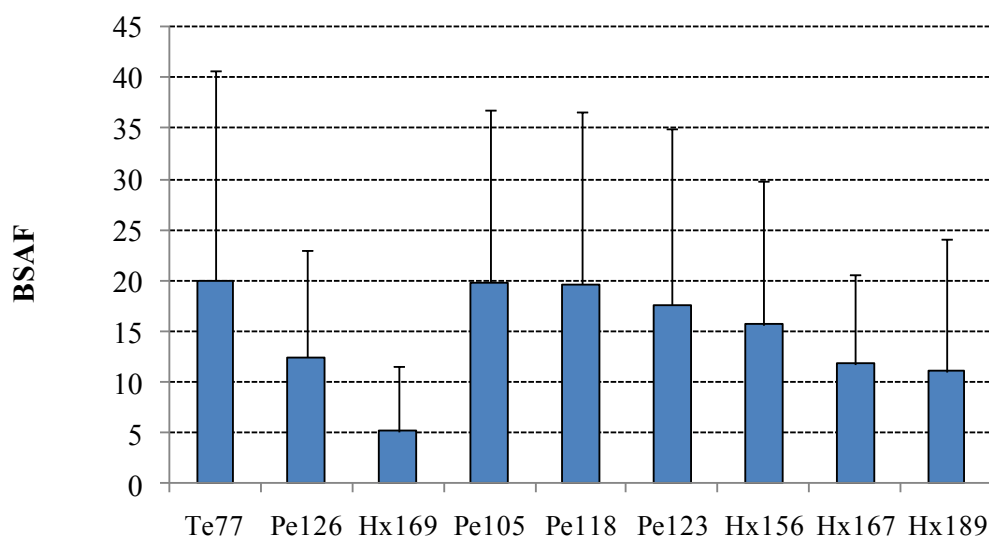


Figura 22. Factores de acumulación sábalos-material sedimentable (BSAF) de dlPCB.

La asimilación de sustancias en general es controlada por la difusión pasiva y/o por el transporte activo (Burreau et al., 1997). La difusión pasiva ocurre en función de las propiedades fisicoquímicas de la molécula, como tamaño molecular, conformación y lipofilicidad. El coeficiente de reparto octanol – agua (K_{ow}), representa un estimador de la lipofilicidad de los congéneres, por lo cual es previsible que los factores de bioacumulación presenten una buena correlación con este parámetro (Fisk et al., 1998; Dimitrov et al., 2002), sin embargo diferentes procesos biológicos que ocurren en los organismos y en el ambiente resultan en alteraciones del modelo previsto. Como se aprecia en la Figura 23 la relación entre los BSAF obtenidos en sábalos y Log k_{ow} presenta una tendencia de covariación negativa. Esta tendencia decreciente refleja el carácter superhidrofóbico de los dIPCB que presentan valores Log K_{ow} entre 6,4-7,1, cercano al rango donde maximiza la curva Log K_{ow} -BSAF de los PCBs (Log K_{ow} 6,9-7,7; Colombo et al., 2007), que luego decrece debido a los impedimentos estéricos en la absorción de los congéneres más pesados e hidrófobos.

Hawker y Connell, 1986 observaron una relación lineal positiva entre la acumulación y Log K_{ow} para compuestos moderadamente hidrofóbicos (Log K_{ow} 3-6), sin embargo la relación se vuelve decreciente en compuestos fuertemente hidrofóbicos (Log K_{ow} > 6). Una relación similar observaron para congéneres de PCB Zhou y Wong, 2000 en ensayos de laboratorio con peces expuestos a sedimentos contaminados. Estos autores reportaron una correlación positiva de los BSAF con Log K_{ow} < 6,5 -7, a partir del cual los factores de acumulación decrecen, generando una relación típica parabólica. La relación negativa de los compuestos superhidrofobicos es adjudicada a la dificultad que presentan las moléculas de mayor tamaño a penetrar las membranas, denominada impedimento estérico (Landrum y Fisher, 1998). Otro factor considerado es la disminución de la biodisponibilidad de los compuestos mas hidrofobicos debido a la fuerte unión a las partículas (> afinidad por el COT y adsorción), lo que reduce su movilización e ingreso al organismo (Opperhuizen y Stokkel, 1988).

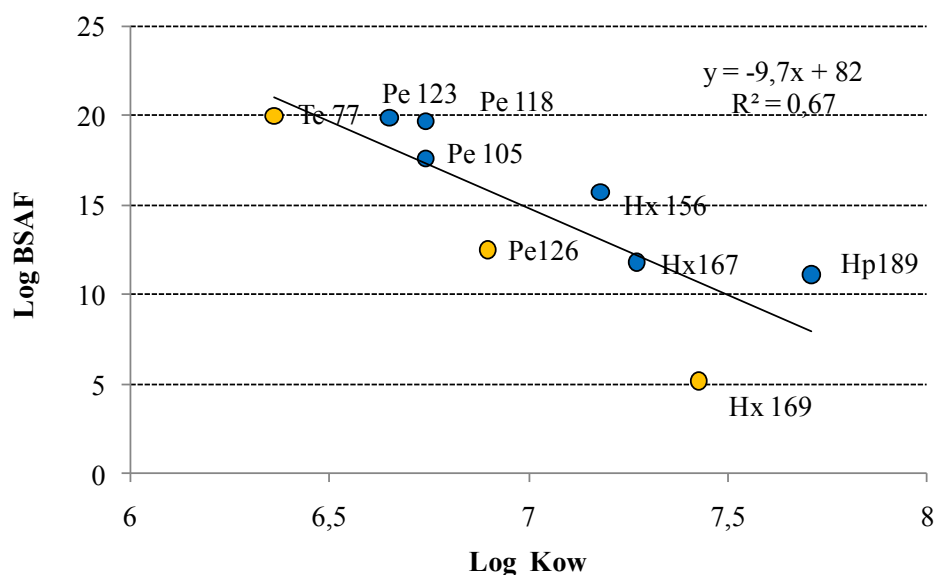


Figura 23. Relación entre factores de bioacumulación sábalos-material sedimentable (BSAF) y Log Kow de dlPCB (0-o-PCB en amarillo y 1-o-PCB en azul)

3.4.2. Bioacumulación de PBDE

En la figura 24 se presentan los BSAF calculados para los congéneres de PBDE detectados en sábalos y en el material en sedimentación. Debido a la no detección de los congéneres DiBDE 15 y PentaBDE 85 en el material sedimentable no se han calculado sus respectivos BSAF.

Como se observa en la Figura 24 los BSAF varían considerablemente entre congéneres, encontrándose en un rango de 0,7-13. El rango hallado en este trabajo es coincidente con el reportado por Xiang et al., 2007, quien estudió la biocumulación de PBDE en peces del estuario del río Pearl en China (BSFA: 0,04-17). Los BSAF para PBDE resultan significativamente inferiores a los observados para PCBs, tal como ha sido reportado en la literatura (Streets et al., 2006; Wu et al., 2008), reflejando una menor biodisponibilidad o más probablemente una depuración más eficiente.

En sábalos, los BSAF promedio descienden en el siguiente orden: TetrBDE 47> TetrBDE 49 > PentaBDE 100> TetrBDE 66> TriDE 28> HexaBDE 154> HexaBDE 153> PentaBDE 99> HeptaBE 183. La declinación de los BSAF en los congéneres Hexa y

HeptaBDE refleja en parte el impedimento estérico que tienen las moléculas de mayor tamaño para penetrar las membranas. Los BSAF muy variables de tetra y penta BDE reflejan la predominancia de otros factores, como la biodegradación, en el control de la bioacumulación de PBDE en los sábalos.

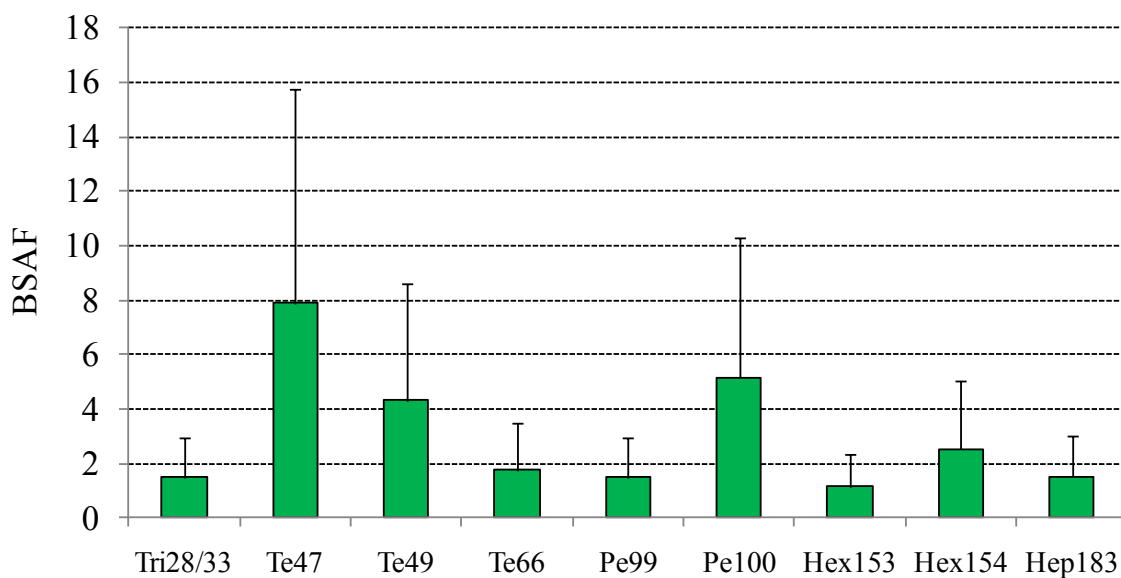


Figura 24. Factores de acumulación sábalos-material sedimentable (BSAF) de PBDEs.

Como se aprecia en la Figura 25, la relación BSAF-Log Kow también muestra una tendencia parabólica que maximiza en Log Kow cercanos a 7 ($R^2= 0,54$). Una relación parabólica de BSAF-Log Kow coincidente con la hallada en este trabajo fue reportada por Wu et al., 2008 para PBDE en peces del sur de China y por Bruyn et al., 2009 en bivalvos, y reflejan una dinámica general similar a la de PCB, es decir fase lineal de incremento hasta log Kow cercanos a 6-7 y decrecimiento subsiguiente debido a la limitación producida por los impedimentos estéricos.

Debido a la dinámica particular de los congéneres TetraBDE 47 y Penta BDE 99 la correlación BSAF –Log Kow mejora al excluirlos ($R^2= 0,74$) de la relación. Ambos congéneres participan en procesos de debromación en peces y en otros organismos. La transformación del PentaBDE 99 a TetraBDE 47 por *meta*-debromación en peces ha sido reportada por Isosaari et al, 2005b y Stapleton et al., 2004. Munsch et al., 2011 también halló que la debromación PentaBDE 99 produce TetraBDE 47 y TetraBDE 49 en peces. La evidencia de que estos procesos también ocurren en los sábalos es que los BSAF para pentaBDE 99 resultan inferiores ($p > 0,05$) que el hallado para el pentaBDE 100 que posee un Kow comparable. El mismo proceso incrementa las concentraciones de TetraBDE 47, resultando en BSAF más elevados que el observado para el TetraBDE 66 ($p > 0,05$) de similar Kow.

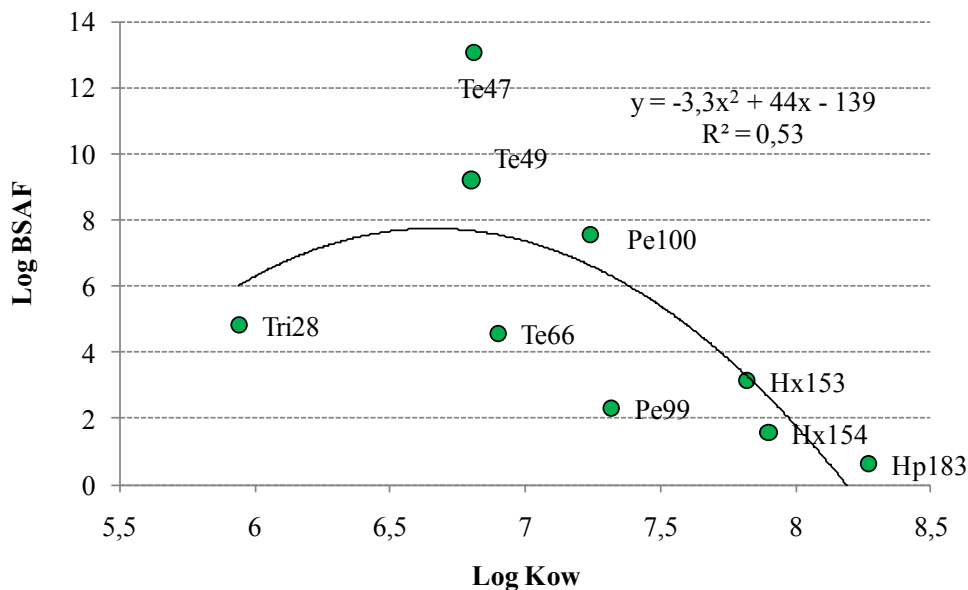


Figura 25. Relación entre factores de bioacumulación sábalos-material sedimentable (BSAF) y Log Kow de PBDE.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo permitieron caracterizar el aporte de dlPCB y PBDE hacia el Río de la Plata desde los vertidos directos como el emisario cloacal de Berazategui e indirecto a través de numerosos ríos y arroyos que desembocan al RLP y evaluar su impacto en sedimentos y sábalos mediante la comparación con aéreas de referencia. El despliegue de trampas de sedimento permitió caracterizar los flujos de dlPCB y PBDE hacia el RLP y el estudio detallado de la composición en material en sedimentación, sedimentos y sábalos permitió identificar las fuentes más significativas y reconocer procesos ambientales que modifican la señal original de estos contaminantes.

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo se enumeran a continuación:

- En el área de Berazategui del Río de la Plata, el importante flujo de partículas en sedimentación con un moderado contenido de dlPCB y PBDE resulta en un flujo vertical extremadamente elevado de ambos contaminantes, superando los flujos observados en ríos con importante impacto entrópico de otras áreas del mundo.
- Los sedimentos de fondo son el destino principal de las descargas de dlPCB y PBDEs y muestran un gradiente de más de dos órdenes de magnitud disminuyendo desde Riachuelo > Berazategui > Río de la Plata costa > ríos Paraná y Uruguay.
- En los sedimentos de Berazategui la toxicidad equivalente total relacionada con los dlPCBs (TEQ) oscilaron entre 45-75% del umbral de efecto para la vida acuática con respecto a las guías de calidad de sedimento canadienses, mientras que en Riachuelo las concentraciones resultaron un orden de magnitud superiores al umbral, alcanzando entre 3-40% del nivel de efecto probable. En el resto de las estaciones sobre los ríos Paraná, Uruguay y costa del Río de la Plata, las concentraciones resultaron 1-3 órdenes de magnitud inferiores al umbral de efecto.
- Los sábalos colectados en el área de Berazategui presentaron concentraciones dlPCB y PBDE en musculo más de 1-2 órdenes de magnitud superiores a las encontradas en sábalos del río Uruguay y Paraná, al norte de Corrientes. Los sábalos del río Paraná al sur de Corrientes, mostraron una gran variabilidad en las concentraciones, reflejando el

posible impacto de fuentes locales y principalmente la mezcla de stocks de sábalos migrantes desde el Río de la Plata.

- En cuanto al riesgo para la salud humana por el consumo de sábalos contaminados, solo los sábalos mayores de 2 kg del Río de la Plata y de las localidades al sur de Corrientes sobre el Paraná superan el límite máximo admisible de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ de PCB establecido por la Administración de Alimentos y Drogas de EEUU.
- La evaluación de la concentración TEQ resulta más restrictiva, ya que los sábalos mayores a 1 kg del Río de la Plata y Río Paraná al sur de Corrientes y los de 3-4 kg del Río Paraná al norte de Corrientes superan el límite máximo para consumo humano establecidos por de la Comunidad Europea ($3\text{-}6 \text{ pg g}^{-1} \text{ ph}$). Mientras que los sábalos del Río Uruguay presentaron concentraciones TEQ inferiores al umbral de intervención establecido por de la Comunidad Europea ($8\text{-}12 \text{ pg g}^{-1} \text{ ph}$) reflejando una escasa o nula contribución de sábalos migradores del Río de la Plata y la ausencia de fuentes locales significativas.
- La evaluación detallada de la composición de los dlPCB y PBDEs permitió identificar las fuentes más relevantes y los procesos de degradación de la señal con la distancia a las fuentes.
- En las partículas que sedimentan cerca del emisario cloacal de Berazategui y en los sedimentos del Río de la Plata la composición de dlPCB resultó similar a las mezclas técnicas Aroclor 1242:1254:1560 (Partículas: 1:2:1 o 0:2:1) y Aroclor 1254:1560 (sedimentos: 1:1 o 1:3)
- Las partículas en sedimentación muestran un patrón estacional que refleja mayor degradación en otoño-invierno con enriquecimiento de congéneres de dlPCB más clorados (6-7Cl) y pérdida de los congéneres más livianos (4-5Cl).
- En sedimentos de Paraná y Uruguay predominan los congéneres de dlPCB 105 y 118, que son mayoritarios en las formulaciones técnicas y que han demostrado ser más ubicuos debido a su movilidad atmosférica y persistencia.
- En sábalos, la composición de dlPCB se conserva en todos los sitios de muestreo y presentó un enriquecimiento en congéneres tetraCB 77 y pentaCB 123 con respecto al esperado por el aporte de formulaciones de Aroclor 1242:1254:1260, lo que sugiere el aporte de otras fuentes (procesos de combustión).

- En las partículas en sedimentación en cercanías al emisario cloacal de Berazategui y en los sedimentos del Río de la Plata el perfil de congéneres de PBDE muestra una señal similar a las mezclas pentabromadas que constituyen la principal fuente de PBDEs.
- En las partículas en sedimentación de Berazategui, la composición de PBDE mostró un claro patrón de mayor degradación en otoño-invierno, reflejado en la disminución del congénere pentaBDE 99, el enriquecimiento de tetraBDE 47 y las proporciones incrementadas de congéneres particulares (triBDE28, tetraBDE 49, tetraBDE 66) que no se encuentran o están en forma de trazas en las mezclas pentabromadas.
- En sedimentos la predominancia del tetraBDE 47, como producto de degradación del pentaBDE 99 resultó un buen indicador de una señal más degradada y de la distancia de los sitios a las fuentes emisoras.
- El perfil de congéneres de PBDE en sedimentos de Berazategui y Riachuelo muestra una señal similar a la composición de las mezclas pentabromadas. En contraste, los sedimentos de la costa del Río de la Plata y fundamentalmente los sedimentos de Paraná-Uruguay presentan una clara predominancia del tetraBDE 47, indicando una señal más degradada o modificada por los procesos de transporte diferencial de compuestos a larga distancia.
- En sábalos de Berazategui, Río de la Plata y Paraná al sur de Corrientes la composición de PBDE presenta un perfil similar a las mezclas pentabromadas, con enriquecimiento en tetraBDE 47 y triBDE 28 reflejando la transformación/degradación de la señal original.
- En los sábalos de los ríos Paraná al norte de Corrientes y Uruguay la transformación de la señal está intensificada como lo demuestra la marcada predominancia del tetraBDE 47 sobre el pentaBDE 99, reflejando la exposición a una fuente más degradada o debido a procesos de transformación internos en el mismo organismo.
- Como consecuencia de sus características moleculares, los diPCB presentaron una menor bioacumulación que la observada en el resto de los PCB. Los factores de acumulación sábalos-material sedimentable (BSAF) para diPCB en Berazategui resultaron alrededor del 50% inferiores a los reportados para los el resto de los PCB reflejando la menor biodisponibilidad de los diPCB que debido a su gran afinidad por

el carbono orgánico se encuentran fuertemente adsorbidos a las partículas lo que reduciría la eficiencia de absorción en los sábalos.

- Como resultado de la transformación de los congéneres, la bioacumulación de los congéneres tetrabromados en sábalos resultó incrementada con respecto a los penta y hexabromados. La transformación del PentaBDE 99 a TetraBDE 47 por *meta*-debromación se evidencia en el BSAF para pentaBDE 99 inferiores a los de congéneres de igual lipofilicidad y tamaño pero de mayor persistencia (pentaBDE 100). El mismo proceso incrementa las concentraciones de TetraBDE 47, resultando en BSAF más elevados que el observado para congéneres de similares características moleculares (TetraBDE 66).

El presente trabajo plantea varios interrogantes que pueden constituir temas de estudio para futuras investigaciones que se enumeran a continuación:

- Estudio de la deposición atmosférica como fuente dlPCB y PBDE hacia el Río de la Plata y las áreas de referencia.
- Caracterización detallada de los productos de transformación de PBDE en sedimentos, incluyendo congéneres no identificados en las mezclas comerciales.
- Evaluación de la biodisponibilidad de dlPCB en comparación al resto de PCB, utilizando el comportamiento cromatográfico como descriptor del proceso.
- Evaluación de la biomagnificación trófica de dlPCB y PBDE a lo largo de la cuenca.
- Estudio de la bioacumulación y biomagnificación de compuestos bromados naturales en organismos acuáticos de agua dulce.

BIBLIOGRAFIA

- AABA. (2009). Atlas ambiental de Buenos Aires. <http://www.atlasdebuenosaires.gov.ar>
- Abad, E., Martinez, K., Caixach, J., & Rivera, J. (2006). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and “dioxin-like” PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere*, 63(4), 570-80. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.026.
- Allan, J. D. 1995. Stream Ecology.: structure and function of running waters Escrito por J. Kluwer academic publisher
- Allan, J. D., and M. M. Casillo 2007. Stream ecology structure and function of running waters, 2nd edition. Chapman & Hall, London.
- Allchin, C. R., Law, R. J., & Morris, S. (1999). Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK, 105.
- Anderson, T., & Macrae, J. D. (2006). Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine. *Chemosphere*, 62, 1153-1160. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.06.034.
- Ashley, J.T.F., R. Horwitz, B. Ruppel, and J. Steinbacher. A comparison of accumulated PCB patterns in American eels and striped bass from the Hudson and Delaware River estuaries. *Marine Pollution Bulletin*. 46 (2003):1294-1308.
- Athanasidou M., Jensen, S., Klasson E Wehler. (1990), Preparative fractionation of a commercial PCB product, *Chemosphere*, Volume 23, Issues 8-10, Chlorinated dioxins and related compounds Part 1, 1991, Pages 957-970
- Ba, T., Zheng, M., Zhang, B., Liu, W., Xiao, K., & Zhang, L. (2009). Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China. *Chemosphere*, 75(9), 1173-8. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.052.
- Baker, J., Klosterhaus, S., Liebert, D., Stapleton, H. (2004) Brominated diphenyl ethers in the sediments, porewater, and biota of the Chesapeake Bay, U.S.A. *Organohalogen Compd.* 66:3805-3810
- Ballschmiter K. and Zell, M. (1980), Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 302, 20-31.

- Babut, M., Miege, C., Villeneuve, B., Abarnou, A., Duchemin, J., Marchand, P., et al. (2009). Correlations between dioxin-like and indicators PCBs : Potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution*, 157(12), 3451-3456. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.envpol.2009.06.016.
- Bay, S. M., Zeng, E. Y., Lorenson, T. D., Tran, K., & Alexander, C. (2003). Temporal and spatial distributions of contaminants in sediments of Santa Monica Bay , California. *Marine Environmental Research*, 56, 255-276. doi: 10.1016/S0141-1136(02)00334-3.
- Bay, Y. (2005). Congener-Specific Survey for Polychlorinated Biphenyls in Sediments of Industrialized Bays in Korea : Regional Characteristics and Pollution Sources. *Environmental Science & Technology*, 39(19), 7380-7388.
- Bhavsar, S. P., Reiner, E. J., Hayton, A., Fletcher, R., & MacPherson, K. (2008). Converting Toxic Equivalents (TEQ) of dioxins and dioxin-like compounds in fish from one Toxic Equivalency Factor (TEF) scheme to another. *Environment international*, 34(7), 915-21. doi: 10.1016/j.envint.2008.02.001.
- Birnbaum, L.S., and d.f. staskal. 2004. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives*. 112: 9–17.
- Boethling, Robert S., Mackay, Donald. 2000. Handbook of property estimation methods for environmental chemicals: environmental and health sciences. Lewis Publishers, 2000. Science. 481 pages
- Boelsterli, A. 2007. Mechanistic toxicology: the molecular basis of how chemicals disrupt biological targets. CRC press. 399 pages.
- Borghesi, N., Corsolini, S., Leonards, P., Brandsma, S., de Boer J. and Focardi, S. (2009). Polybrominated diphenyl ether contamination levels in fish from the Antarctic and the Mediterranean Sea. *Chemosphere* 77(5):693-8
- Borja, A and Collins, M. (2004). Oceanography and marine environment of the Basque Country, Volume 70. Elsevier oceanography series. ISBN. 044451581X, 9780444515810
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J., & Gallardo, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry*, 40(6), 1999-2013. doi: 10.1016/j.procbio.2004.08.006.
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J., & Gallardo, S. (2011). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Control*, 40(2005), 1999-2013. doi: 10.1016/j.procbio.2004.08.006.

- Bonetto, A. A., Dioni, W., Pignalberi, C. 1969. Limnological investigations on biotic communities in the middle Parana river valley. *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Verh.* 17:1035-1050.
- Braune, B. M., Outridge, P. M., Fisk, a T., Muir, D. C. G., Helm, P. a, Hobbs, K., et al. (2005). Persistent organic pollutants and mercury in marine biota of the Canadian Arctic: an overview of spatial and temporal trends. *The Science of the total environment*, 351-352, 4-56. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.10.034.
- Burkhard, L. P., Cook, P. M., & Lukasewycz, M. T. (2005). Comparison of Biota–Sediment Accumulation Factors across Ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 39(15), 5716-5721. doi: 10.1021/es050308w.
- Bzdusek, P. A., Lee, C. M., & Freedman, D. L. (2006). PCB Congeners and Dechlorination in Sediments of Lake Hartwell , South Carolina , Determined from Cores Collected in 1987 and 1998. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 109-119.
- Burreau S, Axelman J, Broman D, Jakobsson E. 1997. Dietaryuptake in pike (*Esox lucius*) of some polychlorinated biphenyls,polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenyl ethersadministered in natural diet. *Environ Toxicol Chem* 16:2508–2513.
- Castro-jiménez, J., Mariani, G., Eisenreich, S. J., Christoph, E. H., Hanke, G., Canuti, E., et al. (2008). Chemosphere Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD / F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system. *Methodology*, 73, 122-130. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.097.
- Carsolini, S., Ademollo, N., Romeo, T., Greco, S., & Focardi, S. (2005). Persistent organic pollutants in edible fish : a human and environmental health problem. *Microchemical Journal*, 79, 115 - 123. doi: 10.1016/j.microc.2004.10.006.
- CCME. (1995). Canadian Environmental Protection Act Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Polychlorinated Biphenyls.
- CCME , 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment .CCME EPC-98 E. Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.
- CCME , 2002. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs)

- CCME , 2003 Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. Decembre 2003.
- CEE, (2006). Comisión de comunidades europeas. Reglamento (CE) N°1881/2006.
- 21 CFR 930. Code of federal regulation, US government. Food a drugs. Pt 100-160. Revised. April, 2009.
- Choi, M., Ho, S, So.,, Cai, Z., Lau, A., & Wong, M. H. (2008). PCDD / F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their regional transport in the Pearl River Delta region, *71*, 211-218. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.060.
- Clarke, B., Porter, N., Symons, R., Blackbeard, J., Ades, P., & Marriott, P. (2008). Dioxin-like compounds in Australian sewage sludge--review and national survey. *Chemosphere*, 72(8), 1215-28. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.076.
- Colombo, J.C; Speranza, E.; Barreda, A.; Cappelletti, N. , Migota, C(2004) Detritivoria y migraciones del Sábalo como ruta crítica de acumulación y transporte de contaminantes orgánicos en la cuenca Parano-Platense.. 4ta Reunion Binacional de Ecologia, Mendoza, 29 de Octubre - 5 de Noviembre de 2004.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Barreda, A., Migoya, M.C., Skorupka, C. 2005a. Vertical fluxes and accumulation of PCBs in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Chemosphere* 61: 1345-1357.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Laschi, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C.N. 2005b. Sources, vertical fluxes and accumulation of aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 39: 8227-8234.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Speranza, E., 2007b. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río de la Plata Estuary: 1- Aliphatic hydrocarbons. *Chemosphere* 68: 2128-2135.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Speranza, E. 2007b. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río de la Plata Estuary: 2- Polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 69: 1253-1260.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Speranza, E., Migoya, M.C., Laschi, M.J., Skorupka, N. 2007c. Vertical fluxes and organic composition of settling material from the sewage impacted Buenos Aires coastal area, Argentina. *Org. Geochem.* 38: 1941-1952.

- Connel, D. 1997. Basic concepts of environmental chemistry. CRC/Taylor and Francis Edition. 506p.
- Cook, P.M. and L.P. Burkhard. 1998. Development of bioaccumulation factors for the Great Lakes. Proceedings of the National Sediment Bioaccumulation Conference, Bethesda, MD, Sept. 11-13, 1996. EPA 823-R-98-002. U.S. EPA Office of Water, pp. 3-19 to 3-27.
- Cornelissen, G.; Elmquist, M.; Groth, I.; Gustafsson, Ö. (2004). Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption 2004 Environ. Sci. Technol. 38 (3574-3580)
- Cornelissen, G., Pettersen, A., Nesse, E., Eek, E., Helland, A., & Breedveld, G. D. (2008). The contribution of urban runoff to organic contaminant levels in harbour sediments near two Norwegian cities. *Marine pollution bulletin*, 56(3), 565-73. doi: 10.1016/j.marpolbul.2007.12.009.
- Covaci, A., Gheorghe, A., Voorspoels, S., & Maervoet, J. (2005). Polybrominated diphenyl ethers , polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International*, 31, 367 - 375. doi: 10.1016/j.envint.2004.08.009.
- De Boer, J., 1989. Organochlorine compounds and bromodiphenyl- ethers in livers of Atlantic cod (*Gadus morhua*) from the North Sea, 1977–1987. *Chemosphere* 18, 2131–2140
- De Boer, J. D., Wester, P. G., Horst, A. V. D., & Leonards, P. E. G. (2003). Polybrominated diphenyl ethers in influents , suspended particulate matter , sediments , sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution*, 122, 63-74.
- deBruyn, A., & Gobas, F. A. P. C. (2004). Modelling the diagenetic fate of persistent organic pollutants in organically enriched sediments. *Ecological Modelling*, 179, 405-416. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2004.05.009.
- Dimitrow S., Mekenyan O., Walker J. 2002. Non linear bioconcentration using partition coefficients for narcotic chemicals SarQSAR. *Environ. Res.* 12: 177-184.
- Dyke, P. H., Foan, C., & Fiedler, H. (2003). PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Risk Analysis*, 50, 469-480.
- Eisenreich, S. J.; Strachan, W. M. J.(1992) Estimating Atmospheric Deposition of Toxic Substances to the Great LakesAn Update; Proceedings from workshop sponsored by the Great LakesProtection Fund and Environment Canada.

- Eganhouse, R.P., Olaguer, D.P., Gould, B.R., Phinney, C.S. (1988). Use of molecular markers for the detection of municipal sewage sludge at sea. *Marine Environ. Res.* 25:1-22.
- Eganhouse, R. P. 1986. Long-chain alkylbenzenes: their analytical chemistry, environmental occurrence and fate. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 26:241-63.
- Eganhouse, R. P., & Sherblom, P. M. (2001). Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow : impact on Boston Harbor. *Marine Environmental Research*, 51.
- El-kady, A. A., Abdel-wahhab, M. A., Henkelmann, B., Belal, M. H., Morsi, M. K. S., Galal, S. M., et al. (2007). Polychlorinated biphenyl , polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran residues in sediments and fish of the River Nile in the Cairo region. *Chemosphere*, 68, 1660-1668. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.066.
- Eljarrat, E., Caixach, J., & Rivera, J. (1999). Decline in PCDD and PCDF Levels in Sewage Sludges from Catalonia (Spain). *Environmental Science & Technology*, 33(15), 2493-2498. doi: 10.1021/es9810888.
- Eljarrat, E., Caixach, J., & Rivera, J. (2003). A comparison of TEQ contributions from PCDDs , PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia , Spain. *Science*, 51, 595-601. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00785-3.
- Eljarrat, E., Cal, A., Raldua, D., Duran, C., & Barcelo, D. (2004). Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from the Cinca River , a Tributary of the Ebro River (Spain). *Environmental Science & Technology*, 38(9), 2603-2608.
- Eriksson P, Jakobsson E, Fredriksson A.(2001). Brominated flame retardants: a novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environ Health Perspect* 109:903–908.
- Eriksson P, Viberg H, Jakobsson E, Orn U, Fredriksson A.(200). A brominated flame retardant, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether: uptake, retention, and induction of neurobehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development. *Toxicol Sci* 67:98–103
- Fagervold, S. K., Watts, J. E. M., May, H. D., Sowers, K. R., & Carolina, S. (2005). Sequential Reductive Dechlorination of meta-Chlorinated Polychlorinated Biphenyl Congeners in Sediment Microcosms by Two Different Chloroflexi Phylotypes. *Society*, 71(12), 8085-8090. doi: 10.1128/AEM.71.12.8085.

- Fagervold, S. K., May, H. D., Sowers, K. R., & Carolina, S. (2007). Microbial Reductive Dechlorination of Aroclor 1260 in Baltimore Harbor Sediment Microcosms Is Catalyzed by Three Phylotypes within the Phylum Chloroflexi. *Society*, 73(9), 3009-3018. doi: 10.1128/AEM.02958-06.
- Fiedler and Lau, 1998. H. Fiedler and C. Lau, Environmental fate of chlorinated organics. In: G. Schüürmann and B. Markert, Editors, *Ecotoxicology*
- Fielman, K., Woodin, S., Walla, M., & Lincoln, D. (1999). Widespread occurrence of natural halogenated organics among temperate marine infauna. *Marine Ecology Progress Series*, 181, 1-12. doi: 10.3354/meps181001.
- Fisk, A., Nostrom, R., Cymbalisky, C., Muir, D. 1998. Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organochlorine: bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient. *Environ Toxicol Chem.* 17: 951-961.
- Flecker, A. (1996). Ecosystem engineering by a dominant detritivore in diverse tropical stream. *Ecology*, 1845-1854.
- Folk, R. J. (1969). *Petrology of Sedimentary Rocks* Hemphill Pub. Co. Austin Texas, USA. 182 pp
- Freplata (2003). Información General: Cuenca del Plata y Región del Salado. Caracterización Hidrológica de la Cuenca del Plata Sistema de Alerta Hidrológico de la Cuenca del Plata Instituto Nacional del Agua (INA) por Dra. Dora Goniadzki & Ing. Álvaro Soldano
- Gardinali, R., Wade, T., Chambers, L., & Brooks, J. (1996). a complete method for the quantitative analysis of planar, mono, and diortho pcb ' and furans in environmental *Chemosphere*, 32(1), 1-11.
- Gribble, G. W. (2003). The diversity of naturally produced organohalogenes. *Chemosphere*, 52(2), 289-97. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00207-8.
- Girola, M. F. (2006). Procesos de transformación urbana en la Región Metropolitana de Buenos Aires : una mirada sobre el, (1414), 361-374.
- Gobas, F.A.P.C. and H.A. Morrison. 2000. Chapter 9. Bioconcentration and Biomagnification in the Aquatic Environment. In *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences*. Edited by R.S. Boethling and D. Mackay. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, FL.

- Gobas FAPC, Maclean LG. 2003. Sediment-Water Distribution of Organic Contaminants in Aquatic Ecosystems: The Role of Organic Carbon Mineralization. *Environmental Science and Technology* 37: 735-741.
- Greenfield, B. K., Davis, J. A., Fairey, R., Roberts, C., Crane, D., & Ichikawa, G. (2005). Seasonal, interannual, and long-term variation in sport fish contamination, San Francisco Bay. *Water Pollution Control*, 336, 25 - 43. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.05.023.
- Guan, Y.-feng, Sojinu, O. S. S., Li, S.-meng, & Zeng, E. Y. (2009). Fate of polybrominated diphenyl ethers in the environment of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution*, 157(7), 2166-2172. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.envpol.2009.02.006.
- Gustafsson, O., Gschwend, P.M., 1997. Soot as a strong partition medium for polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. In: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, pp. 365–381
- Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Kukulska, Z., Andersson, M., Largeau, C., Rouzaud, J.N., Reddy, C.M., Eglinton, T.I., 2001. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochem. Cycles* 15, 881–890.
- Hale, R. C., Alae, M., Manchester-neesvig, J. B., Stapleton, H. M., & Ikonou, M. G. (2003). Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment. *Science*, 29, 771 - 779. doi: 10.1016/S0160-4120(03)00113-2.
- Hale, R. C., Guardia, M. J. L. A., Harvey, E. P., Mainor, T. M., Duff, W. H., & Gaylor, M. O. (2001). Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Virginia Freshwater Fishes (USA). *Environmental Science & Technology*, (804), 4585-4591.
- Halsall, Crispin J. and Sweetman, Andrew and Barrie, L. A. and Jones, Kevin C. (2001) Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment*, 35 (2). pp. 255-267. ISSN 1352-2310
- Hamm, S. (2004). Polybrominated Diphenyl Ethers in Sewage Sludge and Effluents of Sewage Plants from a Central Region of Germany, 66, 1659-1664.
- Harner, T., Mackay, D. and Jones, K. 1995. Model of the Long-Term Exchange of PCBs between Soil and the Atmosphere in the Southern U.K. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1200-1209

- Harrad, S. 2001. Persistent organic pollutants: environmental behaviour and pathways of human exposure. Springer. 272 p.
- Harrison, E. Z., Rayne, S., Hysell, M., & Hay, A. (2006). Organic chemicals in sewage sludges. *Waste Management*, 36(7), 481 - 497. doi: 10.1016/j.wasman.2006.04.002.
- Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Octanol–water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 22 (4), 382–387.
- Hayward, D., Wong, J., Krynitsky, A.J., (2007). Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in commercially wild caught and farm-raised fish fillets in the United States. *Environ. Res.* 103, 46–54.
- He, J., & Robrock, K. R. (2006). Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4429-4434.
- Hellou, J., Mackay, D. And Banoub, J. (1999). Leveles, persistence and bioavailability of organic contaminants present in marine harbor sediments impacted by raw sewage. *Chemosphere*, 38(2), 457-473.
- Helm, P. A., Gewurtz, S. B., Whittle, D. M., Marvin, C. H., Fisk, A. T., & Tomy, G. T. (2008). Occurrence and Biomagnification of Polychlorinated Naphthalenes and Non- and Mono-ortho PCBs in Lake Ontario Sediment and Biota Occurrence and Biomagnification of Polychlorinated Naphthalenes and Non- and Mono-ortho PCBs in Lake Ontario Sediment and Biota. *Environmental Science & Technology*. doi: 10.1021/es071819g.
- Ho, C. H., & Liu, S. M. (2010). Chemosphere Effect of coplanar PCB concentration on dechlorinating microbial communities and dechlorination in estuarine sediments. *ChemosphereE*, 1-8. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.012.
- Hope, B., Scatolini, S., Titust, E., & Cotter, J. (1997). Distribution Patterns of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Water , Sediment and Biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean). *Waste Management*, 34(7), 548-563.
- Hooper, K. and McDonald, T. A. (2000) Commentary - The PBDEs: An emerging environmental challenge and another reason for breast-milk monitoring programs. *Environmental Health Perspectives*, 108, pp387-392
- Hu, G.-cheng, Dai, J.-yin, Xu, Z.-cheng, Luo, X.-jun, Cao, H., Wang, J.-she, et al. (2010). Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater

- food chain of Baiyangdian Lake , North China. *Environment International*, 36, 309-315. doi: 10.1016/j.envint.2010.01.002.
- Hütteroth, A., Putschew, A., & Jekel, M. (2007). Natural production of organic bromine compounds in Berlin Lakes. *Environmental science & technology*, 41(10), 3607-12. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17547185>.
- Ikenaka, Y., Eun, H., Watanabe, E., Kumon, F., & Miyabara, Y. (2005.). Estimation of sources and inflow of Dioxins and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the sediment core of Lake. *Environmental pollution Vol:138 No.:3 Page:529-537*.
- Ikonomou, M. G., Rayne, S., Fischer, M., Fernandez, M. P., & Cretney, W. (2002). Occurrence and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from coastal British Columbia , Canada. *Sierra*, 46, 649-663.
- Ishaq, R., N, C., Zeb, Y., Broman, D., & J, U. (2003). PCBs , PCNs , PCDD / Fs , PAHs and Cl-PAHs in air and water particulate samples — patterns and variations. *Carbon*, 50, 1131-1150.
- Isosaari, P., Lundebye, A., Ritchie, G., Lie, Ø., & Kiviranta, H. (2005b). Dietary accumulation efficiencies and biotransformation of polybrominated diphenyl ethers in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*), 22(September), 829-837. doi: 10.1080/02652030500195205.
- Isosaari, P., Hallikainen, A., Kiviranta, H., & Vuorinen, P. J. (2005a). naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers in the edible fish caught from the Baltic Sea and lakes in Finland. *Environmental Pollution*. doi: 10.1016/j.envpol.2005.08.055.
- Iwata, H., S. Tanabe, H. Sakai, and R. Tasukawa. (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science and Technology*, 27: 1080-1098.
- Jackson, L.J Carpenter, S.R, Manchester-Neesvig, J. and Stow C.A. (2001) PCB Congeners in Lake Michigan Coho (*Oncorhynchus kisutch*) and Chinook (*Oncorhynchus tshawytscha*) Salmon .*Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (5), pp 856–862
- Jones K.C., de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100 (1999) 209-221
- Jonker M.T.O. and Koelmans A.A. (2002) Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment mechanistic considerations, *Environ. Sci. Technol.*, 36(17), 3725-3734.

- Ju, J.-hyung, Lee, I.-seok, Sim, W.-jin, Eun, H., & Oh, J.-eun. (2009). Chemosphere Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea. *Chemosphere*, 74(3), 441-447. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.059.
- Kannan, K., Kajiwara, N., Watanabe, M., Nakata, H., Thomas, N. J., Stephenson, M., Jessup, D. A. and Tanabe, S. (2004), Profiles of polychlorinated biphenyl congeners, organochlorine pesticides, and butyltins in southern sea otters and their prey. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23: 49–56. doi: 10.1897/03-53
- Kay, D. P., Blankenship, A. L., Coady, K. K., Neigh, A. M., Zwiernik, M. J., Millsap, S. D., et al. (2005). Differential accumulation of polychlorinated biphenyl congeners in the aquatic food web at the Kalamazoo River Superfund site, Michigan. *Environmental science & technology*, 39(16), 5964-74.
- Kierkegaard, A. (2007). *PBDEs in the Environment. Thesis. Stockolm University.*
- Kim, K.-soo, Chun, S., Kim, K.-ho, Joon, W., Hee, S., Hee, K., et al. (2009). Chemosphere Survey on organochlorine pesticides , PCDD / Fs , dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han river , Korea. *Chemosphere*, 2, 1-8. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.075.
- Kueh, C. S. W., & Lam, J. Y. C. (2008). Monitoring of toxic substances in the Hong Kong marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 57, 744-757. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.01.044.
- Lacorte, S, M Guillamon, E Martinez, P Viana, and D Barcelo. "Occurrence and Specific Congener Profile of 40 Polybrominated Diphenyl Ethers in River and Coastal Sediments from Portugal." *Environmental Science & Technology* 37, no. 5 (2003): 892-898.
- Larson, Richard A.. Weber, Eric J . 1994 "Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry"CRC-Press; 1st edition (March 19, 1994) .448 pages
- Lazar, R., Edwards, R., Metcalfe, C., Metcalfe, T., Gobas, F. And Haffner, G. (1992). A simple, novel method for the quantitative analysis of coplanar (non-ortho substituted) polychlorinated biphenyls in environmental samples. *Chemosphere*, 25(4), 493-504.
- Lee, H. (1992). National Sediment Bioaccumulation Conference. *Methods for assessing sediment bioaccumulation in marine/ estuarine benthic organism* (pp. 11-23).

- Lee, L. K., & He, J. (2010). Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Anaerobic Bacteria from Soils and Sediments. *Society*, 76(3), 794-802. doi: 10.1128/AEM.01872-09.
- Lewis, M. A., Scott, G. I., Bearden, D. W., Quarles, R. L., Moore, J., Strozier, E. D., et al. (2002). Fish tissue quality in near-coastal areas of the Gulf of Mexico receiving point source discharges. *Cities*, 249-261.
- Li, G., Bing, Z., Ke, X., Qinghua, Z., & Minghui, Z. (2009). Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 468-473. The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62293-7.
- Liu, H. (2007). Occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls pollution in sediments from the Haihe River and Dagu Drainage River in Tianjin City, China. *Chemosphere*, 68, 1772-1778. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.061.
- Liu, G., Zheng, M., Ba, T., Liu, W., & Guo, L. (2009). A preliminary investigation on emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from coke plants in China. *Chemosphere*, 75(5), 692-5. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.006.
- Lohmann, R.; Bollinger, K.; Cantwell, M.; Feichter, J.; Fischer-Bruns, I.; Zabel, M. Fluxes of soot black carbon to south Atlantic sediments. *Global Biogeochem Cycl*, 2009, 23, GB1015, doi:10.1029/2008GB003253
- Masmoudi W, Mohamed S Romdhane, Souhaila Kheriji, M'hamed El Cafsi, Polychlorinated biphenyl residues in the golden grey mullet (*Liza aurata*) from Tunis Bay, Mediterranean sea (Tunisia), 2007. *Food Chemistry*, Volume 105, Issue 1, , Pages 72-76, ISSN 0308-8146, DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.03.037.
- MacDonald R. W., Barrie L. A., Bidleman T. F., Diamond M. L., Gregor D. J., Semkin R. G., Strachan W. M. J., Li Y. F., Wania F., Alae M., Alexeeva L. B., Backus S. M., Bailey R., Bowers J. M., Gobeil C., Halsall C. J., Harner T., Hoff J. T., Jantunen L. M. M., Lockhart W. L., Mackay D., Muir D. C. G., Pudykiewicz J., Reimer K. J., Smith J. N., macdonaldrob@dfo m., gc, ca, and et al. (2000) Contaminants in the Canadian Arctic: 5

- years of progress in understanding sources, occurrence and pathways [Review]. *Science of the Total Environment* 254(2-3), 93-23
- Mackay, D., Sang, S., Vlahos, P., Diamond, M., Gobas, F. and Dolan, D. 1994. A Rate Constant Model of Chemical Dynamics in a Lake Ecosystem: PCBs in Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.* 20: 625-642
- Mackay, D., Shiu, W.Y., and Ma, K.C. 1997. "Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals",. Lewis Publishers/CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida 3343
- Mackay, D., & Fraser, A. (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals : mechanisms and models. *Environmental Pollution*, 110, 375-391.
- Magnusson, K. (2006). Bioaccumulation of PCB congeners in marine benthic infauna. *Marine Environmental Research*, 61, 379-395. doi: 10.1016/j.marenvres.2005.11.004.
- Mai, B., Chen, S., Luo, X., Chen, L., Yang, Q., Peng, P., et al. (2005.). Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in sediments of the Pearl Riv. *Environmental science & technology*.
- Malpartida, A. R. (2001). Aspectos historicos del servicio de cloacas maximas. Introduccion y antecedentes de investigaciones en torno a la contaminacion del Rio de La Plata en la franja costera Sur. Informe Técnico, Municipalidad de Berazategui, 44 paginas.
- Marvin, C., Alae, M., Painter, S., Charlton, M., Kauss, P., Kolic, T., et al. (2002). Persistent organic pollutants in Detroit River suspended sediments : polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans , dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 49, 111-120.
- Marvin, C., Williams, D., Kuntz, K., Klawunn, P., Backus, S., Kolic, T., et al. (2007). Temporal trends in polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans , dioxin-like PCBs , and polybrominated diphenyl ethers in Niagara river suspended sediments. *Chemosphere*, 67, 1808-1815. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.147.
- Mclachlan, M. S., Sewart, A. P., Bacon, J. R., & Jones, K. C. (1996). Persistence of PCDD / Fs in a Sludge-Amended Soil Persistence of PCDD / Fs in a Sludge-Amended Soil. *Environmental Science & Technology*, 30(8), 2567-2571. doi: 10.1021/es950932g.

- Meerts IA, van Zanden JJ, Luijks EA, van Leeuwen-Bol I, Marsh G, Jakobsson E, (2000). Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro. *Toxicol Sci* 56:95–104
- Metcalf, T. L., & Metcalfe, C. D. (1997). The trophodynamics of PCBs , including mono- and non-ortho congeners , in the food web of North-Central Lake Ontario. *Environment*, 201, 245-272.
- Micheletti, C. Critto, A. Marcomini A. (2007). Assessment of ecological risk from bioaccumulation of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in a coastal lagoon. *Environment International* 33 (1): 45-55
- Moermond, C.T.A., Zwolsman, J.J.G. and Koelmans, A.A. 2005. Black carbon and ecological factors affect in situ BSAFs for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environmental Science and Technology*, 39 (9): 3107-3109.
- Moon, H.-bang, Yoon, S.-pil, Jung, R.-hong, & Choi, M. (2008). Chemosphere Wastewater treatment plants (WWTPs) as a source of sediment contamination by toxic organic pollutants and fecal sterols in a semi-enclosed bay in Korea. *Chemosphere*, 73, 880-889. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.038.
- Muir, D. C. G., & Howard, P. H. (2006). Are There Other Persistent Organic Pollutants ? Are There Other Persistent Organic Pollutants ? A Challenge for Environmental Chemists †. *Environmental Science & Technology*. doi: 10.1021/es061677a.
- Munsch, C., Héas-moisan, K., Tixier, C., Olivier, N., Gastineau, O., Bayon, N. L., et al. (2011). Dietary exposure of juvenile common sole (*Solea solea* L .) to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Part 1 . Bioaccumulation and elimination kinetics of individual congeners and their debrominated metabolites. *Environmental Pollution*, 159(1), 229-237. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.envpol.2010.09.001.
- Murk AJ, Legler J, Denison MS, Giesy JP, Van de Guchte C, Brouwer A. Chemical-activated luciferase gene expression (CALUX): a novel in vitro bioassay for Ah receptor active compounds in sediments and pore water. *Fundam Appl Toxicol* 33:149–160 (1996).
- Murk, A.J., P.E.G. Leonards, A.S. Bulder, et al. (1997). The Calux (chemical activated luciferase expression) assay adapted and validated for measuring TCDD equivalents in blood plasma. *Environm. Toxicol. & Chem.* 16 (8), 1583-9

- Niimi, A. J. (1996). Evaluation of PCBs and PCDD / Fs retention by aquatic organisms. *The Science of the total environment*, 9697(96).
- Ogura, I., Masunaga, S., & Nakanishi, J. (2001). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins , polychlorinated dibenzofurans , and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region , Japan. *Science And Technology*, 44.
- Oldani, N. O. 1990. Variaciones de la abundancia de peces del valle del rio Parana (Argentina). *Rev. Hydrobiol. Trop.* 23:67-76
- Orazio, C. 2005. Case Study III: Industrial Chemicals Brominated Flame Retardants Carl4200 New Haven Road, Columbia, Missouri 65201 USA. Renewable Natural Resources Foundation Congress on Assessing and Mitigating. U.S. Department of the Interior U.S.
- Öberg, K., Warman, K., Öberg, T.(2002). Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 48, 805-809. Doi: 10.1016/S0045-6535(02)00113-3
- Palm, A., Cousins, I. T., Mackay, D., Tysklind, M., & Metcalfe, C. (2002). Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern : a case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Pollution*, 117, 195-213.
- Pan, J., & Yang, Y.-liang. (2007). PCBs , PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge. *Chemosphere*, 66, 1971-1982. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.070.
- Pan, J., Yang, Y., Geng, C., Yeung, L. W. Y., Cao, X., & Dai, T. (2010). Polychlorinated biphenyls , polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and lacustrine sediments from the Shandong Peninsula , China. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 274-279. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.024.
- Piazza, R., Ruiz-fernández, A. C., Frignani, M., Vecchiato, M., Giorgio, L., Gambaro, A., et al. (2009). Chemosphere Historical PCB fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios lake. *Chemosphere*, 75(9), 1252-1258. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.068.
- Peters AK, van Londen K, Bergman Å, Bohonowych J, Denison MS, van den Berg M, Sanderson JT. (2004). Effects of polybrominated diphenyl ethers on basal TCDD-induced ethoxyresorufin activity and cytochrome P450-1A1 expression in MCF-7, HepG2, and H4IIE cells. *Toxicological Sciences* 82:488-496.

- Pruell, R. J., Taplin, B. K., & McGovern, D. G. (2000). Organic contaminant distributions in sediments, polychaetes (*Nereis virens*) and American lobster (*Homarus americanus*) from a laboratory food chain experiment. *Marine Environmental Research*, 49.
- Qiao, M. I. N., Chen, Y., Ma, M. E. I., Wang, C., & Wang, Z. (2006). Identification of Ah Receptor Agonists in Sediment of Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environmental Science & Technology*, 40(5), 1415-1419.
- Quensen III, J., M Mousa, S Boyd, T Sanderson, K Froese, and J Giesy. "Reduction of aryl hydrocarbon receptor mediated activity of polychlorinated biphenyl mixtures due to anaerobic microbial dechlorination." *Environmental Toxicology & Chemistry* 17, no. 5 (1998): 806-813.
- Rahman F, Langford KH, Scrimshaw MD, Lester JN. (2001). Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Sci Total Environ* 275:1-17
- Ren, M., Chen, D., Chen, P., & Li, X. (2009). Patterns and sources of PCDD / Fs and dioxin-like PCBs in surface sediments from the East River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 473-478. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.072.
- Robrock, K. R., & Korytár, P. (2008). Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science & Technology*, 42(8), 2845-2852.
- Ronco, A., Peluso, L., Jurado, M., Rossini, G. B., & Salibian, A. (2008). SCREENING OF SEDIMENT POLLUTION IN TRIBUTARIES FROM THE. *Latin American Journal of sedimentology and basin analysis*, 15(1), 67-75.
- Rushneck, D. R., Beliveau, A., Fowler, B., Hamilton, C., Hoover, D., Kaye, K., et al. (2004). Concentrations of dioxin-like PCB congeners in unweathered Aroclors by HRGC / HRMS using EPA Method 1668A q. *Chemosphere*, 54, 79-87. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00664-7.
- Sage, M. L.; Sage, G. W. Vapor Pressure. In *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental Health Sciences*, D. Mackay and R. S. Boethling, eds., CRC Press, 2000, 53-65.
- Safe S. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic considerations which

- support the development of toxic equivalency factors (TEFs) (1990). *Crit Rev Toxicol.*;21(1):51–88
- Sakurai, T., Suzuki, N., & Morita, M. (2002). Examination of dioxin fluxes recorded in dated aquatic-sediment cores in the Kanto region of Japan using multivariate data analysis. *Chemosphere*, 46(9-10), 1359-65.
- Samara, F., Tsai, C. W., & Aga, D. S. (2006). Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. *Environmental Pollution*, 139, 489-497. doi: 10.1016/j.envpol.2005.06.001.
- Sanders, G., Hamilton-taylor, J., & Jones, K. C. (1996). PCB and PAH Dynamics in a Small Rural Lake. *Environmental Science & Technology*, 30(10), 2958-2966.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Bruhn, R., J.C. Duinker. (1998). Chlorobiphenyls (PCB) and PAH in water masses of the northern North Atlantic. *Mar. Chem.* 61, 101–114
- Sewart, A., Harrad, M., McLachlan, M., McGrath, S., & Jones, K. (1995). PCDD/Fs and non-o-PCBs in digested UK sewage sludges. *Chemosphere*, 30(1), 51-67.
- SAYDS. Secretaria de Ambiente Y Desarrollo Sustentable De la Nacion. (2008). *Linea de base y diagnostico ambiental cuenca Matanza y Riachuelo*.
- Shatalov, S. Dutchak, M.Fedyunin, E.Mantseva, B.Strukov, M.Varygina, N.Vulykh, W.Aas, S.Mano. Persistent Organic Pollutants in the Environment. EMEP Status Report 3/2003.
- Shen, L., Gewurtz, S. B., Reiner, E. J., Macpherson, K. A., Kolic, T. M., Khurana, V., et al. (2009). Occurrence and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins , dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in surficial sediments of Lakes Superior and Huron. *Environmental Pollution*, 157(4), 1210-1218. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.envpol.2008.12.012.
- Shen, M., Yu, Y., Zheng, G. J., Yu, H., & Lam, P. K. S. (2006). Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yangtze River Delta. *Seven*, 52, 1299-1304.
- Skei, J., P. Larsson, R. Rosenberg, P. Jonsson, M. Olsson, and D. Broman (2000), Eutrophication and contaminants in aquatic ecosystems, *Ambio*, 29, 184– 194.
- Song, Wenlu, Justin C Ford, Dave R Buckley, and Karl J Rockne. (2004). “Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes . 1 . Lake Superior.” *Environmental Science & Technology* 38:3286-3293.

- Song, M I N, and Shaogang Chu. (2006). Fate , Partitioning , and Mass Loading of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) during the Treatment Processing of Municipal Sewage.”*Environmental Science & Technology* 6241-6246.
- Speranza, E., D. (2008). Cambios bioquímicos en el sábalo (*Prochilodus linearis*) relacionados a la ingesta de detritus urbano-industriales en el Río de La Plata y Río Paraná. Tesis de postgrado. FCNyM-UNLP
- Stevens, J. L. (2003). Pesticides , Synthetic Musks , and Polychlorinated n-Alkanes in U . K . Sewage Sludge : Survey Results and Implications. *Environmental Science & Technology*, 37(3), 462-467.
- Storelli, M. M. (2008). Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). *Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, 46(8), 2782-8. doi: 10.1016/j.fct.2008.05.011.
- Stapleton, H. M., Letcher, R. J., & Baker, J. E. (2004). Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental science & technology*, 38(4), 1054-61.
- Storr-hansen, E., Cleemann, M., Cederberg, T., Jansson, B (1992). Selective retention of non-ortho substituted coplanar chlorinated biphenyl congener on adsorbents for column chromatography. *Chemosphere*, 24, 1992, 323-333.
- Streets, S., Henderson, S, Stoner, A., Crlson, D, Simick, M.and Swackhamer, D.. (2006). Partitioning and bioaccumulation of PBDE and PCBs in Lake Michigan. *Environmental science & technology*, 40, 7263-69.
- Sverlij, S.B., Espinach Ros, A., Orti, G. 1993. Sinopsis de los datos biológicos y pesqueros del Sábalo *Prochilodus lineatus* (Valenciennes, 1847). FAO Sinopsis sobre la Pesca No. 154. Roa, FAO.
- Tablado A., N. Oldani. (1984). Consideraciones generales sobre las migraciones de peces en el río Paraná. *Boletín de la Asociación de Ciencias Naturales del Litoral*, 4 (3): 31-34. Argentina.

- Teuten, E. L., Xu, L., & Reddy, C. M. (2005). Two abundant bioaccumulated halogenated compounds are natural products. *Science (New York, N.Y.)*, 307(5711), 917-20. doi: 10.1126/science.1106882.
- Timbrell, J. (2001). *Introduction to Toxicology*. Third Edition. Informa Healthcare. ISBN-13: 9780415247634
- Tokarz III, J. A., Ahn, M., Leng, J., Filley, T. R. And Nies, L. (2008). Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Anaerobic Sediment and a Biomimetic System. *Environmental Science & Technology*, 1157-1164.
- Tossini, L. 1959. Sistema hidrográfico y Cuenca del Río de la Plata. Contribución al estudio de su régimen hidrológico. *An. Soc. Cient. Arg.* 167 (3-4): 41-64.
- UN ECE 1998. *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*. FE217 7th annual report 1998.
- UNEP. 1995. Consideration of global measures on persistent organic pollutants (POP). UNEP/ICL/1/Inf.3.N°95-5040. Meeting of government-designated experts to review and revise a global program of action to protect the marine environment from land based activities.
- UNEP. (1998). Preparación de un instrumento internacional jurídicamente vinculante para la aplicación de medidas internacionales respecto de ciertos contaminantes orgánicos persistentes. UNEP/POPS/INC.1-6.
- UNEP. (2001). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. Stockholm, 22 may 2001.C.N 524.2009.
- UNEP. (2009). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. Stockholm, Enmendado 2009.
- UNEP, 2004 *Guidance for a global monitoring programme for POPs* 1° edition. June 2004.
- UNESCO. (2006). *El agua, una responsabilidad compartida*. 2° Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo. http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr/wwdr2/table_contents_es.shtml
- USFDA. (2001). *U.S. Food and drug Administration. Fish and fisheries hazards and control guidance*. Third Edition.

- Vallack, H. W., Bakker, D. J., Brandt, I., Brostro, E., Brouwer, A., Bull, K. R., et al. (1998). Controlling persistent organic pollutants – what next ? 1. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 6, 143 - 175.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T., Brunstrom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J. P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S. W., et al. (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, 775–79
- Wagrowski, D.M.; Hites, R.A. (2000). Insights into the Global Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science and Technology*, vol. 34. p. 2952-2958.
- Wania, F. and C.B. Dugania. (2003). assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environ Toxicol Chem* 22, 1252-1261.
- Wania, F., Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *The Science of the Total Environment* 1995, 160/161: 211-232.
- Wania, F., Mackay, D. (1996). Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30, 390A-396A.
- Wang, Z., Ma, X., Lin, Z., Na, G., & Yao, Z. (2009). Chemosphere Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea , China. *Chemosphere*, 74(7), 896-901. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.10.064.
- Watanabe, I., T. Kashimoto, and R. Tatsukawa.1987. Polybrominated biphenylethers in marinefish, shellfish and river and marine sediments in Japan. *Chemosphere* 16:2389-2396.
- Watanabe, I., & Sakai, S.-ichi. (2003). Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International*, 29, 665 - 682. doi: 10.1016/S0160-4120(03)00123-5.
- WHO 1998 Consultation held by WHO European Centre for Environment and Health and International Programme on Chemical Safety (IPCS)
- Wit, C. A. D. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment q. *Exposure*, 46, 583-624.

- Wu, J.-ping, Luo, X.-jun, Zhang, Y., Luo, Y., Chen, S.-jun, Mai, B.-xian, et al. (2008). Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 34, 1109-1113. doi: 10.1016/j.envint.2008.04.001.
- Xiang, C. A. H., Luo, X. I., CHen, S. H. J., YU, M. E., MAi, B. I. X., & Eddy, Z. (2007). polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the pearl river estuary , south china. *Environmental Toxicology*, 26(4), 616-623.
- Yossa M.I. Araujo-Lima C.A. (1998) Detritivory in two Amazonian fish species. *Journal of Fish Biology*. 52; 1141-1153.
- Yu, B.-woon, Jin, G.-zhu, Moon, Y.-hoon, Kim, M.-kwan, Kyoung, J.-dai, & Chang, Y.-seok. (2006). Emission of PCDD / Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S . Korea. *Chemosphere*, 62, 494-501. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.04.031.
- Yu, Xiang, C. A. H., Luo, X. I., Chen, , M. E., Mai,. (2009). Bioaccumulation and trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota from the Pearl River Estuary, South China. *Environmental International*, 351090-1095.
- Zeng, E. Y. (2005). Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of the Pearl River Delta and Adjacent. *Environmental Science & Technology*, 3521-3527.
- Zheng, G. J., Martin, M., Richardson, B. J., Yu, H., Liu, Y., Zhou, C., et al. (2004). Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Pearl River Delta sediments, 49, 520-524.
- Zhou, H Y, and M H Wong. (2000). Accumulation of sediment-sorbed PCBs in Tilapia. *Water Research* 34, no. 11
- Zhou, T., Ross, D.G., DeVito, M.J., Crofton, K.M., 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.* 61, 76–82.
- Zhu, Ling Y A N, and Ronald A Hites, (2004). Lake Erie. Temporal Trends and Spatial Distributions of Brominated Flame Retardants in Archived Fishes from the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*): 2779-2784.

