

ESTEROLES EN MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO Y EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA DEL RÍO SALADO (BUENOS AIRES)

STEROLS IN SUSPENDED PARTICULATE MATER AND SEDIMENTS FROM THE SALADO RIVER BASIN (BUENOS AIRES)

Heguilor, S.^{1,2}; Speranza, ED.^{1,2}; Astoviza, MJ.¹; Migoya, MC.^{1,2}; Skorupka, CN.¹; Colombo, JC.^{1,3}

¹Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, FCNyM, UNLP, La Plata, Argentina,

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CABA, Argentina,

³Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, La Plata, Argentina.

heguilor@fcnym.unlp.edu.ar

Resumen

Con el objetivo de evaluar la composición de esteroides como biomarcadores de fuentes de materia orgánica en el Río Salado, se analizaron el material particulado suspendido (MPS) y los sedimentos (SED) para determinar la textura, el contenido orgánico (COT) y la huella de esteroides. En peso seco, los esteroides son 16 veces más abundantes en el MPS respecto de SED (227 ± 370 Vs. 14 ± 20 $\mu\text{g/g}$) reflejando diferencia granulométrica (limos+arcillas $99,9 \pm 0,2$ Vs. $62 \pm 27\%$) y COT ($7,4 \pm 2,5$ Vs. $1,4 \pm 1,2\%$). La diferencia se atenúa al normalizar por finos o COT ($\text{MPS/SED} = 5$ y 2), con fuerte variabilidad espacial asociada a la diferencia de aportes. La composición general en ambas matrices está dominada por esteroides vegetales terrestres (47 ± 13 y $49 \pm 12\%$), colesterol animal y algal (20 ± 8 y $12 \pm 6\%$) y esteroides fecales (12 ± 17 y $14 \pm 14\%$) principalmente coprostanol. La zona central está fuertemente impactada por aportes cloacales con valores extremos en el arroyo Chivilcoy (coprostanol 1349 y 29 $\mu\text{g/g}$).

Palabras clave: Esteroides, Río Salado, Marcadores fecales.

Introducción

Los esteroides son lípidos policíclicos persistentes, ampliamente distribuidos en las membranas biológicas de organismos eucariotas y relativamente específicos respecto a su origen, por lo que se utilizan como marcadores de fuentes de materia orgánica. Derivan de algas (diatomsteroides), plantas vasculares (β sitosterol) y materia fecal (coprostanol). Los esteroides fecales y sus productos de degradación han sido extensamente utilizados para determinar la magnitud y antigüedad de la contaminación por fuentes urbanas, industriales y agrícolas y ganadera (Leeming et al., 1996, Writer et al., 1995). El Río Salado abarca un área de 150.000 km^2 que atraviesa la Provincia de Buenos Aires de NO a SE y desemboca en la Bahía de Samborombón del Río de la Plata. Su cauce incluye lagunas y arroyos y se haya afectado por la actividad agrícola, ganadera y por centros urbanos. El objetivo de este trabajo es determinar fuentes y variaciones espaciales de la materia orgánica en la cuenca del Río Salado mediante el análisis de esteroides en material particulado suspendido y sedimentos superficiales.

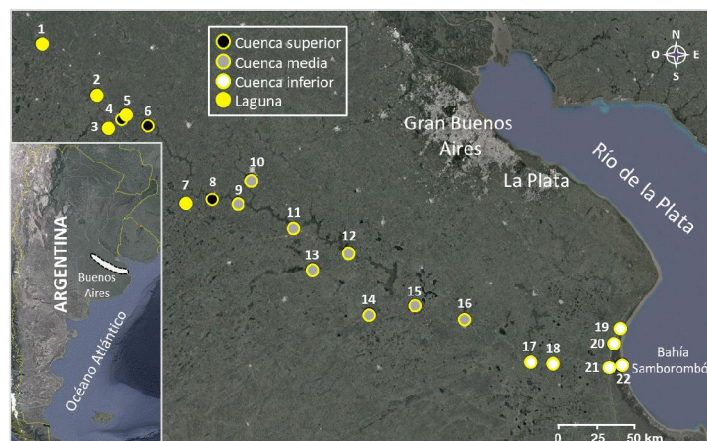


Figura 1. Estaciones de muestreo en la cuenca del Río Salado.



Materiales y Métodos

Se colectaron sedimentos superficiales (SED) con draga de acero inoxidable tipo Van Veen HydroBios y agua en 21 sitios distribuidos a lo largo de la cuenca (Fig. 1) en agosto y septiembre de 2018. El material particulado en suspensión (MPS) se obtuvo filtrando 2-3 litros de agua con discos de fibra de vidrio (GF-C) prepesados. Las muestras fueron liofilizadas y extraídas con éter de petróleo y diclorometano mediante ultrasonificación y centrifugación. Los extractos fueron concentrados bajo N₂ y fraccionados en columnas de gel de sílice eluidas secuencialmente con éter de petróleo, diclorometano y metanol. Los esteroides, contenidos en la última fracción, fueron concentrados bajo N₂ y derivatizados a sus trimetilsililéteres (BSTFA-TMCS 10:1; 2hs a 60°C). Los extractos, resuspendidos en tolueno, fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (Agilent 6850/5973) con escaneo total, en base a curvas de calibración obtenidas con mezclas de estándares (Sigma Aldrich, Steraloids). El análisis granulométrico se realizó por difracción láser (CILAS 990L) y el contenido de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno se midió por combustión catalítica a alta temperatura en un analizador elemental (Thermo CE Flash EA 1112). La concentración de clorofila en MPS se obtuvo mediante filtración (GF-C), extracción con acetona 90% y medición por espectrofotometría UV-VIS (Strickland y Parsons, 1972).

Resultados

Concentraciones

Las concentraciones de esteroides totales en el MPS son alrededor de un orden de magnitud superiores a las de los sedimentos (227±370 Vs. 14±20 µg/g, respectivamente; Tabla 1), reflejando la predominancia de material más fino (limos+arcillas) de adsorción preferencial para componentes hidrofóbicos como los esteroides en el MPS (finos: 99,9±0,2% Vs. 64±28% en MPS y sedimentos, respectivamente). Las concentraciones de esteroides normalizadas por finos muestran menor diferencia (158±226 Vs. 23±24 µg/g) mientras que las normalizadas por el carbono orgánico total que es cinco veces mayor en el MPS (COT: 7,4±2,5 Vs. 1,4±1,2%) son como cabe esperar, aún más semejantes (3268±5398 Vs. 1181±954 µg/g COT; Tabla 1). La diferencia de concentraciones que persiste entre MPS y SED reflejaría los aportes directos más frescos en el MPS y la degradación progresiva de los esteroides durante su acumulación en los sedimentos.

Tabla 1. Concentraciones de esteroides en material particulado suspendido (MPS) y sedimentos (SED) del Río Salado. Lag.: laguna; A.: arroyo; L+A: limos+arcillas; COT: Carbono Orgánico Total

	Esteroides (µg/g PS)				Total (µg/g norm. L+A)		Total (µg/g norm. COT)		Copro/ Copro+Epi		5β/5α+ colesterol		
	Coprostanol		Total		MPS	SED	MPS	SED	MPS	SED	MPS	SED	
	MPS	SED	MPS	SED									
1	Lag. El Chañar	7,2	0,4	168	8	141	13,7	1917	897	0,7	0,8	0,22	0,28
2	Lag. Mar Chiquita	1,1	0,0	95	4	65	34,1	1106	2741	1,0	0,7	0,06	0,05
3	Lag. de Gómez	1,0	0,1	79	10	81	11,8	724	3065	0,6	0,7	0,04	0,13
4	Junín	0,6	-	62	-	41	-	630	-	0,6	-	0,02	-
5	Lag. Carpincho	0,5	0,1	115	3	55	55,2	1150	2408	0,7	0,8	0,04	0,34
6	RN7 O'Higgins	15,7	0,8	158	8	106	10,8	1534	662	0,9	0,9	0,36	0,84
7	Lag. de Bragado	1,8	2,2	165	75	105	86,2	2205	2233	0,7	0,8	0,07	0,11
8	RN5 Alberti	6,9	0,0	127	5	81	8,3	1302	173	0,9	0,9	0,20	0,86
9	RP51 Chivilcoy	9,3	1,5	125	36	88	48,5	1430	910	0,9	0,9	0,32	0,21
10	A. Chivilcoy	1349	29	1771	67	1093	75,7	25890	2949	1,0	0,9	8,54	8,59
11	RP30 Riestra	10,1	0,8	286	14	173	15,4	3575	506	0,9	0,8	0,19	0,58
12	RN205 Roque P.	4,7	0,6	121	17	122	22,6	1684	641	0,8	0,8	0,26	0,29
13	A. Saladillo	5,5	0,2	252	11	245	38,3	3646	1462	0,9	0,8	0,11	0,11
14	A. Las Flores	7,3	0,0	295	1	213	1,7	3046	88	0,9	0,8	0,23	0,15
15	RN3 Monte	4,9	0,1	165	5	105	7,4	3153	801	0,8	0,8	0,13	0,16
16	Gral. Belgrano	3,5	0,3	141	8	112	11,6	2394	1016	0,9	0,8	0,11	0,33
17	RP57 Lezama	2,3	0,0	143	2	120	1,9	2615	208	0,9	1,0	0,06	0,15
18	RP2 Guerrero	2,6	0,7	145	11	103	13,0	2479	771	0,7	0,7	0,09	0,59
19	RP11 Rio Sal.	-	0,1	47	10	-	6,7	2314	693	0,8	0,6	0,04	0,34
20	RP11 Aliv. Sal.	0,4	0,1	69	7	52	7,4	2562	453	0,7	0,7	0,03	0,09
21	RP11 Canal 15	0,4	0,3	-	3	66	10,3	-	941	-	0,6	-	0,15
22	Canal 15 des.	-	0,1	-	5	-	5	-	349	-	0,9	-	0,11
	Promedio	72	2	227	15	158	23	3268	1141	0,8	0,8	0,56	0,69
	DE	301	6	370	20	226	24	5398	948	0,1	0,1	1,88	1,83

Como se observa en los desvíos estándares de las medias, tanto los esteroides en el MPS como en los sedimentos, muestran gran variabilidad espacial, aun normalizados por COT (Tabla 1), reflejando la diferencia de aportes naturales y principalmente antrópicos (esteroides fecales) entre sitios. Los mayores valores de esteroides totales en MPS ($6832 \pm 9363 \mu\text{g/g COT}$) se encuentran en la zona media de la cuenca (entre A. Chivilcoy y Monte) decreciendo progresivamente hacia la cuenca inferior ($2493 \pm 132 \mu\text{g/g COT}$) y especialmente en la cabecera que muestra valores mínimos ($1106 \pm 508 \mu\text{g/g COT}$). En los sedimentos, las concentraciones más elevadas se registran en las lagunas respecto de los valores más bajos de la cuenca inferior (2269 ± 831 Vs. $613 \pm 287 \mu\text{g/g COT}$) probablemente debido a su menor hidrodinamismo que favorece la acumulación de material (sumideros) proveniente del cauce principal y de efluentes de zonas pobladas aledañas. El Arroyo Chivilcoy presenta valores extremos de esteroides (MPS > 25.000, SED: $2949 \mu\text{g/g COT}$), que superan en 5-10 veces a los de la cuenca baja.

Composición

La composición de esteroides en toda la cuenca está dominada por los aportes de la vegetación terrestre como lo indica la abundancia de esteroides vegetales, β sitosterol, campesterol, stigmasterol (MPS: $47 \pm 13\%$, SED: $49 \pm 12\%$), con claro predominio de β sitosterol (MPS: $24 \pm 7\%$, SED: $35 \pm 11\%$). Como es de esperar por la elevada concentración de clorofila fitoplanctónica en toda la cuenca ($185 \pm 117 \mu\text{g/l}$), en el MPS se observa una mayor contribución de esteroides algales (diatomsterol) respecto de los sedimentos (MPS: $12 \pm 8\%$ Vs. SED: 4 ± 4), donde persisten diferencialmente los esteroides de mayor peso molecular de origen terrestre. El colesterol es también más abundante en el MPS que en los sedimentos (MPS: 20 ± 8 , SED: 12 ± 6) y parece tener un origen mixto, animal y algal. Entre las algas, las cianobacterias son muy abundantes durante todo el año en el Río Salado (Bazzuri et al., 2004) y su contenido de colesterol es elevado ($24 \pm 21\%$; Volkman, 1986). Los esteroides de origen fecal (coprostanol, coprostanona, epicoprostanol, 24etilcoprostanol) son también muy abundantes (MPS: $12 \pm 17\%$, SED: $14 \pm 14\%$) reflejando el impacto de desagües cloacales en la cuenca; el 24etilcoprostanol indicador de aportes fecales del ganado es abundante en El Chañar (MPS: 12% , SED: 11%) y RN5 Alberti (MPS: 5% , SED: 26%). Los sitios más contaminados son los de la zona central, especialmente el arroyo Chivilcoy y algunos casos puntuales como la laguna El Chañar (Fig. 2).

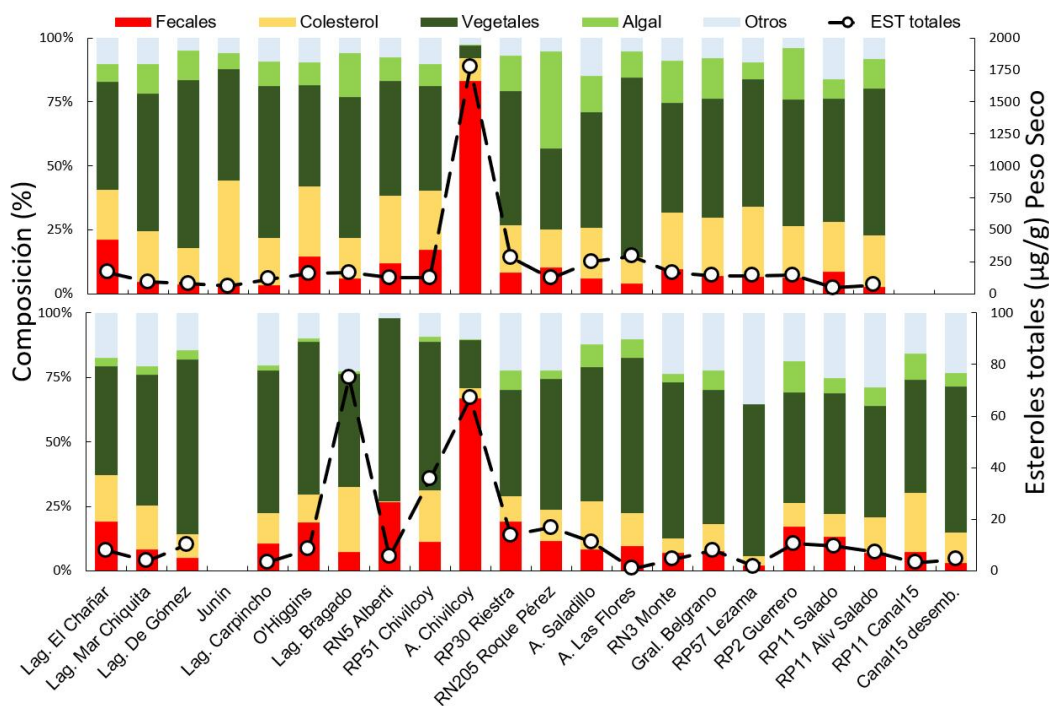


Figura 2. Concentración total y composición de esteroides en material particulado suspendido (arriba) y sedimentos (abajo) de la cuenca del Río Salado. Fecales: coprostanol + epicoprostanol + coprostanona + 24etilcoprostanol; Vegetales: β sitosterol + campesterol + stigmasterol. Algal: diatomsterol. Colesterol de origen mixto, animal y cianobacterias. Lag.: laguna; A.: arroyo.



La zona central es la más impactada, con concentraciones de coprostanol que triplican el promedio de la cuenca en MPS (230 ± 548 Vs. 72 ± 301 $\mu\text{g/g}$) y sedimentos (5 ± 12 , Vs. 2 ± 6 $\mu\text{g/g}$), probablemente reflejando la influencia de las ciudades de Bragado, Chivilcoy y Alberti. El valor extremo se registra en el arroyo Chivilcoy (MPS: 1349, SED: 29 $\mu\text{g/g}$), con una huella fresca con índices coprostanol / coprostanol + epicoprostanol (degradación) cercanos a la unidad, indicando aportes cloacales crudos. La ciudad de Chivilcoy (64.000 hab., INDEC 2010) distante a 5 km del sitio de muestreo es la fuente más probable. Este sitio supera los registros de coprostanol en sedimentos obtenidos en zonas moderadamente impactadas como el Río Uruguay (nd-1,7 $\mu\text{g/g}$; Speranza et al., 2018), el Río Mississippi (EE.UU., <1-7,5 $\mu\text{g/g}$; Writer et al., 1995) y el Río de la Plata (Montevideo, Uruguay, <1-21 $\mu\text{g/g}$; Venturini et al., 2015).

El impacto en la zona central se confirma con los índices que comparan fuentes cloacales (numerador) y no cloacales (denominador), como el coprostanol / colestanol+colesterol ($5\beta / 5\alpha + \text{colesterol}$; Writer et al., 1995). En el MPS de la zona central este índice ($1,6 \pm 3,4$) excede ampliamente el valor umbral (0,06) considerado por el autor como límite de aportes fecales significativos, con un máximo extremo en el arroyo Chivilcoy (8,6), y un patrón descendente hacia la cabecera ($0,08 \pm 0,08$) y la cuenca inferior ($0,05 \pm 0,03$). En los sedimentos, todas las estaciones excepto la laguna Mar Chiquita ($0,7 \pm 1,8$) superan el valor umbral.

Conclusiones

Los esteroides se encuentran principalmente asociados al MPS más fino y orgánico. Su composición evidencia aportes de vegetales terrestres y materia fecal en toda la cuenca. La contribución de esteroides algales es más significativa en el MPS y se reduce en los sedimentos por su degradación preferencial respecto de los de origen terrestre más persistentes. El estudio detallado de los esteroides fecales permite identificar a la laguna El Chañar en la cabecera de la cuenca afectada por aportes del ganado y humano, y una zona central muy impactada, donde el arroyo Chivilcoy alcanza concentraciones extremas, comparables a sitios contaminados como las costas de Montevideo (Uruguay) en el Río de la Plata.

Bibliografía

- Bazzuri, M.E., Gabellone, N. & Solari, L.** 2008. Variación estacional del fitoplancton en la cuenca inferior del Río Salado (Provincia de Buenos Aires). *Biología Acuática*. 24: 137-148.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos).** 2010. Censo Nacional. <http://www.indec.gob.ar> (ingresado febrero 2019).
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N. & Nichols, P.** 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research*. 30(12): 2893-2900.
- Speranza, E.D., Colombo, M., Skorupka, C.N. & Colombo, J.C.** 2018. Early diagenetic alterations of sterol biomarkers during particle settling and burial in polluted and pristine areas of the Río de la Plata Basin. *Organic Geochemistry*. 117: 1-11.
- Strickland, J.D. y Parsons, T.R.** 1972. *Bulletin 167 (2nd Edition). A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada, 310pp, Ottawa.
- Venturini, N., Bicego, M.C., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E. & Muniz, P.**, 2015. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*. 91: 461-475.
- Volkman, J.K.**, 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*. 9(2): 83-99.
- Writer, J.H., Leenheer, J.A., Barber, L.B., Amy, G.L. & Chapra, S.C.**, 1995. Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol. *Water Research*. 29: 1427-1436.