

## 1 - TITULO DEL PROYECTO

### **Rol del fraccionamiento disuelto y multiparticulado de contaminantes en su transporte y bioacumulación en la franja costera sur del Río de la Plata**

## 2.- NOMBRE DE LA/EL INVESTIGADOR TITULAR

Dr. Juan Carlos Colombo

## 3 RESUMEN DEL PROYECTO

El proyecto plantea el estudio del reparto/fraccionamiento de contaminantes y biomarcadores (hidrocarburos, bifenilos policlorados, compuestos perfluorados, alquilbencenos lineales, esteroides, metales) de propiedades físico-químicas contrastantes (solubilidad en agua, hidrofobicidad, reparto carbono orgánico/agua), entre las fase disuelta y particuladas múltiples (arenas, limos y arcillas, detritos vegetales, bolas de alquitrán y microplásticos) así como su bioacumulación en bivalvos a lo largo de la franja costera sur del Río de la Plata (9 estaciones de muestreo desde la cabecera a San Clemente). Se medirán parámetros in situ y se coleccionarán muestras de agua, sedimentos, resaca costera y bivalvos. Se fraccionarán las distintas fases mediante filtración y separación por gradiente de densidad procediéndose a su caracterización granulométrica (1-500  $\mu\text{m}$  por difracción laser), y a la determinación de su contenido de carbono orgánico y nitrógeno totales (analizador elemental), de contaminantes orgánicos (GC-FID, GC-ECD, GC-MS y UPLC-MS/MS), y de metales pesados (AAS). Se estudiarán los factores claves en el reparto de contaminantes entre la fase disuelta y las distintas fases particuladas como proceso principal que controla el transporte a lo largo del río hacia el mar y la acumulación de los residuos en bivalvos filtradores. Se evaluará en detalle el rol del tamaño de partícula, del masivo aporte alóctono de detritos vegetales y la creciente descarga de microplásticos al Río de la Plata como fases adsorbentes de contaminantes y biomarcadores de fuentes de materia orgánica que facilitan su transporte y bioacumulación.

## 4 PLAN DE TRABAJO

### 4.1 Objetivo general o marco de referencia:

Objetivo general

Estudiar el fraccionamiento de contaminantes de propiedades físicoquímicas contrastantes en fase disuelta y particuladas naturales y antrópicas (arenas, limos, arcillas, MPS, detritos vegetales, bolas de alquitrán, microplásticos) y su incidencia en el transporte y bioacumulación en bivalvos a lo largo de la costa del RLP.

#### 4.2 Objetivos específicos:

1. Analizar la composición de contaminantes orgánicos y biomarcadores (HCs, PCB, PFC, LABs, esteroides) y metales en cada una de las fases y su fraccionamiento según propiedades fisicoquímicas (solubilidad, Kow, Koc).
2. Optimizar la metodología para la extracción, caracterización y análisis de contaminantes traza en microplásticos y evaluar su rol en la dispersión y transporte de xenobióticos.
3. Evaluar la abundancia y composición de las bolas de alquitrán (tar balls) en los sedimentos costeros.
4. Estudiar la importancia del fraccionamiento diferencial en fases disueltas y particuladas en la bioacumulación de contaminantes en bivalvos a lo largo del área de estudio.

#### 4.3 Introducción, conocimientos existentes y resultados previos:

##### 4.3. a Introducción general al tema y estado del conocimiento general en el tema.

La descarga de contaminantes a través de efluentes urbano-industriales, canales, escorrentía superficial y aportes difusos afecta severamente a los sistemas acuáticos costeros. El impacto de estos aportes de contaminantes depende de un complejo entramado de factores que regulan la disponibilidad para los organismos acuáticos y poblaciones humanas, el transporte a través de la cuenca y la acumulación, entre otros procesos. En este contexto es clave el estudio del fraccionamiento de los contaminantes en la fase disuelta y en las diferentes fases particuladas de un ambiente acuático, dependiente tanto de las características de cada compartimento, así como de las propiedades fisicoquímicas de cada contaminante (Zhou et al. 2000), y la influencia de este reparto en los procesos de bioacumulación.

La hidrofobicidad de los contaminantes determina el reparto primario entre la fase disuelta y el material particulado. El material particulado, al que se asocian la mayor parte de los contaminantes hidrófobos, es a su vez heterogéneo y se puede descomponer en fases de diferente tamaño, densidad y contenido de carbono orgánico. Las partículas minerales se diferencian según su diámetro, típicamente en arenas ( $>0,062$  mm), limos ( $0,062$ - $0,004$  mm) y arcillas ( $<0,004$  mm). Este fraccionamiento basado en la textura del sedimento ha sido ampliamente estudiado en metales, en los que existe una correlación positiva muy fuerte entre la disminución del tamaño de grano y el aumento de las concentraciones de elementos traza (Forstner and Wittmann, 1983; Salomons & Forstner, 1984). La importancia del tamaño de partícula en el reparto de los contaminantes orgánicos ha sido menos estudiada, pese a que afecta significativamente su distribución (Evans et al., 1990; Wang et al., 2001; Mehler et al, 2011). El reparto en diferentes clases de tamaño de partículas es clave para comprender la acumulación de contaminantes en sedimentos y su transporte dado que las partículas más gruesas se depositan rápidamente según energía del flujo, mientras que las más finas se desplazan a mayores distancias suspendidas en el agua.

Además de las partículas minerales, los detritos vegetales pueden ser constituyentes mayoritarios del material particulado en ambientes dulceacuícolas (Gasperi et al., 2014; Tilot et al., 2019). Los aportes vegetales autóctonos y alóctonos producen partículas de variado tamaño y grado de degradación que por su menor densidad tienden a permanecer suspendidas y son fácilmente transportadas con el agua. En la línea de marea de la costa normalmente se acumula el material vegetal degradado, resaca, que cumple un rol importante en los ecosistemas costeros al proveer materia orgánica y nutrientes a las comunidades tanto acuáticas como terrestres (Harris et al., 2014). Los detritos vegetales tienen afinidad por los contaminantes orgánicos y pueden jugar un rol importante en la dinámica de estos compuestos (Benlahcen et al., 1997).

Sumado a los aportes particulados naturales, hay una creciente descarga de partículas antrópicas en los ambientes acuáticos. Los microplásticos son restos de polímeros orgánicos sintéticos (ej. polietileno, poliestireno, polipropileno, etc.) de menos de 5 mm, productos de diversos propósitos industriales o de la meteorización de plásticos de mayor tamaño (Gregory y Ryan, 1997; Shim et al., 2018). Dada la inmensa producción de plásticos y su elevada resistencia a la degradación, los microplásticos se acumulan en concentraciones crecientes en ambientes acuáticos de todo el mundo (Cole et al., 2011; Auta et al., 2017). Debido a su pequeño tamaño y baja densidad, los microplásticos resultan biodisponibles para los organismos acuáticos e incluso pueden ser transferidos tróficamente (Wright et al., 2013; Li et al., 2018). Además, los microplásticos adsorben eficientemente los contaminantes orgánicos, tales como PCBs, pesticidas organoclorados y PAH, y los metales, contribuyendo a su transporte y transferencia en la cadena trófica (Mato et al. 2001; Rios et al., 2007; Holmes et al., 2012; Andrady, 2017). Al ser en general partículas de baja densidad, los microplásticos también se acumulan en la línea costera junto con la resaca, pudiendo afectar incluso el proceso de descomposición de los detritos vegetales (Esiukova 2016; Litchfield et al., 2020).

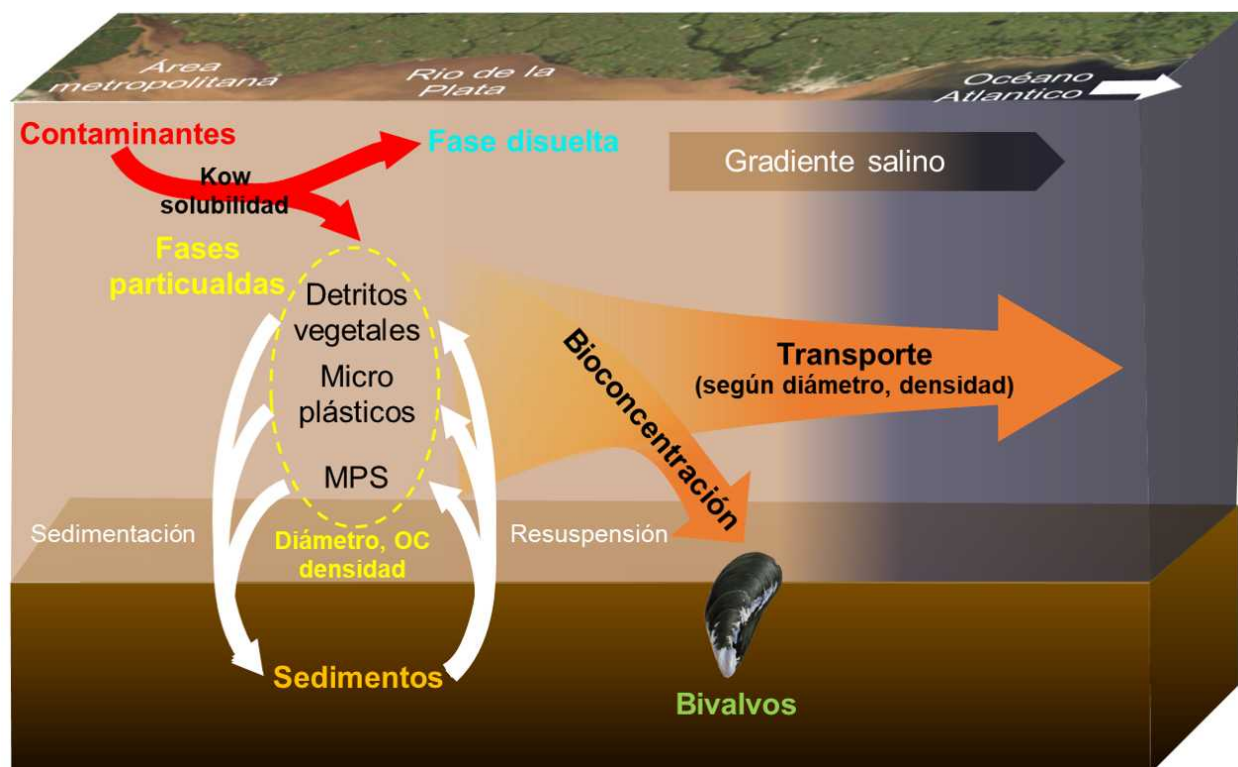
Otro aporte particulado antrópico particularmente importante en ambientes severamente impactados por contaminación petrogénica son las bolas de alquitrán o “tar balls”. Se trata de residuos de petróleo degradado y condensado en forma de partículas esféricas de consistencia sólida o semisólida, provenientes de múltiples fuentes tales como derrames accidentales, lavados de sentinas, efluentes industriales e incluso aportes atmosféricos (Goodman, 2003; Posfai et al., 2004; Suneel et al., 2013). Si bien se trata de residuos de petróleo, su composición es variable y consiste en una compleja mezcla de alcanos, hopanos, hidrocarburos aromáticos, parafinas y otros compuestos orgánicos que se pueden liberar al ambiente y causar efectos tóxicos en los organismos acuáticos (Chandru et al., 2008; Warnock et al., 2015). Por su naturaleza hidrofóbica y su superficie adhesiva, las tar balls no solo coalescen entre sí sino que también se adhieren a las partículas minerales e incluso a los microplásticos (Goodman 2003; Veerasingam et al., 2016)

El estudio del reparto ambiental y transporte de contaminantes en fases competitivas es especialmente interesante en un sistema acuático de elevada turbidez y severamente contaminado como el Río de la Plata. Este estuario drena la segunda cuenca más grande de Sudamérica, transportando anualmente  $\sim 160 \times 10^6$  toneladas de sedimentos, y se divide en 3 zonas: interna (sedimentación del delta fluvial), intermedia (transporte de sedimentos) y externa (mezcla y sedimentación), con una zona de máxima turbidez entre estas dos últimas (Framinian y Brown, 1996). El Río de la Plata tiene una gran importancia ecológica, ya que es una zona de cría y de desarrollo juvenil

de muchas especies de peces y es un reservorio de numerosos organismos bentónicos (Acha et al., 2008). Además, incluye a la Bahía de Samborombón, que es uno de los humedales más importantes de la Argentina. Sobre los márgenes del Río de la Plata se concentra la mayor parte de la población de Argentina y Uruguay, en especial en las ciudades de Buenos Aires y Montevideo y sus alrededores, razón por la cual el estuario se ve seriamente afectado por la contaminación y la sobrecarga de nutrientes (Nagy et al., 2002; Huret et al., 2005; Colombo et al., 2011).

Entre estos contaminantes se destacan los PCBs, ampliamente distribuidos a partir de usos multipropósito incluyendo pinturas, fluidos hidráulicos y aislantes (Stevens et al., 2003), los hidrocarburos aromáticos de origen petrogénico y pirogénico (Colombo et al., 2006), los compuestos perfluorados (PFC), ampliamente sintetizados a escala industrial como surfactantes e ignífugos entre otros usos (Key et al., 1997; Paul et al., 2009) y los metales, contaminantes ubicuos en los efluentes urbano-industriales. Además, existen compuestos que poseen baja a nula toxicidad, pero sirven como biomarcadores de contaminación cloacal, tales como los alquilbencenos lineales (LABs), precursores en la elaboración de detergentes, y los esteroides fecales (ej. coprostanol), formados por reducción microbiana de los esteroides (p.ej. colesterol) en el tracto digestivo.

El complejo proceso de fraccionamiento disuelto y multiparticulado en el Río de la Plata, que se resume en la figura 1, regula la acumulación de contaminantes en los sedimentos, su transporte a lo largo del estuario (y por ende la contribución al océano) y la asimilación por parte de organismos detritívoros. El presente proyecto propone estudiar por primera vez este fraccionamiento en un ambiente caracterizado por una elevada turbidez, un alto contenido orgánico y masivas descargas urbano-industriales. Asimismo, se abordará por primera vez en la región el estudio de contaminantes adsorbidos en los microplásticos, que tienen un interés creciente a nivel global.



**Figura 1.** Esquema del fraccionamiento de contaminantes entre fases disueltas y particuladas, su transporte y la acumulación en bivalvos.

#### 4.3. b Principales contribuciones de otros al problema o interrogante

La problemática propuesta ha sido abordada principalmente desde la perspectiva del reparto disuelto-particulado, pero raramente estudiando simultáneamente diferentes fases particuladas. Karickhoff et al. (1978) demostraron la importancia del contenido orgánico de las partículas en el proceso de adsorción de contaminantes hidrofóbicos (hidrocarburos aromáticos y compuestos organoclorados) y del tamaño de partículas, hallando que las arenas son 50-90% menos efectivas como sorbentes que los finos. Además, observaron que el índice de reparto octanol agua ( $K_{ow}$ ) predice efectivamente el reparto de contaminantes en el material particulado, tal como fue confirmado por estudios posteriores de la adsorción de sustancias de acuerdo con el  $K_{ow}$  y el coeficiente de reparto carbono orgánico/agua (Wang et al., 2001; Rabodonirina et al., 2015; He et al., 2016). Zhou y Rowland (1997) estudiaron el proceso de adsorción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos al material particulado de ambientes estuariales a través del gradiente salino, hallando que la adsorción depende no solo del contenido total de materia orgánica que recubre las partículas sino también de la composición de la misma, que es muy variable. Asimismo, observaron que la salinidad afecta significativamente este proceso al afectar la hidrosolubilidad de los contaminantes. Similarmente, Burgess et al. (2001) demostraron que varios factores afectan la partición de contaminantes en el material particulado, en especial el contenido húmico, lo que explica la elevada variabilidad de este reparto. La relación inversa entre la concentración particulada de metales y el tamaño de partícula se

vincula con el aumento exponencial del área superficial con la disminución del diámetro de partícula y con el enriquecimiento de sorbentes como los óxidos de hierro y manganeso y la materia orgánica en la fracción fina de los sedimentos (Horowitz, 1991). Si bien los sedimentos actúan como reservorio a largo plazo de contaminantes, también pueden liberarlos a las fases suspendidas y disueltas, especialmente cuando son disturbados (ej. arrastre por movimientos de marea, dragado, actividad de organismos bénticos, etc.) ya que estas afectan las propiedades fisicoquímicas de los sedimentos y el agua circundante, acelerando la desorción, la degradación y la actividad microbiana (Eggleton y Thomas, 2004).

De las restantes fases particuladas, los microplásticos han sido extensamente estudiados, analizándose su composición microscópica y su abundancia en ambientes acuáticos de todo el mundo. Sin embargo, el conocimiento del contenido y composición de contaminantes de los microplásticos es todavía fragmentario. Mato et al. (2001) halló niveles de PCB, pesticidas organoclorados y nonilfenoles en microplásticos marinos comparables a las del material en suspensión y los sedimentos, destacando la alta capacidad de acumulación de contaminantes en los plásticos del agua así como la capacidad de liberar sustancias tóxicas propias de los plásticos durante su meteorización. Rios et al. (2007) encontraron múltiples contaminantes orgánicos persistentes (PCB, pesticidas organoclorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos) en microplásticos de ambientes marinos que pueden jugar un rol clave en el transporte de estos tóxicos y en su transferencia a la biota.

Si bien han sido menos estudiados que los microplásticos, los tar balls plantean un serio riesgo para las comunidades acuáticas y pueden ser muy abundantes en sedimentos costeros donde por su baja densidad se asocian con los microplásticos y por su hidrofobicidad pueden acumular contaminantes orgánicos (Herrera et al; 2018b). Los detritos vegetales han sido escasamente estudiados como fase particulada pero pueden absorber de manera altamente efectiva contaminantes orgánicos tales como hidrocarburos policíclicos que se asocian fuertemente a los detritos algales de la línea de marea (Zhang et al., 2019). Benlahcen et al. (1997) encontraron que los detritos vegetales, abundantes en algunos sedimentos limosos, tienen una elevada afinidad por los hidrocarburos policíclicos aromáticos y están involucrados en la retención de estos compuestos en la matriz del sedimento. Similarmente, Pierard et al. (1996) hallaron que los detritos vegetales poseen alta afinidad por los PCB, probablemente porque su estructura degradada facilita la adsorción.

La problemática planteada ha sido escasamente estudiada en el Río de la Plata, más allá de las contribuciones del grupo de trabajo del presente proyecto. Pazos et al. (2018) han estudiado la presencia de microplásticos en la franja costera del Río de la Plata, maximizando en las áreas urbanas y su asociación con el plancton. Posteriormente, Pazos et al. (2020) detectaron la presencia de microplásticos en el bivalvo *Limnoperna fortunei* a lo largo de la franja costera del Río de la Plata, pero no hay estudios del contenido de contaminantes en esta fase que es cada vez más abundante en la franja costera.

#### 4.3.c Principales contribuciones al tema por parte del grupo del proyecto.

El grupo de trabajo ha desarrollado una extensa labor en temas vinculados a la temática propuesta, abordándola desde diferentes perspectivas. Fruto de la labor realizada en los últimos 5 años es la publicación de 24 trabajos en Congresos, 13 en revistas internacionales y 2 informes técnicos. Una de las principales líneas de investigación desarrolladas es el estudio biogeoquímico de la materia orgánica y los contaminantes asociados en el Río de la Plata, especialmente en el área metropolitana de Berazategui donde descarga la cloaca máxima de la ciudad de Buenos Aires y el conurbano sur, lo que resulta en una tasa de sedimentación de unos 5 cm por año (Colombo et al., 2007c). El material en sedimentación colectado en esta zona está enriquecido en materia orgánica fresca (carbono orgánico total:  $7,7 \pm 5,5\%$ ) con lípidos ricos en componentes lábiles (Speranza y Colombo, 2009; Colombo et al., 2011; Speranza et al. 2013) además de contaminantes persistentes resultando en flujos verticales masivos tanto de compuestos orgánicos ( $1387 \pm 2008$ ;  $47 \pm 55$  y  $1,6 \pm 1,8 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y PCBs, respectivamente; Colombo et al., 2007a, 2007b, 2011) como metales pesados (Zn:  $210 \pm 146$ ; Cu:  $70 \pm 56 \text{ mg m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ ; Tatone et al., 2013) que se acumulan en los sedimentos subyacentes (Colombo et al., 2007c, 2011; Tatone et al., 2009). En los sedimentos se analizó la composición química general (C, N, carbohidratos, aminoácidos y lípidos) y la concentración de distintos contaminantes (ALI, ARO, PCBs, pesticidas organoclorados, PBDEs, dioxinas y metales pesados), observándose un decaimiento exponencial de las concentraciones y composición de la señal con la distancia a la costa y reducción hacia el norte y sur del área metropolitana de Buenos Aires (Colombo et al. 1990, 2005, 2006, 2007a, 2007b; Tatone et al. 2009, 2013). Las diversas contribuciones de materia orgánica, en especial el aporte cloacal, fue evaluado mediante el análisis de esteroides. Se observaron grandes concentraciones de esteroides fecales en el material sedimentable y los sedimentos de esta zona, en contraste con la predominancia de esteroides vegetales en otros sectores de la cuenca (Speranza et al., 2018). Los estudios sobre la dinámica de sólidos del estuario se extendieron a la zona de máxima turbidez en la Bahía de Samborombón donde se estudió el comportamiento y la distribución de metales traza a lo largo del gradiente fluvio-marino a través de la zona máxima turbidez. Allí pudo observarse un comportamiento particular del Mn a lo largo del gradiente de salinidad denotando intensos cambios de fase disuelto-particulado tanto en la columna de agua como en los sedimentos del fondo (Tatone et al., 2015). Posteriormente, se estudió por primera vez el fraccionamiento geoquímico de metales mediante procedimientos de extracción química secuencial en ambientes costeros con impacto antrópico contrastante en la Cuenca del Plata logrando un importante grado de avance en el conocimiento de la especiación y la evaluación de riesgos (Tatone et al., 2020).

El impacto de la descarga de efluentes urbano-industriales sobre la biota fue estudiado por este grupo de trabajo principalmente en sábalos (*Prochilodus lineatus*) como focalizador crítico en la vía detrítica (Colombo et al., 2000) y almejas (*Corbicula fluminea*), bivalvo filtrador que bioconcentra eficientemente los contaminantes y es utilizado como organismo centinela (Colombo et al., 1995, 1997).

Si bien se ha estudiado extensamente la dinámica biogeoquímica de contaminantes en sedimentos y material particulado en suspensión y sedimentable, aun no se realizó el estudio detallado en distintas clases de talla y en partículas de distinta características y composición.

#### 4.3.d Resultados preliminares.



El material sedimentable y los sedimentos del Río de la Plata, extensamente estudiado en términos de flujos verticales, composición lipídica, de contaminantes orgánicos y metales, ha sido inspeccionado microscópicamente observándose la abundancia de detritos vegetales, así como la presencia de microplásticos y tar balls.

La resaca de Berazategui contiene elevadas proporciones de esteroides fecales (3,3% de los esteroides totales), mientras que la colectada en la Bahía de Samborombón solo tiene trazas de este marcador fecal (<0,01%). Las almejas integran las fuentes de materia orgánica; mientras que en las costas de Berazategui poseen una composición de esteroides enriquecida en esteroides fecales (especialmente coprostanol y epicoprostanol), las almejas colectadas en el Río Uruguay resultan enriquecidas en esteroides vegetales (principalmente campesterol y sitosterol) y tienen proporciones muy bajas de esteroides fecales.

#### **4.4, Actividades, cronogramas y metodología.**

##### **Hipótesis:**

1. El material particulado más fino y menos denso adsorbe eficientemente los contaminantes orgánicos y metales facilitando su transporte hacia el océano.
2. Los detritos vegetales son un componente mayoritario del material en suspensión y poseen alta afinidad por los contaminantes orgánicos.
3. Los microplásticos son ubicuos con alta capacidad de adsorción de contaminantes.
4. Los bivalvos integran la señal de contaminación de las fases disuelta y multiparticuladas.
5. Los bivalvos incorporan microplásticos por lo que pueden concentrar los contaminantes asociados a estas partículas.

##### **Muestreo:**

El área de estudio se extiende a lo largo de 200 km de costa del Río de la Plata donde se han planificado 9 sitios de muestreo, desde San Isidro hasta San Clemente (Figura 2). En cada sitio se medirán parámetros fisicoquímicos estándares de calidad del agua: temperatura, oxígeno disuelto, pH, conductividad, potencial de óxido reducción, turbidez y salinidad con una sonda multiparamétrica (Horiba U52, YSI 6600V2) y clorofila y materia orgánica coloreada disuelta con un fluorómetro portátil (Turner C3) y se colectarán muestras de agua en botellas de vidrio color ámbar (con wader a ~50m de la costa), de detritos vegetales y microplásticos (con red de 355  $\mu$ m), sedimentos costeros (adyacentes a la línea de costa), resaca y bivalvos (mejillones y almejas) en frascos de vidrio.





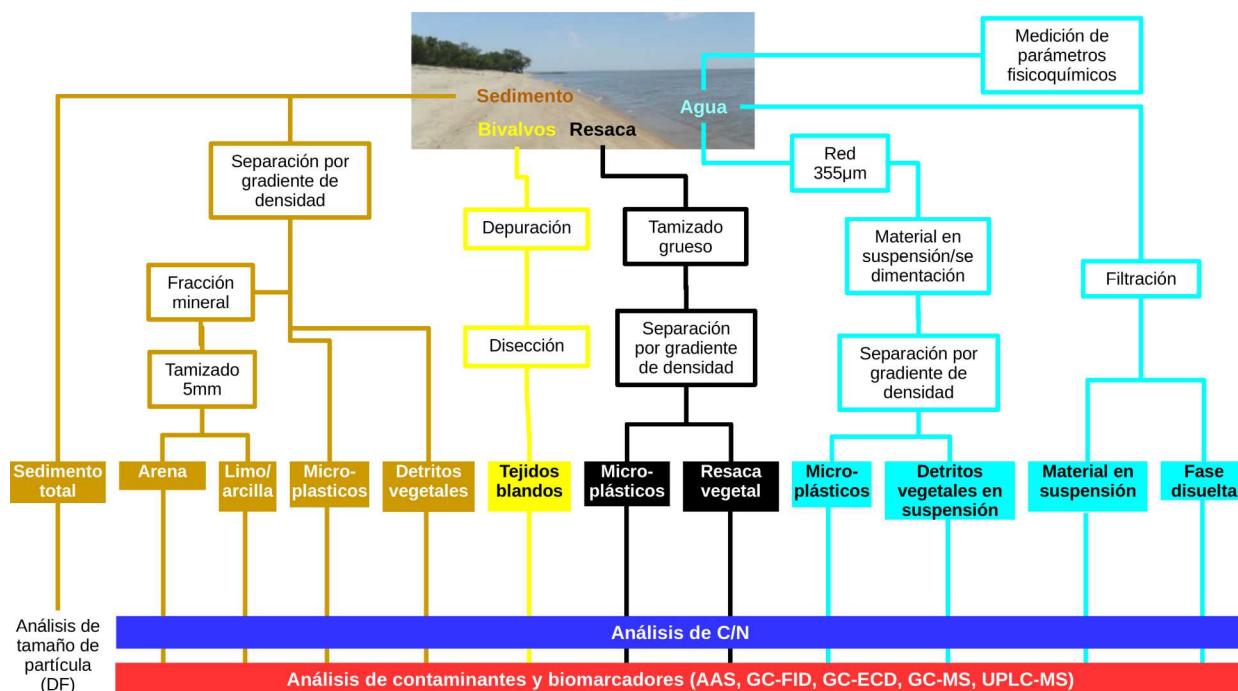
Figura 2. Área de estudio y sitios de muestreo

Procesamiento general de muestras:

El esquema general de procesamiento de muestras se presenta en la Figura 3.

**Sedimentos:** Luego de secar la muestra por liofilización, una alícuota se destinará al análisis de tamaño de partículas por difracción láser (Cilas 990 L), otra se reservará para el análisis de PFCs y otra para el fraccionamiento de fases. Para la separación de las fases minerales de los detritos vegetales y los microplásticos se compararán metodologías basadas en gradientes de densidad con  $\text{ZnCl}_2$  (Duan et al. 2020) y etanol (Herrera et al., 2018a). La fracción conteniendo las partículas minerales será liofilizada y tamizada con una malla de 0,062mm para separar las arenas de los sedimentos finos.

**Resaca:** Se retirará el material grueso tamizando con una malla de 5 mm y se fraccionará mediante gradiente de densidad para separar los detritos vegetales de los microplásticos.



**Figura 3.** Esquema general del procesamiento de muestras (DF: difracción láser, AAS: espectroscopia de absorción atómica, GC: cromatografía gaseosa, FID: detector de ionización en llama, ECD: detector de captura electrónica, UPLC: cromatografía líquida de ultra performnace; MS: espectrometría de masas).

**Bivalvos:** Serán depurados durante 24 horas con recambios periódicos de agua, luego de lo cual serán pesados y medidos. A continuación, los bivalvos serán agrupados en pools según peso y abiertos y se extraerán con un bisturí los tejidos blandos hacia un frasco de vidrio donde serán almacenados a -20°C hasta su análisis.

**Agua:** Se colectarán muestras de 8 litros en botellones de vidrio caramelo, que serán filtradas con discos de fibra de vidrio (grado GF/F) previamente calcinados, enjuagados con solvente y pesados. Los filtros serán secados a 40°C y pesados para la determinación gravimétrica del material en suspensión colectado. El agua filtrada (fase disuelta) será extraída con discos de C18 (Speedisk, Avantor) para compuestos orgánicos y con discos de extracción en fase sólida quelantes (3M Empore Chelating) para metales. Adicionalmente se colectarán muestras de 1 litro para el análisis de C/N, PFCs y metales. Para la recolección de microplásticos y detritos vegetales se utilizará una red de 355 µm, separándose luego estas dos fases por gradiente de densidad mediante la optimización metodológica mencionada anteriormente.

#### Inspección microscópica:

Las muestras serán inspeccionadas bajo lupa binocular para evaluar la composición general de diferentes fases particuladas. Dada su naturaleza adhesiva, las tar balls no se pueden separar de las partículas minerales y microplásticos por lo que su abundancia será estimada en base al recuento por inspección visual.

#### Análisis de Carbono y Nitrógeno:

Las muestras de agua se filtrarán en discos de fibra de vidrio (GF/F) precombustionados para separación de fracciones disuelta y particulada. Finalmente, el contenido de carbono orgánico total y de nitrógeno se determinará en las fracciones de sedimentos, resaca, material en sedimentación/suspensión y agua filtrada mediante combustión catalítica a alta temperatura en un analizador elemental (Thermo Finnigan, CE FlashEA 1112).

#### Análisis de contaminantes y biomarcadores:

Para el análisis de contaminantes orgánicos y biomarcadores, alícuotas del material particulado (material en suspensión, sedimentos, detritos vegetales y microplásticos) serán extraídas con éter de petróleo y diclorometano (1:1) por ultrasonificación. Los bivalvos serán extraídos homogenizando los tejidos con diclorometano. Los Speedisk conteniendo los compuestos orgánicos disueltos serán eluidos con acetato de etilo y diclorometano. Los extractos serán concentrados bajo flujo de  $N_2$  y separados mediante cromatografía en columnas de gel de sílice de 1g eluidas con éter de petróleo (hidrocarburos alifáticos, LABs y PCBs), diclorometano (PAHs) y metanol (esteroides). Luego de su concentración serán analizados por GC-FID (ALI; Agilent 7890), GC-ECD (PCBs; Agilent 7890) y GC-MS (LABs, PAHs, esteroides; Agilent 6850-5973N, Waters Micromass Quattro Micro GC-MS-MS) mediante métodos estandarizados en el LAQAB (Colombo 2005a, 2005b). Para el análisis de esteroides, los extractos serán previamente derivatizados con BSTFA/TMCS a sus respectivos trimetilsililéteres (Speranza et al, 2018).

Para el análisis de compuestos perfluorados, los sedimentos serán extraídos con  $NH_4OH$  metanólico. Los extractos de los sedimentos y las muestras de agua serán procesados mediante extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos de intercambio aniónico débil (Strata X-AW) y los extractos serán purificados mediante elución por cartuchos de carbón activado (Envi-Carb; Thompson et al., 2011). Los extractos serán concentrados y cuantificados por cromatografía líquida de ultraperformance acoplada a espectrometría de masas con doble cuadrupolo (UPLC-MS/MS) en modo de escaneo de reacción múltiple (MRM).

Para el análisis de metales pesados en sedimentos, material en suspensión, resaca y bivalvos, las muestras serán digeridas con agua regia (3:1 v/v,  $HCl - HNO_3$ ) y  $H_2O_2$  a 100 °C. Luego de la digestión, los extractos serán centrifugados, diluidos con agua deionizada y analizados para Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb por espectrometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno y horno de grafito. Las muestras de agua, filtradas a 0,45  $\mu m$ , serán inyectadas directamente en el horno de grafito para su análisis.

#### Cronograma:

Año 1	Mes											
Tareas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Muestreo												
Optimización metodológica												
Procesamiento de muestras												
Análisis instrumental												
Análisis de datos y redacción de manuscritos												

Año 2	Mes											
Tareas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Muestreo												
Procesamiento de muestras												
Análisis instrumental												
Análisis de datos y redacción de manuscritos												

Año 3	Mes											
Tareas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Muestreo												
Procesamiento de muestras												
Análisis instrumental												
Análisis de datos y redacción de manuscritos												

#### **4.5 Resultados esperados.**

Se espera comprender el complejo proceso de reparto de contaminantes en un sistema acuático turbio y con alta carga de detritos vegetales, identificando las propiedades más relevantes de estos compuestos y de las diferentes fases particuladas y disuelta que afectan el fraccionamiento. Asimismo, se evaluará el efecto del reparto diferencial de contaminantes sobre su transporte y el aporte hacia la zona marina atravesando el gradiente salino. Además, se espera conocer el rol de la creciente contaminación con microplásticos en la dinámica biogeoquímica de contaminantes. Finalmente, se prevé poder determinar la concentración de contaminantes y marcadores cloacales en cada una de las fases y en los tejidos de bivalvos, lo que permitirá evaluar mejor el impacto del fraccionamiento en la transferencia a la biota y la utilidad de estos organismos filtradores que integran múltiples señales.

#### **4.6 Difusión de los resultados.**

Los resultados obtenidos serán presentados en Congresos nacionales e internacionales de temáticas afines al proyecto y en artículos científicos en revistas periódicas internacionales indexadas. Asimismo, se prevé la divulgación de los resultados obtenidos a través de conferencias y charlas organizadas por instituciones del sistema universitario y científico.

#### **4.7 Protección de los resultados:**

Los resultados de este proyecto no serán pasibles de protección de la propiedad intelectual.

#### **4.8 Actividades de transferencia (si corresponde)**

Los resultados de este proyecto podrán ser de interés para los municipios costeros en lo relativo a la contaminación y biodisponibilidad en la fase particulada que adsorbe compuestos potencialmente tóxicos y transferibles a la cadena trófica (bivalvos, peces). Se planificarán charlas y reuniones con el objeto de difundir los resultados y riesgos potenciales.

### **5 CONFORMACIÓN DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN**

#### **5.1 Justifique y fundamente las razones de la asociación entre las/los distintos investigadores que llevarán adelante el proyecto.**

El grupo de trabajo está conformado por el personal del LAQAB, dirigido por el Dr. Colombo, que posee una larga trayectoria en el área de la biogeoquímica ambiental y una amplia experiencia en técnicas analíticas y que ha dirigido más de 12 proyectos de investigación.

- Dr. Juan Carlos Colombo (Investigador Principal, CIC): Dirección general del proyecto. Análisis instrumental (GC, MS). Análisis e interpretación de datos. Administración del subsidio. Redacción de manuscritos.
- Dr. Eric Demian Speranza (investigador Adjunto, CONICET): Codirección del proyecto. Análisis instrumental (GC, LC, MS). Análisis e interpretación de datos. Redacción de manuscritos.
- Dr. Leandro Martin Tatone (investigador Adjunto, CONICET): Muestreo. Procesamiento de muestras. Análisis instrumental (AAS). Análisis e interpretación de datos. Redacción de manuscritos.
- M.Sc. Carolina Migoya (Profesional de Apoyo Principal, CONICET): Procesamiento general de laboratorio, extracción y purificación de muestras. Análisis instrumental (GC).
- M.Sc. Carlos Skorupka (Docente-Investigador UNLP): Preparación de muestras. Análisis instrumental (C/N). Análisis e interpretación de datos. Redacción de manuscritos.
- Lic. Santiago Heguilor (Becario Doctoral CONICET): Muestreo. Preparación de muestras. Análisis instrumental (GC, HPLC, MS). Análisis e interpretación de datos. Redacción manuscritos.
- Lic. Cinthya Ribero (Becaria Doctoral, FONCyT): Muestreo. Preparación de muestras. Análisis instrumental (GC, LC, MS). Análisis e interpretación de datos. Redacción manuscritos.

**5.2 Indique de manera similar los mecanismos de interacción con otros grupos que contribuyan de manera significativa a la ejecución del proyecto.**

No corresponde para el proyecto propuesto

**5.3 Describa los antecedentes de cooperación entre las/los participantes, se haya plasmado o no en publicaciones o desarrollos**

El grupo de trabajo lleva casi dos décadas de trabajo conjunto en temáticas relacionadas a la del presente proyecto en el Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica (LAQAB), perteneciente a la Facultad de Ciencias Naturales y Museo, de la Universidad Nacional de la Plata (FCNyM, UNLP). Los participantes trabajaron juntos en varios proyectos de investigación en los cuales estudiaron la dinámica de los contaminantes en diversos puntos de la Cuenca del Plata. Los resultados de esta cooperación están plasmados en la publicación conjunta (ver literatura citada) de más de 30 artículos en revistas científicas indexadas y más de 70 comunicaciones en congresos nacionales e internacionales. Los participantes también realizaron de manera conjunta actividades de docencia de grado (Química Ambiental y Ciclos Biogeoquímicos, Introducción a la Botánica, y Estadística, FCNyM, UNLP; Biología General, y Química y Física del ambiente, UNAJ) y posgrado (Química Ambiental, Maestría en Ecohidrología, UNLP). Asimismo, los integrantes del grupo también desarrollaron actividades de transferencia y servicios a terceros para organismos públicos y empresas (p.ej. Secretaria

de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, Defensoría del Pueblo de la Provincia de Buenos Aires, Repsol-YPF).

## 6. VIABILIDAD Y FACTIBILIDAD TÉCNICA.

El Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica (LAQAB) tiene una superficie de 500 m<sup>2</sup> y está sectorizado en 7 laboratorios (análisis biológicos, análisis orgánicos, instrumental, espectrometría de masas, digestión para inorgánicos, sedimentología y biogeoquímica experimental), oficinas, sala de reuniones, depósito y taller. Los laboratorios cuentan con un completo equipamiento básico, que incluye balanzas granatarias y analíticas, homogeneizadores de tejido, baños termostatzados, planchas calefactoras, campanas de extracción, centrífugas, equipos de destilación, bidestilación y deionización de agua, lupa y microscopio binocular, espectrofotómetros UV-VIS e IR, sistemas de extracción acelerada a microondas, estufas de cultivo, mufla y refrigeradores. Con respecto al instrumental analítico, el LAQAB cuenta con el siguiente equipamiento:

- Dos HRGC Agilent (6890 y 7890A) con ionización de llama, captura electrónica y autosamplers.
- Un HRGC Agilent 6850 - MS Agilent 5973 (impacto electrónico) y autosampler.
- Un HRGC Perkin Elmer Clarus 500- MS (impacto electrónico; ionización química) y autosampler.
- Un HRGC Agilent 7890A-tandem MS/MS Waters-Micromass Quattro Micro y autosampler.
- Un espectrómetro de masas de alta resolución de sector magnético Waters AutoSpec Premier, con HRGC Agilent 7890A (con autosampler).
- Un HPLC Waters Alliance con detector espectrofotométrico UV-visible y colector de fracciones.
- Un UPLC-MS/MS Waters Acquity, con bomba binaria doble, autosampler, detector fotométrico de arreglo de diodos y espectrómetro de masas en tandem TQ, con ionización por electrospray.
- Un Espectrómetro de absorción y emisión atómica Thermo Elemental Solaar M5, con atomizador de llama y horno de grafito.
- Dos espectrofotómetros UV-visible de doble haz (Metrolab 325 y Hitachi U-2001).
- Un analizador de tamaño de partículas por difracción láser (CILAS 900 L).
- Un analizador de Carbono y Nitrógeno Thermo Finnigan Flash EA 1112.

El depósito cuenta con freezers y heladeras para el almacenamiento de muestras y equipamiento de muestreo, que incluye draga de acero de tipo Van Veen, corers de gravedad, sondas multiparamétricas, botellas de muestreo de agua tipo Niskin y trampas de sedimento fijas y derivantes. Además, se dispone de un vehículo para muestreo (Renault Kangoo) y embarcaciones de pequeño y mediano porte.



## **7, ASPECTOS ÉTICOS.**

La propuesta y plan de trabajo no amerita el análisis desde el punto de vista ético, y no incluye objetos y usos identificados en la investigación humana.

## **8, ASPECTOS DE SEGURIDAD LABORAL AMBIENTAL Y BIOSEGURIDAD RELACIONADOS CON EL PROYECTO.**

Las actividades de laboratorio se realizarán siguiendo con las medidas de bioseguridad vigentes en el LAQAB, que cuenta con un completo stock de elementos de protección personal, cabinas extractoras (para el manejo de sustancias volátiles) y kits de primeros auxilios. Tanto durante las tareas de muestreo como las de laboratorio el personal afectado al proyecto cuenta con cobertura de aseguradora de riesgos de trabajo.

## **9, AUTORIZACIONES CORRESPONDIENTES:**

No aplicable al presente proyecto.

## **10 RECURSOS FINANCIEROS**

El monto solicitado en el proyecto se destinará principalmente a bienes de consumo (\$ 410.000,00) para la realización de los análisis como gases especiales, solventes, ácidos, reactivos, cartuchos SPE, filtros, insumos cromatográficos (estándares, material de referencia, columnas, trampas). Se incluyen gastos para equipamiento menor como plancha calefactora, portafiltros inoxidable, pipetas automáticas y bibliografía (\$ 285.000,00) además gastos para viajes de muestreo (\$ 90.000,00), difusión de resultados (\$ 50.000,00) y otros gastos no contemplados (\$ 15.000,00).

## **11. DEDICACIÓN AL PROYECTO**

Todos los integrantes tendrán una dedicación al proyecto igual o superior al 50%, como se detalla en el formulario del mismo:

Dr. J.C. Colombo (Titular, investigador ppal. CIC: 50%); Dr. E. D. Speranza (CoTitular, Investigador adjunto CONICET: 75%); Dr. L.M. Tatone (investigador adjunto CONICET: 75%); M.Sc. C. Skorupka (Docente-investigador UNLP: 50%); M.Sc. M.C. Migoya (Prof. Ppal. CONICET: 50%); Lic. S. Heguilor (Becario CONICET: 100%); Lic. C.M. Rivero (Becaria ANPCYT: 100%).

### **Bibliografía:**

- Acha, E.M., Mianzan, H., Guerrero, R., Carreto, J., Giberto, D., Montoya, N., Carignan, M., 2008. An overview of physical and ecological processes in the Río de la Plata Estuary. *Cont. Shelf Res.* 28, 1579-1588.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment- A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102, 165-176.
- Andrady, A.L., 2017. The plastic in microplastics: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 12-22.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment- A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102, 165-176.
- Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., Garrigues, P., 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 298-305.
- Burgess, R.M., Ryba, S.A., Cantwell, M.G., Gundersen, J.L., 2001. Exploratory Analysis of the Effects of Particulate Characteristics on the Variation in Partitioning of Nonpolar Organic Contaminants to Marine Sediments. *Water Res.* 35, 4390-4404.
- Chandru, K., Zakaria, M.P., Anita, S., Shahbazi, A., Sakari, M., Bahry, P.S., Mohamed, C.A.R., 2008. Characterization of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar-balls collected from the East Coast of Peninsular Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 950-962.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588-2597.
- Colombo, J.C., Khalil, M.F., Arnac, M., Horth, A.C., Catoggio, J.A. 1990. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the Río de la Plata, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 24, 498-505.
- Colombo, J.C., Bilos, C., Campanaro, M., Rodríguez Presa, M.J., Catoggio, J.A. 1995. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by the asiatic clam *Corbicula fluminea*: Its use as sentinel organism in the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 29: 914-927.
- Colombo J.C., Silverberg N., Gearing J.N. 1997. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough-II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis. *Org. Geochem.* 26, 257-274.
- Colombo, J. C., Bilos, C., Remes Lenicov, M., Colautti, D., Landoni, P. & Brochu, C. 2000. Detritivorous fish contamination in the Río de La Plata estuary. A critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Can. J. Fish. Aquatic Sci.* 57, 1139-1150.
- 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., Lasci, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C.N. 2005b. Sources, vertical fluxes and accumulation of aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8227-8234.
- Colombo, J. C., Capelletti, N., Lasci, J., Migoya, M. C., Speranza, E. & Skorupka, C. N. 2006. Sources, vertical fluxes and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 40, 734-740.
- Colombo JC, Cappelletti N, Migoya MC, Speranza E. 2007a. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río de la Plata Estuary: 1-Aliphatic hydrocarbons. *Chemosphere* 68, 2128-2135.
- Colombo JC, Cappelletti N, Migoya MC, 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 JC, Cappelletti N, Speranza E, Migoya MC, Lasci MJ, 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
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Williamson, M., Migoya, M.C., Speranza, E., Sericano, J., Muir, D.C.G. 2011. Risk ranking of multiple-POPs in detritivorous fish from the Río de la Plata, *Chemosphere* 83, 882-889.
- Duan, J., Han, J., Zhou, H., Lau, Y.L., An, W., Wei, P., Cheung, S.G., Yang, Y., Tam, N.F., 2020. Development of a digestion method for determining microplastic pollution in vegetal-rich clayey mangrove sediments. *Sci. Total Environ.* 707, 136030.
- Eggleton, J., Thomas, K. V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973-980.
- Esiukova, E. 2016. Plastic pollution on the Baltic beaches of Kaliningrad region, Russia. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 1072-1080.

- Evans, K.M., Gill, R.A., Robotham, P.W.J., 1990. The PAH and organic content of sediment particle size fractions. *Water. Air. Soil Pollut.* 51, 13–31.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin
- Framiñan, M.B., Brown, O.B., 1996. Study of the Río de la Plata turbidity front, Part I: spatial and temporal distribution. *Cont. Shelf Res.* 16, 1259-1282
- Gasperi, J., Dris, R., Bonin, T., Rocher, V., Tassin, B., 2014. Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. *Environ. Pollut.* 195, 163–166.
- Goodman, R., 2003. Tar Balls: The End State. *Spill Sci. Technol. Bull.* 8, 117–121.
- Gregory, M.R., Ryan, P.G., 1997. Pelagic plastics and other seaborne persistent synthetic debris: a review of Southern Hemisphere perspectives. In: Coe, J.M., Rogers, D.B. (Eds.), *Marine Debris- Sources, Impacts and Solutions*. Springer-Verlag, New York, pp. 49–66.
- Harris, C., Strayer, D.L., Findlay, S., 2014. The ecology of freshwater wrack along natural and engineered Hudson River shorelines. *Hydrobiologia* 722, 233–245.
- He, W., Yang, C., Liu, W., He, Q., Wang, Q., Li, Y., Kong, X., Lan, X., Xu, F., 2016. The partitioning behavior of persistent toxicant organic contaminants in eutrophic sediments: Coefficients and effects of fluorescent organic matter and particle size. *Environ. Pollut.* 219, 724–734.
- Herrera, A., Asensio, M., Martínez, I., Santana, A., Packard, T., Gómez, M., 2018a. Microplastic and tar pollution on three Canary Islands beaches: An annual study. *Mar. Pollut. Bull.* 129, 494–502.
- Herrera, A., Garrido-Amador, P., Martínez, I., Samper, M.D., López-Martínez, J., Gómez, M., Packard, T.T., 2018b. Novel methodology to isolate microplastics from vegetal-rich samples. *Mar. Pollut. Bull.* 129, 61–69.
- Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C., 2012. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.* 160, 42-48.
- Horowitz, A.J. 1991. *A primer on sediment-trace element chemistry*. United States Geological Survey.
- Huret, M., Dadou, I., Dumas, F., Lazure, P., Garcon, V., 2005. Coupling physical and biogeochemical processes in the Río de la Plata plume. *Cont. Shelf Res.* 25, 629–653.
- Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T., 1978. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241–248.
- Key B.D., Howell, R.D., Criddle C.S., 1997. Fluorinated Organics in the Biosphere. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2445–2454,
- Li, J., Liu, H., Chen, P.J. 2018. Microplastics in freshwater systems- A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res.* 137, 362-374
- Litchfield, S.G., Schulz, K.G., Kelaher, B.P., 2020. The influence of plastic pollution and ocean change on detrital decomposition. *Mar. Pollut. Bull.* 158, 111354.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., 2001. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2), 318–324.
- Mehler, W.T., Li, H., Pang, J., Sun, B., Lydy, M.J., You, J., 2011. Bioavailability of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediment with Different Particle-Size Distributions. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 74–82.
- Nagy, G.J., Gómez-Erache, M., López, C.H., Perdomo, A.C., 2002. Distribution patterns of nutrients and symptoms of eutrophication in the Río de la Plata estuarine system. *Hydrobiologia* 475/476, 125–139.
- Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J. 2009. A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 2, 386–392
- Pazos, R.S., Bauer, D.E., Gómez, N., 2018. Microplastics integrating the coastal planktonic community in the inner zone of the Río de la Plata estuary (South America). *Environ. Pollut.* 243, 134-142.
- Pazos, R.S., Maiztegui, T., Colautti, D.C., Paracampo, A.H., Gómez, N., 2020. Microplastics in gut content of coastal freshwater fish from Río de la Plata estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 122, 85-90.

- Pierard C., Budzinski, H., Garrigues, P., 1996. Grain-Size Distribution of Polychlorobiphenyls in Coastal Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 30, 9, 2776–2783
- Pósfai, M., Gelencsér, A., Simonics, R., Arató, K., Li, J., Hobbs, P. V., Buseck, P.R., 2004. Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning. *J. Geophys. Res. Atmos.* 109, n/a-n/a.
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., Ravelonandro, P., 2015. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environ. Pollut.* 206, 38–48.
- Rios, L.M., Moore, C., Jones, P.R. 2007. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1230–1237.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Shim, W.J., Hong, S.H., Eo, S., *Marine Microplastics: Abundance, Distribution, and Composition*, 2018. In: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Eddy Y. Zeng (Ed.), Elsevier.
- Speranza, E.D., Colombo, J.C. 2009. Biochemical composition of a dominant detritivorous fish *Prochilodus lineatus* along pollution gradients in the Paraná-Río de la Plata Basin. *J. Fish Biol.* 74, 1226–1244
- Speranza E.D., Tatone, L.M., Cappelletti, N. Colombo, J.C., 2013. Cost-benefit of feeding on anthropogenic organic matter: lipid changes in a detritivorous fish (*Prochilodus lineatus*). *Ichthyol Res* 60, 334–342.
- 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. *Org. Geochem.* 117, 1–11.
- Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C., 2003. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 3, 462–467
- Suneel, V., Vethamony, P., Zakaria, M.P., Naik, B.G., Prasad, K.V.S.R., 2013. Identification of sources of tar balls deposited along the Goa coast, India, using fingerprinting techniques. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 81–89.
- Tatone, L.M., Bilos, C., Skorupka, C.N., Colombo, J.C., 2009. Vertical fluxes and accumulation of trace metals in superficial sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Bull Environ Contam Toxicol.* 83(6), 913–919.
- Tatone, L.M., Bilos, C., Skorupka, C.N., Colombo, J.C., 2013. Trace metals in settling particles from the sewage impacted Buenos Aires coastal area in the Río de la Plata estuary, Argentina. *Bull Environ Contam Toxicol.* 90(3), 318–322.
- Tatone, L., Bilos, C., Skorupka, C., Colombo J.C., 2015. Trace metal behavior along fluvio-marine gradients in the Samborombón Bay, outer Río de la Plata estuary, Argentina. *Cont. Shelf Res.* 96, 27–33.
- Tatone, L.M., Skorupka, C.N., Colombo, J.C., 2020. Comprehensive evaluation of metal pollution and ecological risk in settling material from differently impacted sites in the Río de la Plata basin. *Hum. Ecol. Risk Assess.*
- Thompson J., Roach, A., Eaglesham, G., Bartkow, M.E., Edge, K., Mueller, J.F., 2011. Perfluorinated alkyl acids in water, sediment and wildlife from Sydney Harbour and surroundings. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2869–2875
- Tilot, V.C., Cabrol, N.A., Parro, V., Fairén, A.G., Ormond, R.F.G., Moreno-Ostos, E., Lopez-Gonzalez, N., Figueroa, F.A., Gallardo-Carreño, I., Smith, E.W., Sobrón, P., Demergasso, C., Tampley, C., Robidart, J., 2019. A Test in a High Altitude Lake of a Multi-Parametric Rapid Methodology for Assessing Life in Liquid Environments on Planetary Bodies: A Potential New Freshwater Polychaete Tubeworm Community. *Front. Environ. Sci.* 7.
- Veerasingam, S., Saha, M., Suneel, V., Vethamony, P., Rodrigues, A.C., Bhattacharyya, S., Naik, B.G., 2016. Characteristics, seasonal distribution and surface degradation features of microplastic pellets along the Goa coast, India. *Chemosphere* 159, 496–505.
- Wang, X.-C., Zhang, Y.-X., Chen, R.F., 2001. Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 1139–1149.
- Warnock, A.M., Hagen, S.C., Passeri, D.L., 2015. Marine Tar Residues: a Review. *Water, Air, Soil Pollut.* 226, 68.
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environ. Pollut.* 178, 483–492.

- Zhang, C., Lu, J., Wu, J., 2019. Adsorptive removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by detritus of green tide algae deposited in coastal sediment. *Sci. Total Environ.* 670, 320–327.
- Zhou, J.L., Rowland, S.J., 1997. Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters. *Water Res.* 31, 1708–1718.
- Zhou, J., 2000. Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Res.* 34, 2132–2150.