

## Toxicidad no específica en sedimentos portuarios, una aproximación al contenido de contaminantes críticos

Non-specific toxicity in port sediments: an approach to the content of critical pollutants

Gabriela Aguirre-Martínez<sup>1</sup>, Anny Rudolph<sup>2</sup>, Ramón Ahumada<sup>2</sup>,  
Rodrigo Loyola<sup>2</sup> y Valentina Medina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz,  
Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

<sup>2</sup>Departamento de Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de la  
Santísima Concepción, Casilla 297, Concepción, Chile  
annyr@ucsc.cl

**Abstract.**-Sediment quality was analyzed for total organic matter (TOM), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), trace metals (Cd, Pb, and Cu), and non-specific toxicity at four Chilean ports with different cabotage activities. TOM was analyzed by ignition, metals by polarography, PAHs by GC-MS, and non-specific toxicity with the fecundation technique (USEPA 1988). The ports at Iquique, San Vicente, and Talcahuano had muddy sediments with high TOM concentrations (ca. 12%). PAHs concentrations were highest at San Vicente (18,930  $\mu\text{g kg}^{-1}$  benzo(b)fluorantene; 10,820  $\mu\text{g kg}^{-1}$  benzo(a)anthracene; 8,550  $\mu\text{g kg}^{-1}$  benzo(a)pyrene), whereas metal concentrations were greatest at Iquique (20  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cd; 370  $\mu\text{g g}^{-1}$  Pb; 514  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cu). The sediments at the Patache port were fine sand with low TOM, metal, and PAHs contents. The toxicity assays differed significantly from the controls. Iquique and Talcahuano were the most polluted sites in terms of metal contents according to the ICUI (Urban and Industrial Contamination Index) and San Vicente was the most affected in terms of this index and the PAHs Addition Index (IA HAPs). We propose that synergies between the pollutants, more than the contents of each one of these, are responsible for the toxicity of the sediments.

Key words: Eastern South Pacific ports, total organic matter, PAHs, trace metals, fecundation assay, *Arbacia spatuligera*, quality indexes, non-specific toxicity

**Resumen.**- Se analizó la calidad de sedimentos de cuatro puertos chilenos con diferentes actividades de cabotaje, en función del contenido de materia orgánica (MOT), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), metales traza (Cd, Pb y Cu) y toxicidad no específica. MOT se analizó por ignición, metales por polarografía, HAPs por GC-MS y la toxicidad no específica aplicando la técnica de fecundación (USEPA 1988). Los puertos de Iquique, San Vicente y Talcahuano presentaron sedimentos fangosos con alta concentración de MOT (ca. 12%). San Vicente presentó las mayores concentraciones de HAPs (18.930  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de benzo(b)fluoranteno; 10.820  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de benzo(a)antraceno y 8.550  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de benzo(a)pireno) e Iquique las mayores concentraciones de metales (20  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cd; 370  $\mu\text{g g}^{-1}$  Pb and 514  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cu). Puerto Patache mostró sedimentos con arena fina, bajos contenidos de MOT, metales y HAPs. Los ensayos de toxicidad indicaron diferencias significativas respecto de los controles. El índice de contaminación urbana e industrial (ICUI) referido al contenido de metales, reveló como más contaminados a Iquique y Talcahuano; en cambio el índice de adición de HAPs a San Vicente (IA HAPs), al igual que la toxicidad. Se postula que sinergias entre los contaminantes, más que los contenidos de cada uno de ellos, serían los responsables de la toxicidad de los sedimentos.

Palabras clave: Puertos del Pacífico Sureste, materia orgánica total, HAPs, metales traza, prueba de fecundación, *Arbacia spatuligera*, índice de calidad, toxicidad no específica

---

### Introducción

Las bahías son áreas protegidas en forma natural, por lo que en ellas se desarrollan actividades múltiples, generalmente incompatibles entre sí. Una de ellas es la implementación de puertos comerciales, pesqueros y/o de cabotaje. La ubicación de los puertos en el interior de las bahías, se realiza por su protección a vientos y/o marejadas, sumado a las obras de ingeniería cuyo propósito es disminuir aún más las corrientes costeras,

umentando los tiempos de residencia y la sedimentación de partículas en dichos sectores.

La actividad portuaria es compleja, requiere de servicios de carga/descarga, suministros, combustible, traslado de personal y reparaciones, lo que sumado a eventos de derrames crónicos de hidrocarburos e ingreso de residuos hacen de las zonas portuarias sistemas fuertemente alterados, con una alta presión ambiental y una paulatina alteración de la calidad de las aguas y

sedimentos (Ahumada 1995, Rudolph *et al.* 2002a, McCready *et al.* 2003, Sprovieri *et al.* 2007, Casado-Martínez *et al.* 2007).

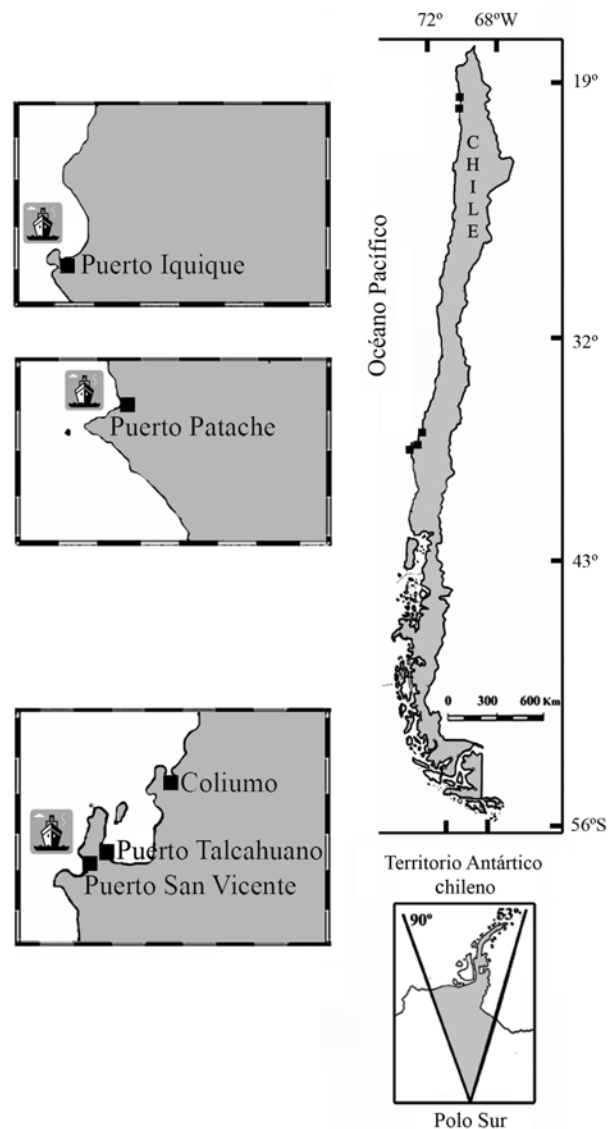
Los sedimentos que componen los ecosistemas marinos son un resumidero de los contaminantes que ingresan y/o se generan en la columna de agua. Existe abundante evidencia sobre la acumulación de contaminantes en el sedimento de las instalaciones portuarias y sus alrededores (Sprovieri *et al.* 2007, Casado-Martínez *et al.* 2007, DelValls *et al.* 2004, Cornelissen *et al.* 2001, McCready *et al.* 2000; Van Den Hurk *et al.* 1996, Wong *et al.* 1995).

La diversidad de contaminantes que se acumulan en estas áreas protegidas puede transformar los sedimentos en una matriz de alta toxicidad, con procesos de defaunación creciente (Mudge & Seguel 1999, Rudolph *et al.* 2002a). Se identifica como contaminantes críticos para estos puertos, altos contenidos de: materia orgánica (MOT), metales trazas e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), los que en términos de su concentración llegan a ser tóxicos. La materia orgánica afecta el balance del oxígeno disuelto y altos contenidos de metales pesados e hidrocarburos afectan la salud de los organismos, reducen la biodiversidad y la abundancia de especies (Arcos *et al.* 1993, Van Den Hurk *et al.* 1996, Nedza 2002).

En el sector de los puertos la pérdida de profundidad obliga a dragados periódicos y a re-ubicar los sedimentos, generando problemas de manejo, con riesgo de alterar otras áreas, especialmente si en estas costas se producen eventos de surgencia de aguas de mayor profundidad (Ahumada 2001). Se ha demostrado que los contaminantes no permanecen inmovilizados en los sedimentos, tanto metales pesados como compuestos orgánicos pueden ser removilizados por procesos de bioperturbación y/o resuspensión del sedimento (Sprovieri *et al.* 2007). Consecuentemente, son aceptores finales de contaminantes y pueden actuar como fuentes secundarias de contaminación (Lee *et al.* 2001, Tolun *et al.* 2006), alterando la vida acuática y deteriorando la calidad de los recursos pesqueros (Rudolph *et al.* 2002b, Liou *et al.* 2003, Yim *et al.* 2005).

La determinación en una matriz del contenido de contaminantes críticos no entrega información respecto de su biodisponibilidad. En este contexto, los ensayos de toxicidad son una herramienta que apunta a identificar problemas no específicos o de efectos sinérgicos entre los contaminantes biodisponibles (Lamberson & Swartz 1988, Chapman 1989, Van Gestel *et al.* 2001, Amin & Comoglio 2002, Riba *et al.* 2004, Casado-Martínez *et al.* 2007). De igual forma, los estudios de la estructura

de las comunidades bentónicas, no obstante constituir una alarma tardía, permite detectar alteraciones en la



**Figura 1**

**Mapa de la costa continental chilena mostrando la ubicación aproximada de los puertos estudiados y otros sitios a que se hace referencia en el texto**

Map of the continental Chilean coast showing the approximate location of the ports studied and other sites mentioned in the text

estructura de las comunidades (Lamberson & Swartz 1988).

Chile, entre los 19°30' y los 42°30' S, se caracteriza por una costa recta con escasas bahías protegidas y 14 puertos de importancia (*i.e.* movimiento portuario entre 2 y 10 millones toneladas anuales). Al sur de los 42°50' S, la costa es desmembrada por canales, fiordos y cuencas, con escasa densidad poblacional y sólo cuatro puertos de relativa importancia. En este estudio se seleccionaron cuatro puertos chilenos con diferentes actividades de cabotaje y distintos tiempos de usos (*i.e.* puertos de Iquique y Patache en la zona norte y San Vicente y Concepción en la zona centro-sur).

En el puerto de Iquique principalmente, se desarrolla descarga de pesca industrial, actividad de astilleros menores y minería. El puerto Patache de reciente data (década de los 90), fue construido principalmente para el embarque de concentrado de cobre, su movimiento portuario se estima en 2 mill ton año<sup>-1</sup>. En el sector centro del país, el puerto de Talcahuano tiene como principal actividad el cabotaje, su movimiento portuario se estima en 5 mill ton año<sup>-1</sup>, cuenta además con diques y astilleros mayores. El puerto de San Vicente presenta actividades de cabotaje de la silvicultura e industria pesada (acería e industrias químicas) y en el sector funcionan terminales de petróleo que abastecen a una petroquímica; es importante también, la descarga de la pesca (Fig. 1).

El objetivo de este estudio fue analizar y comparar en función de contaminantes críticos la calidad de los sedimentos de cuatro importantes puertos del litoral chileno en el Pacífico sureste. Para ello se cuantificó y comparó en los sedimentos de los puertos el contenido de: materia orgánica total, metales: Cd, Cu y Pb y diez hidrocarburos aromáticos policíclicos de alta toxicidad, como contaminantes críticos, utilizando como referencia los sedimentos de caleta Coliumo, un área de baja alteración. Se comparó además, la calidad de los sedimentos de los puertos en función de una prueba de toxicidad no específica.

## Material y métodos

Las muestras de sedimentos fueron recolectadas en los puertos de: Iquique (20°12'S-70°10'W), Patache (20°48'S-70°12'W), San Vicente (36°43,5'S-73°08'W) y Talcahuano (36°45'S-73°06'W), y en un área de bajo impacto antropogénico: caleta Coliumo (35°32'S-72°56'W), cuyos sedimentos fueron utilizados como referencia (Fig. 1). Cada localidad fue muestreada mediante una draga de acero Ekmann (20 x 20 cm), en julio de 2003. Submuestras superficiales fueron obtenidas desde los primeros 5 cm del sedimento. Fueron selladas,

rotuladas y guardadas en frío (4°C) hasta su traslado al laboratorio, donde fueron secadas hasta peso constante, a 60°C. El material seco fue disgregado y homogenizado en un mortero de ágata hasta polvo fino.

### Determinación del contenido de materia orgánica total (MOT)

El contenido MOT fue determinado como pérdida por ignición, por un periodo de 3 h, a 450 ± 50°C (Luczak *et al.* 1997).

### Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

Para la determinación de HAPs se utilizaron 10 g de sedimento seco, el cual se extrajo en soxhlet con n-hexano por 4 h (Xie *et al.* 1999). El extracto fue reducido a 1,5 mL e inyectado en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masa modelo GC-17A con inyector SHIMADZU® AOC. Los parámetros cromatográficos fueron: gas de arrastre He 99,999%, columna capilar DB-5MS; 30,2 M; ID-0,25 mm y rampa de temperatura de 40 a 300°C, estándar externo 3-clorobifenil. Se analizaron diez HAPs de alta peligrosidad en el medio marino: antraceno, benzo(a)fenantreno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, criseno, fenantreno, fluoranteno, naftaleno y pireno (Næs *et al.* 1999).

### Análisis de metales

Este análisis se realizó a partir de 0,5 g de sedimento seco, el cual fue atacado a 60°C hasta sequedad, con una mezcla de ácidos de calidad Suprapur®: 5 mL de HNO<sub>3</sub>, 10 mL de HF y 7 mL de HClO<sub>4</sub>. El residuo obtenido fue disuelto en una solución de HCl hasta 30 mL. Las medidas voltamétricas fueron realizadas con un polarógrafo modelo POL 150 acoplado con un analizador TraceLab® 50 y controlador MDE 150, por el método de adición estándar. Se utilizó como electrolito de soporte HCl, con potenciales de medición: -80 mV, -380 mV, -590 mV y -990 mV para Cd, Cu y Pb respectivamente. Las soluciones patrones de Cd, Cu y Pb se prepararon a partir de Titrisol® Merck de 1000 mg L<sup>-1</sup>. La cuantificación de Cd, Cu y Pb se realizó mediante polarografía de redisolución anódica (PAR) con la técnica de voltametría de onda cuadrada. Se usó material de referencia MESS-2 para la estimación del error analítico, el que fue menor del 15%. El método presentó un error de 3,2% para el Pb, 5% para el Cu y 9,5% para el Cd.

Se estimó, con propósitos comparativos, el ICUI (Índice de contaminación urbana e industrial) (Förstner & Wittman 1979), para los metales Cd, Cu y Pb. Se realizó

la normalización del índice (ICUI) utilizando los valores de línea base para este sector del Pacífico Sureste.

$$\text{Siendo: ICUI} = \Sigma [\text{Me}]_{\text{exp}} / \Sigma [\text{Me}]_{\text{LB}}$$

donde:  $[\text{Me}]$  = concentración de los metales;  $[\text{Me}]_{\text{exp}}$  = concentración de metales en el sedimento de los puertos y  $[\text{Me}]_{\text{LB}}$  = concentración de línea base de metales.

En consideración a que es posible encontrar sedimentos naturales enriquecidos y el hecho que la variabilidad natural en la costa del Pacífico es mayor debido a placeres de minerales en las cordilleras longitudinales, se consideraron los valores de línea base propios de la costa chilena: Cd  $[\mu\text{g g}^{-1}] = 0,2-0,3$ ; Cu  $[\mu\text{g g}^{-1}] = 50-25$  y Pb  $[\mu\text{g g}^{-1}] = 15-25$  (Ahumada 1998a, 1998b, Ahumada *et al.* 2008). La valoración conceptual fue adoptada con algunas modificaciones de Calmano & Förstner (1996), a saber: 0,1 a 1,0 = No contaminado (NC); 1,1 a 2,0 = Levemente contaminado (LC); 2,1 a 3,0 = Moderadamente contaminado (MC); 3,1 a 4,0 = Fuertemente contaminado (FC); 4,1 a 6,0 = Muy fuertemente contaminado (MFC) y mayor de 6,1 = Extremadamente contaminado (EC).

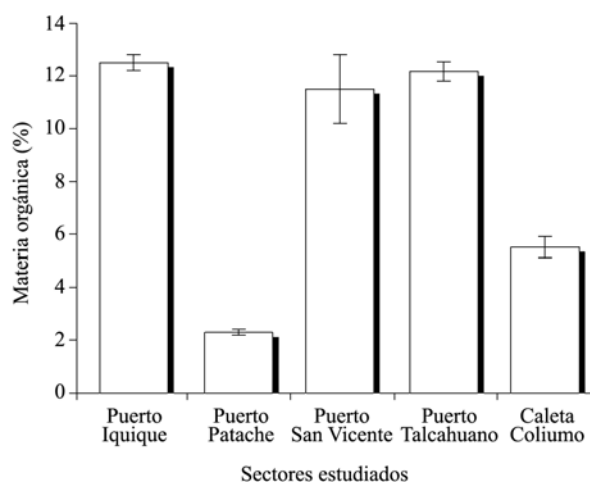
### Ensayos de fecundación de *A. spatuligera*

El ensayo se condujo según las especificaciones del método 1008 (USEPA 1988) y modificaciones menores descritas por Rudolph *et al.* (2009). Básicamente consistió en observar la fecundación artificial de óvulos del erizo *Arbacia spatuligera* (Valenciennes, 1841), con espermatozoides que se exponen previamente por un periodo de tiempo determinado, a los elutriados preparados con el sedimento bajo prueba. Los resultados se contrastaron con los controles negativos. El análisis de sensibilidad se condujo con soluciones de  $\text{CuSO}_4$  (p.a.) entre 3,1 y 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . El  $\text{EC}_{50}$  fue calculado mediante el método Probit (Finney 1971). Los ensayos (controles negativos, positivos y pruebas con el elutriado de los sedimentos) se condujeron en forma paralela, utilizando soluciones de  $7 \times 10^7$  espermatozoides  $\text{mL}^{-1}$  y 2000 óvulos  $\text{mL}^{-1}$ , en cuadruplicado. Los resultados se expresaron en porcentaje de óvulos fecundados, los cuales fueron contados bajo microscopio. Se compararon los porcentajes de fertilización de las muestras de sedimentos respecto de los controles, a través de la prueba paramétrica de Dunnett utilizando el programa STATISTICA 6.0 (StatSoft. Inc. 2001).

## Resultados

### Materia orgánica

Puerto Patache presentó el menor porcentaje de materia orgánica, sus sedimentos presentaron un alto contenido



**Figura 2**

**Contenido de materia orgánica total (%) en los sedimentos. Noviembre 2003**

Total organic matter (%) in the sediments. November 2003

de arena media. En cambio los puertos de Iquique, San Vicente y Talcahuano presentaron sedimentos fangosos con concentraciones cercanas al 12% de materia orgánica. Caleta Coliumo (sedimento de referencia) presentó arena fina con porcentajes de materia orgánica cercana al 6% (Fig. 2).

### Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

El sedimento del puerto San Vicente presentó una baja diversidad de hidrocarburos, con alta concentraciones de algunos HAPs (*i.e.* 18.930  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de benzo(b)fluoranteno; 10.820  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de benzo(a)antraceno y 8.550  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de benzo(a)pireno) (Tabla 1). El puerto de Iquique presentó la más alta diversidad de HAPs, registrándose nueve de los diez HAPs analizados. Las concentraciones promedio de la mayoría de los HAPs registrados fueron menores de los valores medios de concentración para bahías (referido a Tabla 4), con excepción el benzo(a)fenantreno, antraceno y fluoranteno que muestran concentraciones claramente mayores. El puerto de Talcahuano presentó una diversidad menor de HAPs siendo los principales: benzo(a)pireno con la más alta concentración pero menor que en Iquique, benzo(a)fenantreno con menor concentración que en Iquique y benzo(a)antraceno con una concentración mayor que en el puerto de Iquique pero menor que en San Vicente. En el puerto de Patache y caleta Coliumo (sedimento de referencia), las concentraciones fueron cercanas al nivel de detección del equipo utilizado (Tabla 1).

**Tabla 1**

**Contenido de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) analizados en el sedimento de los puertos: Iquique, Patache, Talcahuano, San Vicente y caleta Coliumo (referencia). Se estimó el índice de adición de HAPs (IA HAPs) con el objeto de destacar los valores superiores**

Content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analyzed in the sediments from; Iquique, Patache, San Vicente, Talcahuano and Coliumo Cove (reference area). We estimated the PAHs Addition Index (IA HAPs) in order to highlight the higher values

| Xenobióticos (HAPs) | Iquique<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$<br>(dw) | Patache<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$<br>(dw) | Talcahuano<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$<br>(dw) | Sn. Vicente<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$<br>(dw) | Coliumo<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$<br>(dw) |
|---------------------|--|--|---|--|--|
| Antraceno           | 2.310  | BLD  | 410   | 117  | BLD  |
| Benzo(a)antraceno   | 1.120  | 90   | 2.050   | 10.820   | 10   |
| Benzo(b)fluoranteno | 1.960  | BLD  | 371   | 18.930   | BLD  |
| Benzo(a)pireno      | 980  | 20   | 7.950   | 8.550  | 31   |
| Benzo(a)fenantreno  | 7.500  | BLD  | 3.960   | 88   | BLD  |
| Criseno             | 1.132  | 20   | 180   | 34   | 14   |
| Fluoranteno         | 2.030  | 30   | 112   | 41   | 20   |
| Naftaleno           | BLD  | BLD  | 80  | 60   | BLD  |
| Fenantreno          | 870  | 30   | 72  | 94   | 40   |
| Pireno              | 40   | 30   | 89  | BLD  | 10   |
| IA HAPs             | 17.942                                       | 220  | 15.274  | 38.734   | 125  |

BLD = Bajo el límite de detección del equipo utilizado (IA HAPs) = Índice de adición de HAPs

En la Tabla 1 se incluyó el Índice de adición de HAPs (IA HAPs) como una forma de destacar el sedimento de los puertos que presentó los mayores contenidos de estas sustancias de alta toxicidad. Observándose que el puerto de San Vicente presentó en sus sedimentos más del doble de contenido de HAPs que Talcahuano e Iquique y alrededor de 170 veces más que Patache y caleta Coliumo.

### Metales pesados

La concentración de Cu, Cd y Pb, el índice de contaminación (ICUI) y el concepto de calidad para los sedimentos de los puertos estudiados fueron estimados a partir de la concentración de línea base propuesta por Ahumada (1998a, b) (Tabla 2). La concentración de metales en los sedimentos presentó diferencias significativas respecto de los sedimentos de caleta Coliumo (sedimento de referencia) ( $P < 0,05$  g.l.= 6 y 3), observándose la mayor concentración de ellos, en los sedimentos de los puertos de Iquique y Talcahuano.

### Toxicidad

Los ensayos de fecundación con gametos de *Arbacia spatuligera*, mostraron alta sensibilidad ( $CE_{50}$  (concentración efectiva 50%) de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  con CI (concentración inocua)  $< 3,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de sulfato de cobre),

semejante a lo informado por Riveros *et al.* (1996) y McCready *et al.* (2003). El control negativo y los sedimentos de caleta Coliumo (sedimento de referencia), presentaron fertilizaciones entre 98 y 100%. Los resultados de los ensayos con los sedimentos de los puertos de Iquique, San Vicente, Talcahuano y Patache mostraron diferencias significativas respecto del control negativo y área de referencia, *i.e.* caleta Coliumo ( $P < 0,05$ ). El sedimento del puerto de San Vicente presentó la mayor toxicidad, demostrada por la ausencia de fecundación (Fig. 3).

### Discusión

La mayor acumulación de contaminantes críticos se observó en el sedimento de los puertos de Iquique (Bahía de Iquique), San Vicente (Bahía San Vicente) y Talcahuano (Bahía Concepción). Rudolph *et al.* (2002b) informaron un 10% de aumento en los contenidos de materia orgánica total en los sedimentos del sector de Talcahuano en la última década, lo que no debería ser distinto en Iquique y San Vicente. El incremento de materia orgánica genera en el agua intersticial de los sedimentos condiciones de déficit de oxígeno disuelto, fangos reductores, cambios en el pH y potencial redox (Mudge & Seguel 1999). En la última década se ha

Tabla 2

**Índice de contaminación urbana e industrial (ICUI) y evaluación de la calidad estimada en función de la concentración de línea base de Cd, Pb y Cu de los sedimentos de los puertos: Iquique, Patache, Talcahuano, San Vicente y caleta Coliumo (referencia). NC = no contaminado, LC = levemente contaminado, MC = moderadamente contaminado, FC = fuertemente contaminado, MFC = muy fuertemente contaminado, EC = extremadamente contaminado**

Urban and Industrial Contamination Index (ICUI) and evaluation of the estimated quality based on the baseline concentrations of Cd, Pb, and Cu in the sediments of the four ports (Iquique, Patache, San Vicente, Talcahuano) and Coliumo Cove (reference area). NC = not contaminated, LC = slightly contaminated, MC = moderately contaminated, FC = highly contaminated, MFC = very highly contaminated, EC = extremely contaminated

| Puertos        | Cd<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | Pb<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | Cu<br>[ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] | $\Sigma$ [Me] | ICUI  | Concepto<br>de calidad (**) |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|-------|-----------------------------|
| Iquique        | 20,03                          | 370,00                         | 514,33                         | 904,37        | 17,98 | EC                          |
| Patache        | 0,93                           | 3,97                           | 68,33                          | 73,23         | 1,46  | LC                          |
| Talcahuano     | 2,70                           | 50,50                          | 512,10                         | 565,30        | 11,24 | EC                          |
| San Vicente    | 2,27                           | 68,07                          | 109,80                         | 180,14        | 3,58  | FC                          |
| Coliumo        | 0,47                           | 16,62                          | 29,13                          | 46,22         | 0,92  | NC                          |
| Línea base (*) | 0,3                            | 20,00                          | 30,00                          | 50,30         | 1,00  | ----                        |

(\*) = *vide* Ahumada (1998a, b) (\*\*) = Calmano & Förstner (1996)

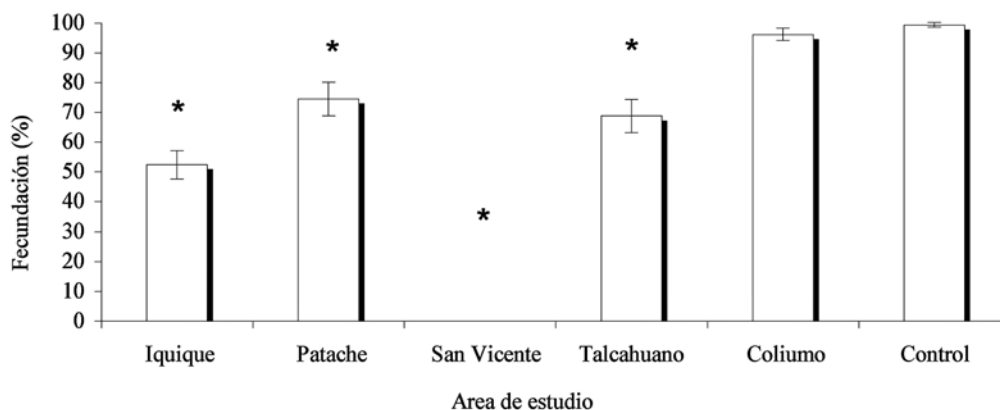


Figura 3

**Porcentaje promedio de óvulos fecundados ( $\pm$  d.e.) (n = 100) en el elutriado de los sedimentos de los puertos: Iquique, Patache, San Vicente y Talcahuano, caleta Coliumo (sector de referencia) y grupo control (\*) Indica diferencias significativas respecto del control (n = 12). Noviembre 2003**

Average percentage of fertilized eggs ( $\pm$  s.d.) (n = 100) in the elutriated sediments from the four ports (Iquique, Patache, San Vicente, Talcahuano), Coliumo Cove (reference area), and a control. (\*) indicate significant differences with respect to the control (n = 12). November 2003

demostrado el efecto nocivo y patológico en lenguados de Bahía Concepción (Leonardi & Tarifeño 1996, George-Nascimento *et al.* 2000) y defaunación en áreas de la Bahía San Vicente (Ahumada *et al.* 1989, Arcos *et al.* 1993, Rudolph *et al.* 2002a).

### Contenido de HAPs en los sedimentos

Las condiciones de suboxia y/o anoxia influyen en el proceso de adsorción de HAPs a los sedimentos. Kim *et al.* (1999) observaron mayor acumulación de HAPs en sedimento tipo fango ( $< 0,65 \mu\text{m}$ ) característico de áreas portuarias. Además, McCready *et al.* (2000) demostró que la distribución de HAPs fue similar a la de los metales pesados, lo que también se observó en este estudio con el comportamiento del Cu y Pb, en puertos donde se embarcan metales.

Respecto del contenido MOT en los sedimentos, en este estudio se observó una relación directa: menor contenido de MOT menor de HAPS *i.e.* puerto Patache y caleta Coliumo (sedimento de referencia) con concentraciones cercanas a los límites de detección o bien no detectadas. La misma relación se observó en los sedimentos con mayor contenido de MOT (cercano al 12%). El puerto de Iquique mostró una alta diversidad y bajas concentraciones de HAPs, con la excepción de los contenidos de benzo(a)fenantreno, antraceno y fluoranteno (Tabla 1). El puerto en San Vicente en cambio, presentó tres HAPs dominantes, todos con concentraciones altas: benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno y benzo(a)pireno; este último, un orden de magnitud mayor que lo detectado en Iquique.

El benzo(b)fluoranteno provendría principalmente de residuos de aceites y grasas lubricantes de aguas de sentina, aumentada sus concentraciones por residuos de la descarga de la pesca. Los residuos líquidos de descarga de la pesca fueron mayores en el puerto de San Vicente, ya que en Iquique la descarga de la pesca se realizaba directamente a la industria, hasta la entrada en vigencia en Chile de las Normas de Emisión<sup>1</sup>. La presencia de benzo(a)antraceno y benzo(a)pireno se asocia a derivados de residuos de petróleo (origen pirogénico) y a productos refinados del petróleo (origen petrogénico). Su mayor concentración en San Vicente se explicaría por la existencia de un terminal de descarga de petróleo en el área.

### Contenido de metales pesados en el sedimento

<sup>1</sup>D.S. N° 90. 2000. Normas de emisión para la regulación de contaminantes asociados a descargas de residuos líquidos a aguas marinas continentales superficiales, 15 pp. Secretaría de Estado de Chile, Santiago.

El contenido de metales en los sedimentos de los puertos de Iquique, San Vicente y Talcahuano fue excepcionalmente alto, semejante a zonas de sedimentos finos, reductoras, con alto contenido de materia orgánica y formación de sulfhídrico por reducción de sulfatos (Ahumada *et al.* 1984). Los metales acumulados en los puertos corresponden a sulfuros y oxihidróxidos polimetálicos de muy baja solubilidad, por lo que, el riesgo ambiental mayor es la resolubilización por cambio en las condiciones físicas y químicas del medio, las que pueden ser generadas por advección o remoción por dragado y su posterior disposición en áreas no contaminadas. De acuerdo al índice estimado (ICUI) los sedimentos de los puertos de Iquique y San Vicente corresponderían a sedimentos extremadamente contaminados por metales (Tabla 2).

La zona norte de Chile posee una de las mayores riquezas mineras de cobre del planeta y éste se exporta a través de sus puertos, en este caso los puertos de Iquique y Patache. La mayor concentración de Cu se observó en los sedimentos de los puertos de Iquique (sector norte) y Talcahuano (sector centro-sur) del país (ver Tabla 2). Lo que ambos puertos tienen en común es un largo periodo de operación. Sin embargo, Talcahuano se caracteriza por una mayor actividad de astilleros navales en el área del puerto.

El contenido de Pb en los sedimentos del puerto de Iquique fue un orden de magnitud mayor ( $370 \pm 109 \mu\text{g g}^{-1}$ ) que lo medido en los demás puertos y otras áreas de Chile. La presencia de este metal se asocia con actividad metalúrgica y de producción de plástico y pinturas. Del mismo modo, Iquique presentó en sus sedimentos los mayores contenidos de Cd ( $20 \pm 4,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) pudiéndosele atribuir a la actividad de embarque de la minería a granel o a un componente natural (Ahumada 2001), aunque el contenido de Cd fue menor al informado en los sedimentos de la bahía de Mejillones, sector norte de Chile (Valdés *et al.* 2000).

Puerto Patache es utilizado principalmente para el embarque de concentrado de cobre, sin embargo, en sus sedimentos el contenido de cobre fue semejante a la línea base encontrada en caleta Coloso, puerto de embarque de Cu, ubicado al sur de Antofagasta (Ahumada 1998a). El valor de concentración de Cu de Patache fue de 7,7 veces menor que el encontrado en Iquique y en Talcahuano (ver Tabla 2). Este menor contenido de cobre se debería a las medidas de mitigación implementadas: 1) fue construido en un área abierta, lo que ayuda a la circulación de las aguas y a mantener bajos porcentajes de materia orgánica en sus sedimentos, 2) actualmente el embarque de cobre se realiza a través de un muelle

**Tabla 3**

**Concepto de calidad del sedimento en función del porcentaje de fecundación estimado en función de ensayos con gametos de *Arbacia spatuligera* (fide Aguirre et al. 2005<sup>2</sup>)**

Sediment quality based on the percentage of fecundation estimated using assays with *Arbacia spatuligera* gametes (fide Aguirre et al. 2005<sup>2</sup>)

| Escala | Criterio de evaluación (% fecundación) | Concepto de calidad                             |
|--------|--|---|
| 1      | 100 - 95                               | No contaminado, comportamiento de los controles |
| 2      | 94 - 85                                | Levemente contaminado                           |
| 3      | 84 - 75                                | Contaminado                                     |
| 4      | 74 - 55                                | Muy contaminado                                 |
| 5      | 54 - 0                                 | Poluído   |

mecanizado, cuya operación es realizada mediante correas transportadoras protegidas, que impiden la salida de polvo fugitivo y 3) este puerto lleva menos tiempo en funcionamiento que los otros puertos analizados.

#### **Toxicidad 'no específica' del sedimento de los puertos**

El ensayo de toxicidad realizado a los sedimentos de los puertos mostró que el elutriado de los sedimentos del puerto San Vicente, afectó de tal forma a los espermatozoides de los erizos que estos no fueron capaces de llevar a cabo la fecundación de los óvulos (Fig. 3). Esto confirmaría estudios realizados por Riveros *et al.* (1996) quienes señalaron que sectores de sedimentos de la bahía San Vicente presentaban efectos inhibitorios en la fertilización de *A. spatuligera*, además de efectos crónicos en la supervivencia de esta especie.

En base a los resultados de los porcentajes de fecundación se definió una escala de calidad de sedimento (Tabla 3). De acuerdo a ésta, el sedimento de los puertos San Vicente e Iquique se clasificaría como poluídos, el puerto de Talcahuano como muy contaminado, el puerto de Patache como contaminado y caleta Coliumo como no contaminado; respondiendo al siguiente ranking de calidad ambiental para puertos: Patache > Talcahuano > Iquique >> San Vicente.

#### **Aproximación de la acción de los contaminantes críticos en la toxicidad**

<sup>2</sup>Aguirre G, A Rudolph & R Ahumada. 2005. Calidad de los sedimentos de puertos de la I y VIII Región, Chile. XXV Congreso de Ciencias del Mar y XI Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar. 16-20 Mayo 2005, Viña del Mar, Chile, p. 216

La toxicidad del sedimento en los puertos verificado por el ensayo no específico de fertilización, permite plantear la siguiente hipótesis: los sedimentos del puerto de San Vicente presentaron la mayor toxicidad, sin embargo, no presentaron los mayores contenidos de materia orgánica total, ni de metales, pero sí los mayores contenidos de HAPs. Los sedimentos del puerto de Iquique presentaron un alto contenido de metales, *i.e.* un ICUI (Índice de contaminación urbana e industrial), tres veces mayor que San Vicente; no obstante, en la prueba de toxicidad el porcentaje de fecundación fue mayor. Talcahuano por su parte mostró un ICUI mayor que San Vicente y menor que Iquique y un porcentaje de fecundación mayor que ambos puertos. Al cruzar la información obtenida, pareciera factible responsabilizar en un porcentaje mayor a los HAPs por los bajos porcentajes de fecundación y por ende de la baja calidad ambiental de los sedimentos.

En la Tabla 4 se muestra con fines comparativos contenidos de HAPs en otras bahías: concentraciones promedio (CP), concentración tóxica efectiva (CE) y concentración inicua (CI). De acuerdo a esto, los xenobióticos de mayor toxicidad serían: pireno > criseno > naftaleno > fenantreno ~ benzo(a)fenantreno > fluoranteno > benzo(a) antraceno > benzo(a)pireno > benzo(b)fluoranteno.

Los sedimentos del puerto de Iquique presentaron la más alta concentración de benzo(a)fenantreno uno de los HAPs de mayor toxicidad, 60 veces mayor que el valor de NEL (ver Tabla 4), sin embargo, la concentración total de HAPs (*i.e.* IA HAPs) fue menor que en San Vicente y mayor que en Talcahuano. Los sedimentos de Iquique no fueron los que presentaron el mayor impacto en el porcentaje de fecundación. San Vicente en cambio, presentó la más altas concentración de HAPs total (*i.e.*



Tabla 4

Valores de concentraciones promedio (CP) de HAPs en sedimentos de puertos o bahías urbanas, incluyendo concentración de toxicidad efectiva (CE) y nivel de concentración inocua (CI) para los HAPs estudiados (*vide Irwin 1997*)

Average concentrations (CP) of PAHs in port or urban bay sediments, including the effective toxicity (CE) and innocuous concentration (CI) of the PAHs studied (*vide Irwin 1997*)

| HAPs                | Concentración media bahías o puertos (CP)<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$ (dw) | Concentración de toxicidad efectiva (CE)<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$ (dw) | Concentración inocua (CI)<br>[C] $\mu\text{g kg}^{-1}$ (dw) |
|---------------------|---|--|---|
| Antraceno           | 140   | 220  | 20  |
| Benzo(a)antraceno   | 2.184   | 385  | 32  |
| Benzo(b)fluoranteno | 2.253   | 1451   | 300   |
| Benzo(a)pireno      | 1.417   | 782  | 10-100  |
| Benzo(a)fenantreno  | 290   | 80   | 30-70   |
| Criseno             | 360   | 57   |   |
| Fluoranteno         | 490   | 300  | 20-200  |
| Naftaleno           | 100   | 60   | 20  |
| Fenantreno          | 290   | 80   | 30-70   |
| Pireno              | 135   | 53   | 20-100  |

IA HAPs), y pareciera ser el condicionante que produjo el mayor impacto, *i.e.* 0% de fecundación. Esto hace suponer que la alta toxicidad en el sedimento del puerto de San Vicente se debe a sinergias generadas entre los contaminantes *i.e.* 'stress on stress' (Viarengo *et al.* 1995, Yim *et al.* 2005), ya que este puerto presentó la mayor y más diversificada actividad antropogénica y de contaminantes, generada en conjunto por los residuos de la actividad portuaria, industrial, pesquero-artesanal y de descarga de petróleo crudo.

## Agradecimientos

Agradecemos al Proyecto MECESUP 9901: «Apoyo a la formación e investigación en Química Marina», asignado a la Facultad de Ciencias, por el uso de equipos de alta resolución. A la Dirección de Investigación de la Universidad Católica de la Santísima Concepción por su apoyo para la publicación de éste artículo. Nuestro sincero agradecimiento por los valiosos aportes y comentarios de los evaluadores y a la paciencia y correcciones del editor.

## Literatura citada

- Ahumada R. 1995. Bahías: áreas de uso múltiple un enfoque holístico del problema de la contaminación. Ciencia y Tecnología del Mar, Número Especial: 59-68.
- Ahumada R. 1998a. Metales traza en los sedimentos: una herramienta de gestión ambiental para la zona costera. En: Arcos D (ed). Minería del cobre, ecología y ambiente costero, pp. 297-315, Aníbal Pinto, Concepción.
- Ahumada R. 1998b. Metales traza contenidos en los sedimentos del Seno Aysén: Línea base y alteraciones antrópicas. Ciencia y Tecnología del Mar 21: 75-88.
- Ahumada R. 2001. Concepción Bay -a tectonic embayment- on the Southeastern Pacific coastline: a case study. En: Castilla JC & JL Largier (eds). The oceanography and ecology of the nearshore and bays in Chile, pp. 67-93. Ediciones Universidad Católica de Chile, Santiago.
- Ahumada R, R Morales, A Rudolph & P Matrai. 1984. Efectos del afloramiento costero en la diagénesis temprana de los sedimentos en la Bahía de Concepción, Chile. Boletín de la Sociedad de Biología de Concepción 55: 135-146.
- Ahumada R, A Rudolph, S Madariaga & F Carrasco. 1989. Description of oceanographic features of San Vicente Bay and actual records about the pollution effects. Biología Pesquera 18: 37-52.
- Ahumada R, A Rudolph & SM Mudge. 2008. Trace metals in sediments of Southeast Pacific Fjords, North Region (42.5° to 46.5°S). Journal of Environmental Monitoring 10: 231-238.
- Amin O & L Comoglio. 2002. Toxicidad del petróleo diesel en el primer estado larval de la centolla (*Lithodes santolla*) y del centollón (*Paralomis granulosa*). Revista de Biología Marina y Oceanografía 37(2): 139-144.
- Arcos D, L Furet, F Carrasco, S Nuñez & F Vargas. 1993. Eutroficación en el ambiente marino de Chile central:

- Efectos inducidos por la evacuación de residuos industriales líquidos. *Investigaciones Marinas*, (Chile) 21: 51-74.
- Calmano W & U Förstner. 1996.** Sediment quality assessment: Chemical and biological approaches. Environmental effects and ecotoxicity. En: Calmano W & U Förstner (eds). *Sediments and toxic substances*, pp. 1-35. Springer-Verlag & Heidelberg, Berlin & New York.
- Casado-Martínez MC, JM Forja & T DelValls. 2007.** Direct comparison of amphipod sensitivities to dredge sediments from Spain ports. *Chemosphere* 68: 677-685.
- Chapman PM. 1989.** Current approaches to developing sediment quality criteria (review). *Environmental Toxicology and Chemistry* 8: 589-599.
- Cornelissen G, H Rigterink, D Hulscher, B Vrind & P van Noort. 2001.** A simple Tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(4): 706-711.
- DelValls T, A Andres, M Belzunce, JL Buceta, MC Casado-Martínez, R Castro, I Riba, JR Vigure & J Blasco. 2004.** Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *Trends in Analytical Chemistry* 23(10/11): 819-828.
- Finney DJ. 1971.** Probit analyses, 333 pp. Cambridge University Press, Cambridge.
- Förstner U & GTW Wittman. 1979.** Metal pollution in the aquatic environment, 489 pp. Springer-Verlag & Heidelberg, Berlin & New York.
- George-Nascimento M, R Khan, A Garcias, F Lobos, B Muñoz & V Valdebenito. 2000.** Impaired health in flounder, *Paralichthys* spp. inhabiting coastal Chile. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64: 184-190.
- Irwin RJ, M van Mouwerik, L Stevens, MD Seese & W Basham. 1997.** Environmental contaminants encyclopedia. National Park Service, Water Resources. Division, Fort Collins, Colorado [en línea] <<http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/index.cfm>>
- Kim G, K Maruya, R Lee, J Lee, C Koh & S Tanabe. 1999.** Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 38(1): 7-15.
- Lamberson JO & RC Swartz. 1988.** Use of bioassays in determining the toxicity of sediment to benthic organisms. En: Evans MS (ed). *Toxic contaminants and ecosystem health a great lakes Focus*, pp. 257-279. USEPA, Oregon.
- Lee KT, S Tanabe & C Koh. 2001.** Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Environmental Pollution* 114: 207-213.
- Leonardi M & E Tarifeño. 1996.** Efecto de la descarga de aguas servidas por un emisario submarino en lenguados, *Paralichthys microps* (Gunter, 1881) *Paralichthys adspersus* (Steindachner 1867) en bahía Concepción, Chile: evidencias experimentales. *Revista de Biología Marina* 31(1): 23-44.
- Liou SM, SL Lon & SH Wang. 2003.** A generalized water quality index for Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment* 22: 1-19.
- Luczak C, M Janquin & A Kupka. 1997.** Simple standard procedure for the routine determination of organic matter in marine sediment. *Hydrobiologia* 345: 87-94.
- McCready S, D Snee, G Birch & S Taylor. 2000.** The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour. *Marine Pollution Bulletin* 40(11): 99-106.
- McCready S, G Spyrikis, CR Greely, GF Birch & ER Long. 2003.** Toxicity of surficial sediments from Sydney Harbour and Vicinity, Australia. *Environmental Monitoring and Assessment* 96(1-3): 53-83.
- Mudge S & C Seguel. 1999.** Organic contamination of San Vicente Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin* 11(38): 1011-1021.
- Næs K, K Hylland, E Oug, L Forling & G Ericson. 1999.** Accumulation and effects of aluminum smelter-generated polycyclic aromatic hydrocarbons on soft-bottom invertebrates and fish. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 2205-2216.
- Nendza M. 2002.** Inventory of marine biotest methods for the evaluation dredge material and sediments. *Chemosphere* 48: 865-883.
- Riba I, MC Casado-Martínez, JM Forja & T DelValls. 2004.** Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(2): 271-282.
- Riveros A, M Zúñiga, A Larrain & J Becerra. 1996.** Relationships between fertilization of Southeastern Pacific sea urchin *Arbacia spatuligera* and environmental variables in polluted coastal waters. *Marine Ecology Progress Series* 134: 59-169.
- Rudolph A, R Ahumada & C Pérez. 2002a.** Dissolved oxygen content as an index of water quality in San Vicente Bay, Chile (36°45' S). *Environmental Monitoring and Assessment* 78: 89-2002.
- Rudolph A, C Franco, J Becerra, A Barros & R Ahumada. 2002b.** Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, bahía Concepción-Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 47: 403-410.
- Sprovieri M, ML Feo, L Prevedello, DS Manta, S Sammartino, S Tamburrino & E Marsella. 2007.** Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* 67: 998-1009.
- StatSoft. Inc. 2001.** Statistica 6.0 program (Data analysis software system), Version 6,0 StatSoft. [en línea] <<http://www.statsoft.com>>

- Tolun L, D Martens, OS Okay & KW Schramm. 2006.** Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the Izmit Bay (Marmara Sea): Case studies before and after the Izmit Earthquake. *Environmental International* 32(6): 758-765.
- USEPA. 1988.** Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to marine and estuarine organisms, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington D.C. 206460, EPA/600/4-87-028. 238 pp. [en línea] <<http://www.epa.gov/waterscience/methods/wet/disk1/index.html>>
- Valdés J, L López, S LoMónaco & L Orlieb. 2000.** Condiciones paleoambientales de sedimentación y preservación de la materia orgánica en bahía Mejillones del Sur (23°S), Chile. *Revista de Biología Marina y Oceanografía* 35(2): 169-180.
- Van den Hurk P, RHM Eertman & J Stronkhorst. 1996.** Toxicity of Harbour Canal sediments before dredging and after off-shore disposal. *Marine Pollution Bulletin* 34(4): 244-249.
- Van Gestel C, J van der Waarde, J Derksen, E van der Hoek, M Veul, S Bouwens, B Rusch, R Kronenburg & G Stokman. 2001.** The use of acute and chronic bioassays to determine the ecological risk and bioremediation efficiency of oil-polluted soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(7): 1438-1449.
- Viarengo A, L Canesi, M Pertica, G Mancinelli, R Acconido, CA Smaal & M Orunesu. 1995.** Stress on stress response: A simple monitoring tool in the assessment of a general stress syndrome in mussels. *Marine Environmental Research* 39: 245-248.
- Wong YS, NF Tam, PS Lau & XZ Xue. 1995.** The toxicity of marine sediments in Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 31(4-12): 464-470.
- Xie G, MJ Barcelona & J Fang. 1999.** Quantification and interpretation of total petroleum hydrocarbons in sediment samples by GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and rapid field. *Methods of Analytical Chemistry* 71(9): 1899-1904.
- Yim UH, SH Hong, WJ Shim, JR Oh & M Chang. 2005.** Spatio-temporal distribution and characteristics of PHAs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 50: 319-326.

Recibido el 6 de abril de 2009 y aceptado el 25 de septiembre de 2009