

**Programa de Monitoreo de la calidad de agua y sedimentos, identificación de fuentes contaminantes y evaluación de su variabilidad espacial y temporal en el Arroyo El Gato, Río Santiago y Río de la Plata aledaño**

**Informe 2: Calidad de sedimentos y contaminantes persistentes**



Dr. Juan C. Colombo

**Equipo de trabajo:**

Dr. Eric Speranza

Dr. Leandro Tatone

Lic. Santiago Heguilor

M.Sc. Carlos Skorupka

M.Sc. Carolina Migoya

Est. Gastón Bonamino

Est. Martina Palladino

Est. Sabrina Ferreyra

Est. Lourdes Riccardi

**Septiembre 2023**

## Resumen ejecutivo

Este informe presenta los resultados de la composición granulométrica, contenido de agua, materia orgánica y de contaminantes persistentes en el material sedimentable y los sedimentos de fondo, tanto superficiales, como en profundidad en el lecho (testigos).

El **material sedimentable** colectado por las trampas en el muelle Ing. Rocca y estación fija del CRLP tiene una composición similar a la de los sedimentos de fondo, tanto en su granulometría dominada por limos como su elevado contenido de agua, materia orgánica y contaminantes, confirmando que las trampas colectan un **flujo representativo** de lo que llega al fondo en el área afectada por el Ayo. El Gato. Los flujos son elevados y variables y la tasa de sedimentación promedia unos **5 cm/año**, excluyendo eventos extremos. Las **concentraciones de contaminantes persistentes** en el material sedimentable son elevadas, superando las guías de calidad de sedimento y aún las de efecto tóxico probable, principalmente para PCBs, Cinc y en menor medida el Cobre. Los **flujos verticales de contaminantes** estimados con el material colectado por las trampas varían entre unos pocos miligramos a varios gramos por metro cuadrado por año.

Los **sedimentos superficiales** presentan una textura limosa con **contenidos orgánicos extremos** en el Ayo. El Gato (11-17%) de color negro y anóxicos, con rápida reducción hacia el Río Santiago y a la Rada del Puerto de La Plata (7-8 a 3 %), con sedimentos arenosos, menos afectados y bien oxigenados. Los **contaminantes persistentes reflejan el mismo gradiente observado en las aguas** y siguen la tendencia del carbono orgánico con máximos en el sector de vuelcos del Ayo. El Gato (estaciones 2-3) y la desembocadura del Canal Oeste (hidrocarburos y PCBs), y una fuerte reducción hacia la Rada. En las estaciones internas se **exceden ampliamente los valores guía de calidad de sedimento** para PCBs, Cinc, Cobre y Plomo. En el **Canal Oeste** se registran valores máximos de **hidrocarburos petrogénicos** superando en más de 100 veces a los registros de la **Rada donde predominan los aportes naturales**. Los alquilbencenos lineales (LABs) trazadores de **descargas domésticas**, también maximizan en los sedimentos internos del **Ayo. El Gato y Canal Oeste** y su composición indica **aportes recientes** que contrasta con la huella envejecida de la Rada donde las concentraciones son 10 veces más bajas. Los **esteroles** en los sedimentos confirman los datos de calidad de agua mostrando un contraste mayor entre los **máximos en el Ayo. El Gato**, básicamente **fecales** (p.ej. coprostanol), y la Rada con concentraciones **mil** veces menores y aportes vegetales. Los **metales** presentan el **mismo patrón decreciente** desde el Ayo. El Gato a la Rada con aportes antrópicos predominantes para el Cinc, el Cobre y el Plomo cuyas concentraciones son 2-10 veces superiores a las de la corteza terrestre superando los **niveles guía de calidad de sedimento** y de **efecto tóxico** en el sector de vuelcos del Ayo. El Gato, mientras que en la Rada las concentraciones son similares a las de la corteza indicando aportes naturales.

El **testigo de sedimento** colectado en la rada del muelle Ing. Rocca en cercanías a la desembocadura del Ayo. El Gato, presenta un **estrato superficial alterado** con elevado contenido de agua y materia orgánica, similares al del material sedimentable y sedimentos del Ayo. El Gato en el sector de vuelcos. En profundidad del testigo hay una **reducción progresiva del carbono orgánico** por degradación anaerobia de la materia orgánica que no afecta a los contaminantes más persistentes como **PCBs, ciertos hidrocarburos y metales**, que muestran un notable **aumento en la base del testigo reflejando aportes mayores en el pasado**. En el caso de algunos hidrocarburos, precursores de detergentes y ciertos metales, también se registran concentraciones elevadas en **estratos superficiales indicando aportes recientes significativos**.

## 1. Introducción

El informe presenta los resultados del plan de monitoreo oportunamente presentado como trabajo pericial en la causa FLP 20471/2020 caratulados “VIGO MARIÑO, IVAN CIROC/PROVINCIA DE BUENOS AIRES Y OTROS s/DAÑOS VARIOS” que tramitan en el Juzgado Federal No 4, a cargo del Juez Alberto O. Recondo. En este Informe N° 2 se reportan los datos sobre la caracterización general del material sedimentable, sedimentos superficiales y testigos y su contenido de contaminantes persistentes.

## 2. Materiales y Métodos.

### 2.1. Muestreo de sedimentos superficiales

Las muestras de sedimento se colectaron con una draga de acero inoxidable Van Veen Hydro Bios en 10 estaciones a lo largo del Ayo. El Gato, Río Santiago y Rada en el Río de la Plata (ver Fig. 1-3 en Informe 1 de Calidad de aguas). El contenido de la draga se depositó en una bandeja de acero inoxidable prelavada (Figura 1) procediéndose a la recolección del sedimento superficial (~5 cm), mediante una espátula de acero inoxidable con la precaución de alejarse de las superficies de contacto (paredes laterales y fondo), en frascos de vidrio previamente lavados para análisis de trazas (detergente, agua de canilla, agua destilada, baño ácido, combustión a 450°C, enjuague con solvente PARP UVE para análisis de plaguicidas).

Los testigos o núcleos (corers) de sedimento consisten en un cilindro no disturbado del material de fondo que preserva la deposición natural del ambiente y permite reconstruir las variaciones del aporte de materia orgánica y contaminantes en el tiempo. Los mismos se colectaron con un tubo de acrílico transparente prelavado de 2.5 m de alto y 45 mm de diámetro que fueron enterrados manualmente en el lecho en un sector poco profundo (0.7-1 m), cercano a la descarga del Ayo. El Gato y al Muelle Ing. Rocca (ver Fig. 2 y 3 en Informe 1 de Calidad de aguas). La extrusión del material se realizó “in situ” por gravedad, controlando, mediante un tapón colocado en el extremo superior, la salida de 5-10 cm de sedimento cortados con una placa de acero inoxidable directamente en recipientes de vidrio prelavados (Figuras 1 y 2).

El material sedimentable se colectó utilizando trampas de sedimento que interceptan el material en viaje hacia el lecho lo que permite integrar la variabilidad del medio lográndose una mayor representatividad para estimar los flujos, tasas de sedimentación y transporte de contaminantes (Barrick, 1982; Bates et al., 1984; Broman et al., 1987; Colombo et al., 1996a, 1996b, 2007; Tatone et al., 2009). Las trampas se instalaron en dos estaciones, una bajo el Muelle Ing. Rocca, inmediatamente afuera de la desembocadura del Ayo. El Gato, y otra en la estación fija del Club Regatas La Plata (CRLP), en el extremo de la marina 9, frente al Muelle Ing. Roca y al Ayo. El Gato (ver Fig. 2 y 3 del Informe 1 sobre Calidad de aguas). Las trampas utilizadas están constituidas por un embudo plástico (PET de alta densidad) de relación diámetro/largo 1:3 (10:30 cm) y 78,5 cm<sup>2</sup> de superficie al que se le adosó en su extremo inferior un tubo Falcon plástico de 50 ml prelavado para análisis de trazas y pre-pesado (Figura 3). Todas las muestras se mantuvieron en preservadoras durante el muestreo y fueron inmediatamente refrigeradas en el laboratorio hasta su análisis.



Figura 1. Fotografías del sedimento muestreado en la estación 4 (arriba izquierda) comparado con el del Río de la Plata, estación 10 (arriba derecha) y testigo en la desemboca del Arroyo El Gato (abajo). Notar coloraciones contrastantes, negro-grisácea indicativa de anoxia y marrón claro denotando condiciones de buena oxigenación en la Rada.



Figura 2. Fotografías del seccionamiento de distintas profundidades del testigo (arriba), separación de las muestras para los distintos análisis en el laboratorio (centro) y detalle mostrando la diferencia de coloración de los sedimentos superficiales desde la estación 1 a la 10 (izquierda a derecha, respectivamente; abajo). Notar color negro oscuro (reductor por aportes orgánicos) en estaciones 1-4 del Arroyo El Gato con sedimentos más claros (mayor oxigenación) hacia su desembocadura (5) y en la boca del Ayo. Doña Flora (6), nuevamente oscuros en boca del Canal Oeste (7) y progresivamente más claros desde el Canal Saladero hacia la Rada (de 8 a 10).

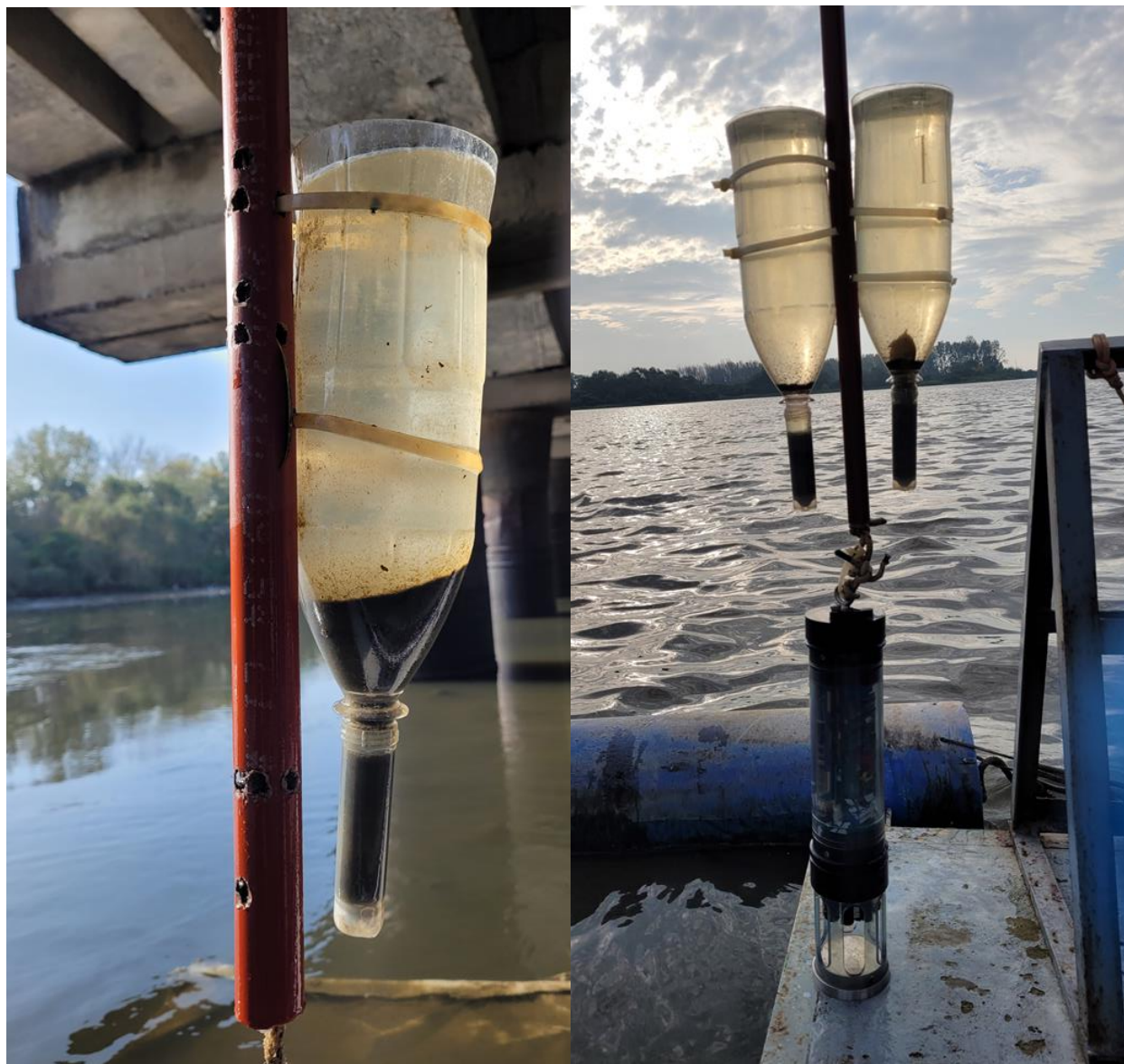


Figura 3. Trampas de sedimentos retiradas luego de 6 días de despliegue en el Muelle Ing. Rocca, frente a la desembocadura del Arroyo El Gato (izquierda; notar material oscuro desbordado del tubo Falcon inferior) y en estación fija, en la marina 9 del Club de Regatas La Pata (derecha; notar la sonda multi-paramétrica instalada bajo las trampas con los tubos Falcon completos).



## 2.2. Análisis de laboratorio

### 2.2.1. Procesamiento inicial de los sedimentos

Las muestras de sedimento fueron mantenidas en heladera hasta su procesamiento en el laboratorio al día siguiente de su recolección cuando se separaron distintas alícuotas o fracciones según el esquema analítico presentado en la Figura 4. Los frascos de 250 cm<sup>3</sup> conteniendo la muestra fueron dispuestos en forma ordenada junto con los respectivos recipientes rotulados de cada alícuota (Figura 2). Previo a su separación, la muestra se homogenizó exhaustivamente con espátula de acero inoxidable pre-lavadas para análisis de trazas (aguas y detergente, agua destilada, acetona, éter de petróleo p/análisis de pesticidas PARP UVE). Las distintas fracciones se pesaron en la balanza analítica electrónica Shimadzu AUW-220. Las alícuotas separadas fueron secadas, adicionadas con reactivos (dispersante) o mantenidas refrigeradas según correspondiese, hasta su procesamiento posterior (granulometría, extracción o digestión) según métodos estandarizados (APHA, AWWA-WPCF, 1992; Loring Y Rantala, 1992; Métodos EPA en Literatura citada).

### 2.2.2. Análisis

La estrategia de análisis incluyó parámetros generales y una variada gama de contaminantes persistentes en material sedimentable y sedimentos. La composición granulométrica del material particulado (suspendido, en sedimentación y de fondo) se determinó por la técnica de difracción laser utilizando un equipo CILAS 990L, previo agregado de dispersante (hexametáfosfato de sodio) con ecuaciones de difracción de Fraunhofer y clasificación en 7 clases texturales (Liu et al., 2020). La densidad se determinó por triplicado con un picnómetro de vidrio por gravimetría con la balanza analítica Shimadzu. El contenido de carbono y nitrógeno orgánicos totales de sedimentos y material sedimentable se cuantificó por combustión catalítica a alta temperatura con un analizador elemental Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, CE Instruments) sobre 10-50 mg de material seco pesado en barquillos de estaño (Microbalanza Sartorius XM1000P).

Los análisis de contaminantes persistentes incluyeron la determinación de hidrocarburos alifáticos (ALI), hopanos (HOP), alquil bencenos lineales (LABs) y PCBs, por cromatografía gaseosa con detectores de ionización de llama (FID), captura de electrones (ECD), y espectrometría de masas (MS), y metales pesados por espectrometría de absorción atómica (EAA) con llama. Las técnicas analíticas utilizadas se basan en métodos normalizados para análisis de contaminantes en sólidos (EPA 3050B, 3051A; EPA 440.0) incluyendo tanto la extracción y purificación de contaminantes orgánicos (EPA 3500C; 3510C; 3540C; 3550C; 3630C) como su cuantificación (EPA 610; EPA 680; EPA 8082; EPA 1613) que han sido estandarizados y utilizados de forma rutinaria en el LAQAB en proyectos de transferencia e investigación y que han sido descriptos en detalle en trabajos publicados en revistas internacionales especializadas (Colombo et al., 1989, 1996a, 1996b, 1997a, 1997b, 2005a, 2005b, 2005c, 2005d, 2006, 2007; Speranza et al., 2018; Tatone et al., 2009, 2013, 2015). La tabla 2 presenta los contaminantes individuales (orgánicos y metales) determinados en el LAQAB.

Brevemente, el procesamiento de las muestras para contaminantes orgánicos incluyó la extracción ultrasónica de sedimentos húmedos con éter de petróleo y diclorometano (PARP UVE), previa adición sulfato de sodio y estándares internos deuterados para el control de la recuperación, seguida de purificación en columnas de gel de sílice eluidas con éter de petróleo, diclorometano y metanol (3 fracciones de polaridad creciente). La cuantificación se realizó utilizando estándares auténticos (AccuStandard Inc.) por cromatografía gaseosa de alta resolución con tres equipos (Agilent 6890N; Agilent 7890; Agilent 7890A-Quattro Micro GC) equipados con inyectores split-splitless (250°C), detectores de espectrometría de masas (Agilent 5973N, Waters Micromass Quattro Micro triple cuadrupolo MS-MS), de ionización de llama y captura de electrones (320°C) y columnas capilares HP-5MS de 0.25 mm y 30 m con una rampa de temperatura de 65 °C (2 min) a 130 °C (1 min) a 10 °C/min y luego a 300 °C (10 min) a 5 °C/min. La cuantificación de la mezcla compleja no resuelta de hidrocarburos (UCM) se realizó por planimetría basada en la respuesta de los picos resueltos para los hidrocarburos alifáticos. Para los metales pesados las muestras se digirieron con ácido nítrico, clorhídrico y agua oxigenada a

100 °C, se centrifugaron y diluyeron previo a su análisis por espectrometría de absorción atómica con un espectrómetro Thermo Elemental Solaar M5 con llama utilizando estándares de alta pureza Johnson Matthey para su cuantificación.

El programa de control de calidad incluyó la realización de blancos de todo el proceso que resultaron negligibles, duplicados corridos con cada grupo de 8-10 muestras, el control de la recuperación mediante la adición de estándares internos (PCBs 103 y 198; n-alcános n-C16 y C24 deuterados; Accustandard Inc.; colesterol y  $\beta$  sitosterol deuterados, Steraloids Inc.) y el análisis de material de referencia certificado (orgánicos en sedimento NIST 1944; metales en sedimento de agua dulce CRM016). La precisión de los análisis osciló entre 10 y 20% para los duplicados de los distintos contaminantes y la exactitud evaluada mediante el material de referencia promedió  $82 \pm 24\%$  para 27 congéneres de PCBs y 74-118% para los metales certificados.

Los datos fueron compilados, depurados y analizados estadísticamente (correlación-regresión y análisis multi-variados) en hojas de cálculo Excel.

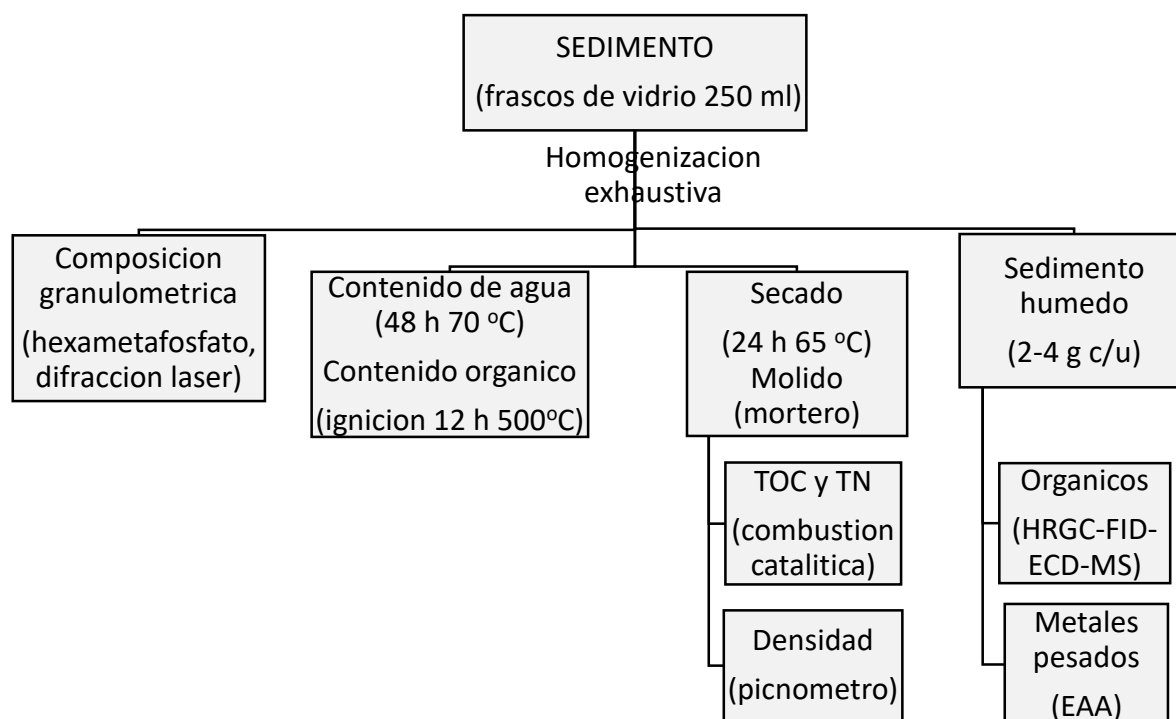


Figura 4. Esquema del procesamiento de las muestras de sedimento para los distintos análisis. TOC: carbono orgánico total; TN: nitrógeno total; EAA: espectroscopía de absorción atómica; HRGC: cromatografía gaseosa de alta resolución; FID: detector de ionización de llama; ECD: detector de captura de electrones; MS: espectrometría de masas.

Tabla 1. Componentes individuales de contaminantes orgánicos y metales determinados en el LAQAB. Se indican PCBs con 2 (Di), 3 (Ti), 4 (Te), 5 (Pe), 6 (Hx), 7 (Hp), 8 (Oct), 9 (nona) y 10 cloros (Deca); n-alcenos (ALI) con el número de carbonos especificado; Terpanos (TEP), norhopanos (NHOP), homohopanos (Homo) y LABs con 10 a 14 carbonos (C10- C14 LABs).

Bifenilos Policlorados (PCBs)	Hidrocarburos Alifáticos (ALI)	Esteroles	Hopanos	Lineal Alquil Bencenos (LABs)	Metales
Di8-5	n-C12	Coprostanol	C20TEP	5C10LAB	Hierro (Fe)
TiCB17	n-C13	Coprostanol	C21TEP	4C10LAB	Manganeso (Mn)
TiCB18	n-C14	Epicoprostanol	C23TEP	3C10LAB	Cinc (Zn)
TiCB16-32	Farnesano	Coprostanona	C24TEP	2C10LAB	Cobre (Cu)
TiCB31-28	n-C15	Etilcoprostanol	C25TEP	6C11LAB	Cromo (Cr)
TiCB33-53-20	n-C16	Colestanol	C29Hopano	5C11LAB	Níquel (Ni)
TeCB52	Norpristano	Colesterol	C29MHOPDesm177	4C11LAB	Plomo (Pb)
TeCB49	n-C17	Dehidrocolest	C28BisNHOP	3C11LAB	
TeCB44	Pristano	Desmosterol	C30HOP	2C11LAB	
TeCB41	n-C18	Ergosterol	C31SHomo	6C12LAB	
TeCB74	Fitano	Brassicasterol	C31RHomo	5C12LAB	
TeCB70	n-C19	Campesterol	C32SHomo	4C12LAB	
PeCB95-66	n-C20	Stigmasterol	C32RHomo	3C12LAB	
PeCB101	n-C21	Sitosterol	C33SHomo	2C12LAB	
PeCB99	n-C22	Stigmastanol	C33RHomo	76C13LAB	
PeCB87-115	n-C23			5C13LAB	
PeCB110-77	n-C24			4C13LAB	
HxCB151-82	n-C25			3C13LAB	
HxCB149-123	n-C26			2C13LAB	
PeCB118	n-C27			7C14LAB	
HxHpCB141-179	n-C28			6C14LAB	
HxCB153	n-C29			5C14LAB	
HxCB132-105	n-C30			4C14LAB	
HxCB138	n-C31			3C14LAB	
HxCB158	n-C32			2C14LAB	
HxCB187	n-C33				
HpCB183					
HxCB128-167					
HpCB174					
HpCB177					
HxCB171					
HxCB156					
HpCB180					
HpCB191					
HpCB170					
OctCB199					
OctCB203-196					
Oct195					
Oct208					
NonaCB207					
OctCB194					
OctCB205					
NonaCB206					
DecaCB209					

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Material en sedimentación (trampas de sedimento)

##### 3.1.1. Composición general del material

La Tabla 2 presenta los flujos y composición general del material colectado por las trampas y la Figura 5 las principales tendencias. En general, la cantidad de material colectado por las trampas de sedimento es elevada y muy variable (flujo: < 100 a > 300 g masa seca/m<sup>2</sup>/día) dependiendo de las condiciones hidrológicas y meteorológicas (bajantes, crecientes, grandes lluvias que favorecen la erosión y transporte de material). En particular, los máximos registrados en la última semana de Mayo-Junio coinciden con el fuerte evento de precipitación (~ 100 mm, ver Informe 1) reflejando la erosión y arrastre de material por escurrimiento superficial y gran caudal del Ayo. El Gato. Descartando estos eventos extremos donde las trampas colectaron una cantidad anormalmente elevada de material que triplica-cuadruplica los valores de base (13-20 vs. 2-8 cm/año), la estimación de la tasa de sedimentación en base a las dos estaciones muestreadas promedia los 5 cm/año (5.2±1.9 cm/año), en el rango de la reportada previamente para la zona costera del río (Colombo et al., 2005, 2007).

La composición granulométrica del material sedimentable (predominancia de limos: 75±4.1%; arcillas: 19±3.0% y arenas: 6.0±4.5%), su densidad (1.8±0.1 g/cm<sup>3</sup>), su contenido de agua (83±3.2%) y de materia orgánica (18±2.8%) son en todo comparables con los sedimentos superficiales en los vuelcos del Ayo. El Gato (estaciones 2, 3 y 4) y del tope del testigo colectado en la rada del muelle Ing. Rocca. Esto indica que el material que sedimenta cerca de la desembocadura del Arroyo y en la estación fija de la marina 9 del CRLP, está fuertemente influenciado por la descarga del Ayo. El Gato (ver Figura 10) y es representativo de lo que se acumula en el fondo en la zona.

Tabla 2. Datos de despliegue, acumulación, flujos, composición granulométrica y contenido de agua, materia orgánica y densidad del material sedimentable en las dos estaciones de muestreo.

Fecha	Entra	Sale	Masa				Tasa					MO	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	
			Total (hs)	Hum. (g)	Seca (g)	Area (cm <sup>2</sup> )	Flujo (g/m <sup>2</sup> /d)	Depo (cm/año)	Arcilla	Limo	Arena			Agua (%)
<b>Estación Fija (marina 9 CRLP)</b>														
16-22/5/23	11:30	16:00	148.5	45.9	8.6	157.1	88.0	5.0	16.0	80.0	4.0	81.4	22.8	1.6
22-30/5/23	16:50	14:50	190.0	142.9	28.8	157.1	231.5	15.1	17.0	68.0	15.0	79.9	15.2	1.8
30-06/6/23	16:00	15:50	167.9	36.9	7.3	157.1	66.4	4.7	22.0	77.0	2.0	80.2	16.6	1.9
06-11/6/23	16:00	14:00	118.0	33.5	6.3	157.1	81.5	5.5	19.0	79.0	2.0	81.2	16.3	1.9
11-15/6/23	14:30	15:45	97.2	9.5	1.6	157.1	25.3	1.8	17.0	82.0	1.0	83.4	21.7	2.0
<b>Promedio</b>			<b>144.3</b>	<b>53.7</b>	<b>10.5</b>		<b>98.6</b>	<b>6.4</b>	<b>18.2</b>	<b>77.2</b>	<b>4.8</b>	<b>81.2</b>	<b>18.5</b>	<b>1.8</b>
Desvío Estandard			37.3	51.6	10.5		78.2	5.1	2.4	5.4	5.8	1.4	3.5	0.2
<b>Muelle Ing. Rocca</b>														
16-22/5/23	14:00	15:15	145.2	118.7	14.6	78.5	308.2	19.5	16.0	72.0	11.0	87.7	21.0	1.7
22-28/5/23	15:30	15:00	143.5	28.8	3.8	78.5			17.0	75.0	8.0	86.8	21.1	1.7
28-01/6/23	15:00	15:10	96.2	15.2	3.2	78.5	100.3	7.5	26.0	72.0	2.0	79.2	14.2	2.0
01-7/6/23	15:20	14:20	143.0	42.0	8.5	78.5	182.6	13.3	20.0	74.0	5.0	79.7	15.2	2.0
07-11/6/23	14:30	13:30	95.0	48.9	7.3	78.5	233.7	14.0	18.0	76.0	6.0	85.2	17.8	1.6
11-15/6/23	13:40	14:50	97.1	24.1	3.2	78.5	101.7	6.5	17.0	73.0	10.0	86.6	19.6	1.8
<b>Promedio</b>			<b>120.0</b>	<b>46.3</b>	<b>6.8</b>		<b>185.3</b>	<b>12.2</b>	<b>19.0</b>	<b>73.7</b>	<b>7.0</b>	<b>84.2</b>	<b>18.1</b>	<b>1.8</b>
Desvío Estandard			26.2	37.5	4.5		89.0	5.3	3.7	1.6	3.3	3.8	3.0	0.2

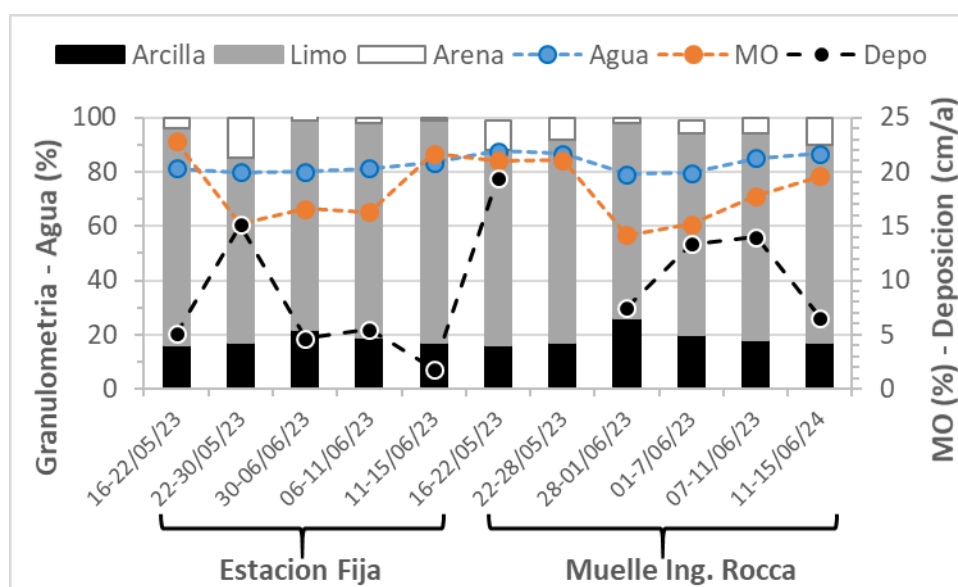


Figura 5. Composición granulométrica, contenido de agua y materia orgánica (MO) y tasa de deposición (Depo) estimada con las trampas de sedimento desplegadas en la estación fija (izquierda) y muelle Ing. Rocca (derecha).

### 3.1.2. Contaminantes persistentes

La Tabla 3 y las Figuras 6 y 7 presentan el contenido de carbono, nitrógeno y contaminantes en el material sedimentable. En general, las concentraciones de carbono orgánico y contaminantes del material sedimentable son comparables a las de los sedimentos de fondo del Ayo. El Gato (estaciones 2-4), con la excepción de los contaminantes orgánicos cuyas concentraciones son 2-4 veces superiores debido a que las trampas de sedimento colectan el material en vías de sedimentación (aportes actuales, recientes y frescos), comparado con los sedimentos subyacentes donde ya ha operado la degradación (mezcla con aportes históricos). Entre los contaminantes orgánicos, los PCBs son los que presentan mayor variabilidad en el material sedimentable (desvío estándar relativo a la media: 87%), seguidos de los hopanos (60%), la UCM alifática (43%), LABs (36%) y alifáticos resueltos que incluyen fuentes naturales (27%) y variabilidad comparable a la del carbono orgánico del material colectado por las trampas (21%). En el caso de los metales, la variabilidad es menor y decrece desde el Mn redox-sensible y muy móvil (24%), al Zn (17%), Cr (15%), Pb (14%), Ni (10%) y mínima para el Fe de origen natural (8%).

Las concentraciones de bifenilos policlorados en el material sedimentable (PCBs: 53-468 ng/g; media  $146 \pm 127$  ng/g), superan a las registradas en la descarga de la cloaca de Berazategui ( $73 \pm 36$  ng/g; Colombo et al., 2007), y exceden (\*2-14 veces) la norma canadiense de calidad de sedimentos para protección de la vida acuática (ISQG: 34.1 ng/g). En el máximo de fines de Mayo-Junio en la estación muelle Ing. Rocca, luego del evento de precipitación, se supera aún el valor de efecto tóxico probable (PEL: 277 ng/g; CCME, 1999; Tabla 5). La composición es similar a la de los sedimentos de fondo, pero con una mayor proporción de congéneres menos clorados reflejando la naturaleza más fresca de la señal (menor alteración; Colombo et al., 2005c; 2007): PCBs con 6 cloros (6CB:  $40 \pm 8\%$ ), pentaclorobifenilos (5CB:  $35 \pm 5.9\%$ ), tri+tetra (34CB:  $12 \pm 8.7\%$ ), hepta (7CB:  $11 \pm 2.6\%$ ), y PCBs con 8 a 10 cloros (8-10CB:  $1.9 \pm 0.9\%$ ). Las pérdidas o derrames de maquinaria con líquidos hidráulicos, aceites, pinturas antiguas, transformadores, o procesos de fabricación obsoletos puede contribuir estos contaminantes prohibidos que ingresan al ambiente por descargas directas o aportes difusos como el drenaje superficial de las calles.

En el caso de los hidrocarburos alifáticos (ALI: 97-286  $\mu\text{g/g}$ ; media: 208 $\pm$ 57  $\mu\text{g/g}$ ), también se superan los valores registrados en el material sedimentable cercano a la Cloaca de Berazategui (116 $\pm$ 111  $\mu\text{g/g}$ ; Colombo et al. 2007) con máximos en ambas estaciones en la semana del evento de gran precipitación a fines de Mayo-Junio reflejando el escurrimiento y lavado de la superficie. Consistente con los PCBs, la composición muestra una señal más fresca que en los sedimentos, con mayor proporción de n-alcenos de menor peso molecular más lábiles (<n-C22: 15 $\pm$ 3.7%, n-C15 y 17: 9.4 $\pm$ 2.7 %), menor abundancia de los isoprenoides petrogénicos más persistentes y abundantes en los sedimentos (9.4 $\pm$ 3.0 %) y dominancia de n-alcenos de mayor peso molecular y predominancia impar (66 $\pm$ 7.4 %) característicos de las ceras cuticulares de las plantas terrestres indicando aportes de detritus vegetal (Colombo et al., 1989; 2005d; 2007). La mezcla compleja no resuelta de hidrocarburos visible como una elevación de la línea de base en los cromatogramas (UCM: 1921 $\pm$ 828  $\mu\text{g/g}$ ), como en el caso de PCBs y ALI, también duplica a la registrada en la cloaca de Berazategui (949 $\pm$ 737  $\mu\text{g/g}$ ; Colombo et al. 2007) indicando residuos degradados pero su proporción respecto a los picos resueltos es menor que en los sedimentos (UCM/ALI: 9 Vs 14 en sedimentos de fondo), confirmando la menor degradación de la señal del material sedimentable. Los niveles de hidrocarburos pentacíclicos Hopanos (HOP: 63 $\pm$ 38  $\mu\text{g/g}$ ) son 24 veces superiores a los registrados en la Cloaca de Berazategui (2.6 $\pm$ 1.7  $\mu\text{g/g}$ ; Colombo et al., 2007), maximizando al igual que los PCBs a fines de Mayo-Junio, indicando aportes petrogénicos significativos

Los alquilbencenos lineales precursores de detergentes presentan concentraciones bastante conservativas en el material sedimentable (LABs 49 $\pm$ 18  $\mu\text{g/g}$ ), también duplicando a la registrada en la Cloaca de Berazategui (18 $\pm$ 12  $\mu\text{g/g}$ ; Colombo et al., 2007). La menor variabilidad de los LABs respecto a los otros contaminantes refleja un aporte más constante (efluentes cloacales-domésticos del Ayo. El Gato), con menor influencia de eventos climáticos que favorecen el lavado, escurrimiento superficial y arrastre de residuos. La composición es similar a la de los sedimentos subyacentes de las estaciones 2-3 del Ayo. El Gato con predominancia de congéneres con 11, 12 y 13 carbonos (C11: 27 $\pm$ 1.1, C12: 36 $\pm$ 2.7 y C13: 25 $\pm$ 1.7 %), seguidos de



C14 LABs ( $8.0 \pm 1.8$  %) y los menos persistentes de cadena más corta de 10 carbonos (C10:  $4.5 \pm 2.2$ %). La relación de isómeros internos/externos de 12 carbonos (I/E:  $6C_{12}+5C_{12}/4C_{12}+3C_{12}+2C_{12}$ ) es también comparable a la de los sedimentos y a la del producto de LABs industriales de YPF (I/E:  $1.9 \pm 0.3$  vs. 1.5-1.6 en formulación) indicando aportes recientes, relativamente frescos (Colombo et al., 2007).

Los resultados de esteroides en el material sedimentable son consistentes con los demás datos de calidad de aguas y sedimentos indicando un aporte cloacal actual dominante hacia los sedimentos de fondo. Las concentraciones totales de esteroides (ESTE) en el material colectado por las trampas son elevadas y variables ( $638-3382$   $\mu\text{g/g}$ ; media:  $1730 \pm 940$   $\mu\text{g/g}$ ), con promedios similares en las dos estaciones ( $1602 \pm 735$  y  $1882 \pm 1217$   $\mu\text{g/g}$  para el Muelle Ing. Rocca y estación fija CRLP, respectivamente). Estas concentraciones totales son  $\sim 4$  veces más bajas que las registradas en el material sedimentable colectado en la descarga cloacal de Berazategui que sirve una población de  $\sim 5$  millones de personas ( $7140 \pm 7905$   $\mu\text{g/g}$ ); la abundancia del principal marcador cloacal, el coprostanol es también más baja que en Berazategui ( $661 \pm 592$   $\mu\text{g/g}$  vs.  $3600 \pm 4800$   $\mu\text{g/g}$ ; Speranza et al., 2018). Sin embargo, todas las trampas muestran una composición dominada por los esteroides fecales (Coprostanol, Epicoprostanol, Coprostanona, Etilcoprostanol y especialmente Coprostanol:  $\sim 61\%$  del total), seguido de los fitosteroides vegetales de origen natural (Brassicasterol, Campesterol, Stigmasterol, Sitosterol, Stigmastanol:  $\sim 18\%$  del total) y colesterol (18%). Esta abundancia relativa de esteroides fecales es algo menor que la registrada en la descarga cloacal de Berazategui (75-77%; Speranza et al., 2018) y refleja el aporte cloacal del Ayo. El Gato al material que sedimenta fuera de su desembocadura.

La concentración de metales en el material sedimentable colectado por las trampas refleja globalmente su abundancia natural, básicamente para el Hierro (Fe:  $39007 \pm 3151$  vs.  $30890$   $\mu\text{g/g}$  en la corteza terrestre) y Manganeseo (Mn:  $325 \pm 78$  vs.  $527$   $\mu\text{g/g}$ ), y en menor medida también para el Cromo y el Niquel (Cr:  $34 \pm 5.2$  vs.  $35$   $\mu\text{g/g}$  y Ni:  $14 \pm 1.5$  vs.  $19$   $\mu\text{g/g}$  en la corteza). Estas concentraciones son comparables o más bajas que las registradas en la Cloaca de Berazategui (Fe:  $24875 \pm 5211$ , Mn:  $398 \pm 165$ , Cr:  $113 \pm 88$ , Ni:  $28 \pm 6.5$   $\mu\text{g/g}$ ; Tatone et al., 2020). El

Cinc y Cobre en el material sedimentable muestran un claro enriquecimiento antrópico de 4-5 veces respecto a la corteza terrestre (Zn:  $254 \pm 44$  vs.  $52 \mu\text{g/g}$ ; Cu:  $54 \pm 6.2 \mu\text{g/g}$  vs.  $14.3 \mu\text{g/g}$ ), algo menos significativo para el Plomo (Pb:  $27 \pm 3.7$  vs.  $17 \mu\text{g/g}$  en la corteza), también con valores más bajos que los registrados en la Cloaca de Berazategui (Zn:  $348 \pm 104$ , Cu:  $107 \pm 29$ , Pb:  $75 \pm 24 \mu\text{g/g}$ ; Tatone et al., 2020). Debido a este aporte antrópico, el Zn y Cu en el material sedimentable superan en 2-3 veces las guías canadienses de calidad de sedimento ( $123$  y  $35.7 \mu\text{g/g}$ , respectivamente), superando el nivel de efecto probable del Zn (PEL:  $315 \mu\text{g/g}$ ) a fines de Mayo coincidente con la gran precipitación cuando los niveles de Cu y Pb también aumentan (Tabla 3).

Tabla 3. Contenido de carbono, nitrógeno y contaminantes en el material sedimentable.

	TOC	TN	PCBs	ALI	UCM	HOP	LABs	ESTE	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb
Est. Fija CRLP	%	%	ng/g						$\mu\text{g/g}$						
16-22/05/23	7.9	0.7	103	215	1759	53	56	1615	34371	287	160	40	35	14	19
22-30/05/23	5.4	0.6	149	286	1698	51	60	3382	40455	283	308	62	26	13	34
30-06/06/23	6.7	0.7	273	274	2685	143	58	2901	39508	340	251	55	31	14	28
06-11/06/23	6.5	0.7	98	160	2928	43	45	874	40203	455	251	55	37	14	26
11-15/06/23	9.2	1.0	80	208	2876	53	22	638	35211	470	214	51	42	18	29
<b>Promedio</b>	<b>7.1</b>	<b>0.7</b>	<b>141</b>	<b>229</b>	<b>2389</b>	<b>69</b>	<b>48</b>	<b>1882</b>	<b>37950</b>	<b>367</b>	<b>237</b>	<b>53</b>	<b>34</b>	<b>15</b>	<b>27</b>
Desvío Std	1.5	0.2	78	52	610	42	16	1217	2919	90	55	8.1	6.0	2.0	5.2
<b>Muelle Ing. Rocca</b>															
16-22/05/23	9.1	1.4	49	144	1228	34	44	2180	39939	251	272	56	35	14	26
22-28/05/23	8.6	0.8	53	243	851	39	57	1748	36342	211	318	61	34	13	24
28-01/06/23	5.1	0.8	468	240	2720	78	64	2069	37890	329	237	53	26	13	26
01-7/06/23	6.1	0.6	199	226	2414	126	76	2225	39713	294	272	54	32	14	28
07-11/06/23			74	197	1060	55	35	920	46058	334	276	57	41	16	29
11-15/06/24	7.8	1.0	64	97	912	21	19	472	39392	321	236	47	38	13	23
<b>Promedio</b>	<b>7.3</b>	<b>0.9</b>	<b>151</b>	<b>191</b>	<b>1531</b>	<b>59</b>	<b>49</b>	<b>1602</b>	<b>39889</b>	<b>290</b>	<b>268</b>	<b>54</b>	<b>34</b>	<b>14</b>	<b>26</b>
Desvío Std	1.7	0.3	165	59	819	38	21	735	3314	49	30	4.7	5.2	1.1	2.3

COT: carbono orgánico Total; TN: nitrógeno total; PCBs: bifenilos policlorados; ALI: hidrocarburos alifáticos resueltos; UCM: mezcla compleja no resuelta alifática; HOP: hopanos; LABs: alquilbencenos lineales; ESTE: esteroides; Cu: cobre; Mn: manganeso; Ni: níquel; Cr: cromo; Fe: hierro; Zn: cinc; Pb: plomo

Considerando los flujos medios del material sedimentable, sin los valores extremos ( $5.2 \pm 1.9 \text{ cm/año}$ ), los **flujos de contaminantes que sedimentan cada año** en la zona oscilan entre  $6 \text{ mg/m}^2$  para PCBs a  $> 60 \text{ gramos/m}^2$  para hidrocarburos en el caso de los orgánicos, y apartando al hierro con fuentes naturales predominantes y valores extremos ( $1072 \text{ g/m}^2/\text{año}$ ), entre  $0.4$  y  $6 \text{ g/m}^2/\text{año}$  para los otros metales (Figura 8).

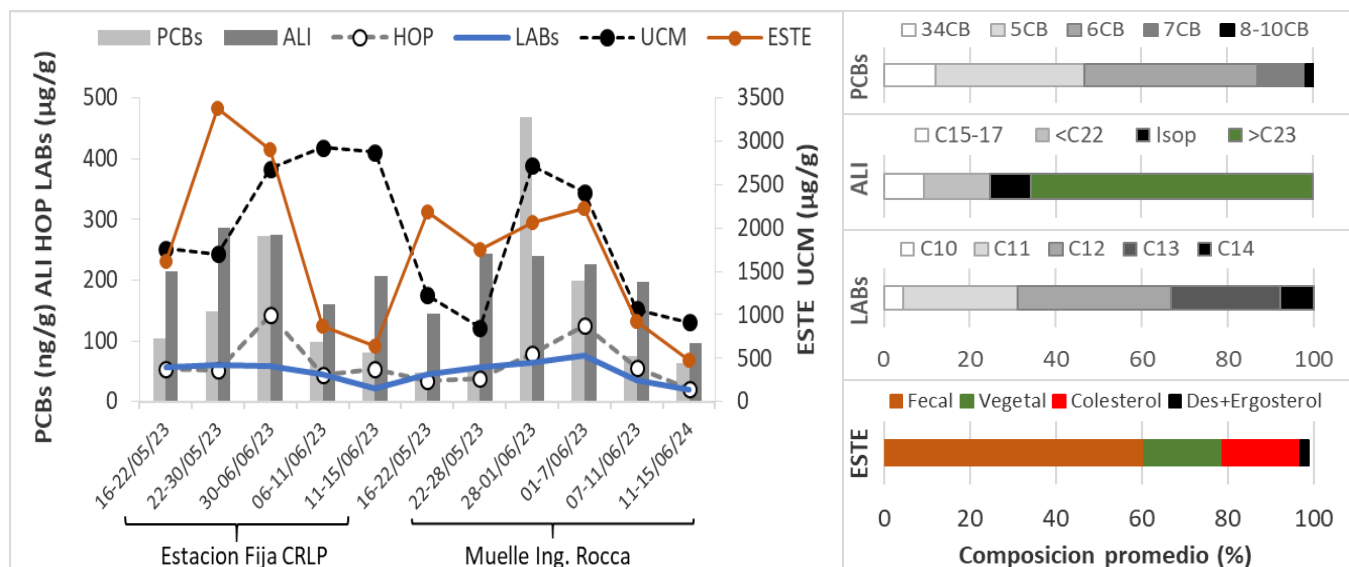


Figura 6. Contaminantes orgánicos persistentes en el material sedimentable. PCBs: bifenilos policlorados; ALI: hidrocarburos alifáticos resueltos; UCM: mezcla compleja no resuelta alifática; HOP: hopanos; LABs: alquilbencenos lineales; ESTE: esteroides.

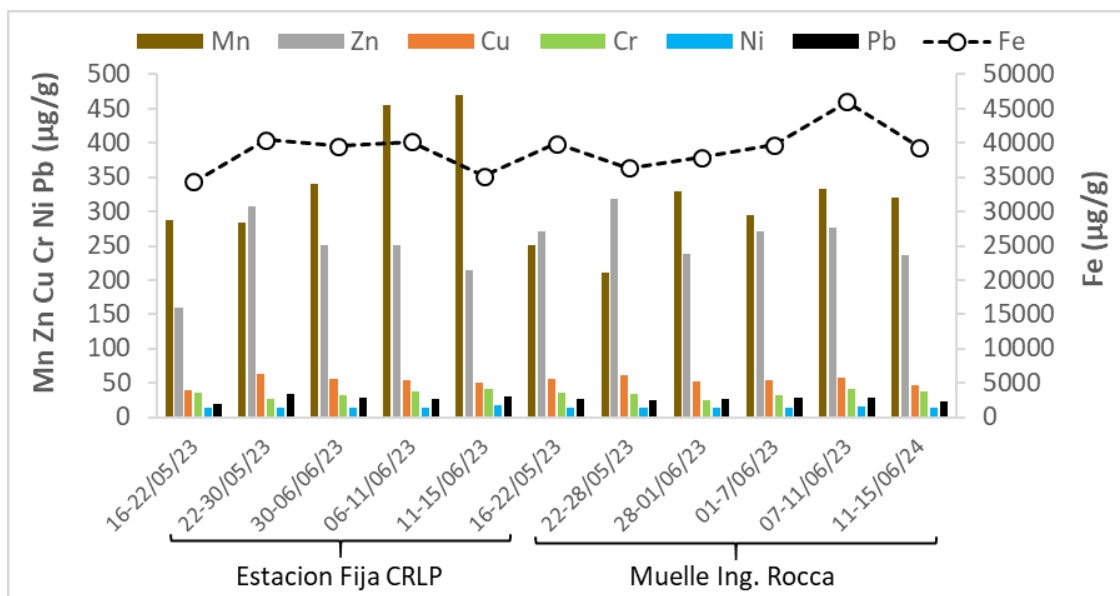


Figura 7. Concentración de metales del material sedimentable colectado en la estación fija CRLP y el muelle Ing. Rocca.

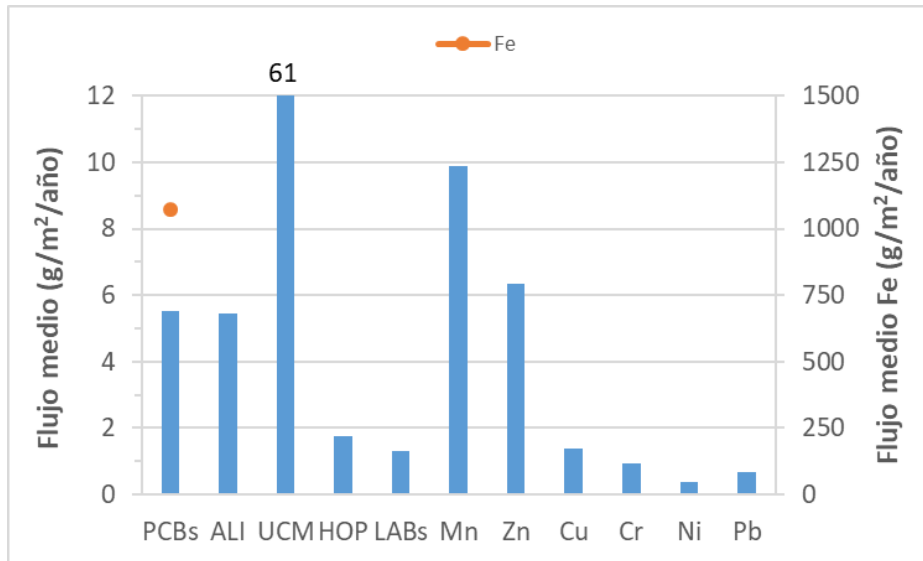


Figura 8. Flujo promedio de los distintos contaminantes calculado en base a los datos del material sedimentable colectado por las trampas.

### 3.2. Sedimentos

#### 3.2.1. Sedimentos superficiales (variación espacial actual)

##### 3.2.1.1. Caracterización general (granulometría, contenido de agua, materia orgánica, densidad)

La Tabla 4 presenta los datos de la composición general de los sedimentos superficiales y la Figura 9 las principales tendencias. Los sedimentos son de una textura limosa dominante principalmente en las estaciones internas (71-76% en estaciones 1-6) con aumento en la proporción de arcilla en el sector terminal del Ayo. El Gato y central del Río Santiago (18-20% en estaciones 4-7) y de arena hacia el Río de la Plata (27-41% en estaciones 8-10). El contenido de agua es máximo en el Ayo. El Gato y disminuye hacia el RLP (62-90 a 49%) y las densidades son en general bajas en el sector interno (estaciones 1-8:  $1.7 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ ), denotando las características alteradas del material del fondo, y sólo aumentan hacia el RLP ( $2 \text{ g/cm}^3$ ) con características más naturales (la densidad natural de sedimentos minerales ronda los  $2.5\text{-}2.6 \text{ g/cm}^3$ ).

Consistente con los gradientes decrecientes de la materia orgánica disuelta registrados desde el Ayo. El Gato al RLP, el rasgo más distintivo del impacto antrópico en los sedimentos del Ayo. El Gato es su anormalmente elevado contenido orgánico (11-17% MO en estaciones 1-4), con una reducción progresiva hacia el Río de la Plata. Ya hacia la desembocadura del Ayo. El Gato los sedimentos tienen un contenido orgánico menor, comparable a los del Río Santiago, y se reducen más de cinco veces hacia la Rada (de 7.7 a 2.9 % de estaciones 5 a 10). Considerando promedios generales de materia orgánica en los sedimentos superficiales por sector, los valores decrecen ~3 veces desde el Ayo. El Gato interior (estaciones 1-4) hacia el Río Santiago ( $14 \pm 3$  a  $5.0 \pm 0.4\%$ ), cayendo casi 2 veces más hacia el Río de la Plata ( $2.7 \pm 0.4$  en estaciones 9 y 10; Tabla 3). En conclusión, el fuerte impacto antrópico registrado en la columna de agua desde el Ayo. El Gato hacia el exterior es también perfectamente discernible en los sedimentos de fondo que acumulan cantidades anormalmente elevadas de materia orgánica en el sector interno, decreciendo rápidamente hacia el exterior donde predominan sedimentos más naturales con menor contenido orgánico y condiciones de buena oxigenación (ver contraste en Figura 1).

Tabla 4. Composición general de los sedimentos superficiales.

Estación	Agua	MO	Arcilla (%)	Limo	Arena	Finos	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<b>1</b>	62.2	10.7	7.5	71.7	20.8	79.2	1.6
<b>2</b>	81.2	15.9	13.1	75.5	11.4	88.6	2.1
<b>3</b>	76.9	12.4	13.9	75.6	10.6	89.4	1.7
<b>4</b>	89.5	17.1	20.5	74.2	5.3	94.7	1.7
<b>5</b>	76.1	7.7	18.3	75.3	6.4	93.6	1.5
<b>6</b>	53.7	5.4	18.9	71.2	9.9	90.1	1.8
<b>7</b>	49.4	5.1	19.1	67.9	13.0	87.0	1.6
<b>8</b>	50.9	4.6	10.7	50.5	38.8	61.2	1.7
<b>9</b>	38.1	2.4	8.8	50.3	40.9	59.1	2.0
<b>10</b>	48.5	2.9	9.4	64.1	26.6	73.4	2.0
<b>Media Gato</b>	<b>77.4</b>	<b>14.0</b>	<b>13.7</b>	<b>74.2</b>	<b>12.0</b>	<b>88.0</b>	<b>1.8</b>
DS	11.4	3.0	5.3	1.8	6.4	6.4	0.8
<b>Media RS</b>	<b>51.3</b>	<b>5.0</b>	<b>16.2</b>	<b>63.2</b>	<b>20.5</b>	<b>79.5</b>	<b>1.7</b>
DS	2.2	0.4	4.8	11.1	15.9	15.9	0.1
<b>Media RLP</b>	<b>43.3</b>	<b>2.7</b>	<b>9.1</b>	<b>57.2</b>	<b>33.7</b>	<b>66.3</b>	<b>2.0</b>
DS	7.4	0.4	0.4	9.7	10.1	10.1	0.1

RS: Río Santiago; RLP: Río de la Plata

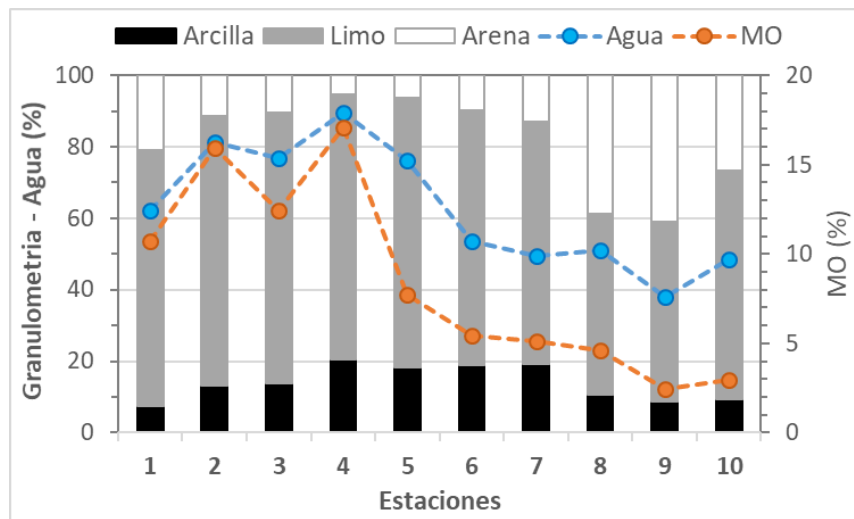


Figura 9. Composición granulométrica y contenido de agua y materia orgánica (MO) de los sedimentos superficiales (1-5: Ayo. El Gato; 6-8: Río Santiago; 9-10: Canal Acceso, RLP). Notar contenidos orgánicos extremos en el Arroyo El Gato (1-4: internas), rápida caída hacia su boca (5) y Río Santiago (6: D. Flora; 7: C. Oeste; 8: Saladero), Canal de Acceso (9) y Río de la Plata (Rada: 10).

### 3.2.1.2. Contaminantes persistentes

La Tabla 5 y la Figura 10 presentan el contenido de carbono, nitrógeno y contaminantes con su composición por grupo de congéneres o cadena de carbono en los sedimentos. En general, con algunas diferencias según los compuestos, todos los contaminantes siguen la tendencia del carbono total, maximizando en las estaciones 2 y 3 del Ayo. El Gato (vuelcos) y en la estación 7 (desembocadura del Canal Oeste), y reducción paulatina hacia la Rada. Estos resultados son muy consistentes con los registrados para la calidad de aguas, marcando así los sitios internos del Ayo. El Gato y Río Santiago con aportes antrópicos significativos y dilución hacia el Río de la Plata.

En el caso de los bifenilos policlorados (PCBs: 4-98 ng/g), las concentraciones máximas se registran en las estaciones 2 y 3 del Ayo. El Gato (~ 98 y 62 ng/g), seguido de la 7, Canal Oeste (51 ng/g) y la 4 (36 ng/g), todos valores superiores a la guía canadiense de calidad de sedimentos para protección de la vida acuática (ISQG: 34.1 ng/g), aunque más bajos que el valor de efecto probable (PEL: 277 ng/g; CCME, 1999; Tabla 5). Ya en la desembocadura del Ayo. El Gato y en

todo el Río Santiago, excepto el Canal Oeste (estación 7), las concentraciones se reducen a 10 y 4 ng/g en la Rada. Un estudio previo del área muestreada 37 años atrás, en 1986 (Colombo et al., 1990) permite realizar una comparación histórica de los niveles de PCBs en los sedimentos que demuestra la fuerte reducción de estos residuos en el ambiente, confirmando la tendencia histórica decreciente verificada en sedimentos, material sedimentable y peces relacionada con su prohibición en el año 2001 (Colombo et al., 2018). Las caídas más notables de PCBs (5-20 veces) corresponden a la boca del Canal Oeste (998 ng/g en 1986 vs. 51 ng/g en estación 7) y desembocadura del Ayo. El Gato (58 vs. 13 ng/g en estación 5), y es menor en el Canal de acceso (9.4 vs. 7.3 ng/g) y la Rada (5 vs. 4 ng/g), menos impactada. El análisis del testigo de sedimento, efectivamente confirma niveles máximos de PCBs en el pasado reciente (ver Figura 14). La composición de las mezclas muestra la predominancia de congéneres con 6 cloros (6CB: 43±9%) seguidos por pentaclorobifenilos (5CB: 31±12%), hepta (7CB: 15±10 %), tri+tetra (34CB: 9±10%) y PCBs con 8 a 10 cloros (8-10CB: 3±3 %). Dada la menor persistencia ambiental de los PCBs menos clorados (34CB; Colombo et al., 2007), su ausencia en las estaciones con niveles más bajos (6, 8, 9 y 10), indican una señal residual degradada, mientras que su incremento en las estaciones 2, 3 y 7 (34CB: 16-26%), indica aportes recientes de mezclas más frescas. Posibles fuentes de estos compuestos prohibidos, pueden ser las pérdidas o derrames de maquinaria con líquidos hidráulicos, aceites, pinturas obsoletas, transformadores, o procesos de fabricación que incluyan equipos antiguos, y pueden entrar al ambiente por descargas directas o aportes difusos como el drenaje superficial de las calles. El aporte atmosférico puede contribuir a una señal residual enriquecida en congéneres más clorados en los sitios alejados (Astoviza et al., 2016).

En el caso de los hidrocarburos alifáticos el máximo absoluto (100 veces más elevado que en la Rada) está en la desembocadura del Canal Oeste, tanto de los compuestos resueltos o picos individuales dominados por isoprenoides ramificados (total: 293 µg/g) como la mezcla compleja no resuelta visible como una gran elevación de la línea de base (4196 µg/g), ambas características denotando residuos petrogénicos degradados aportados por el complejo petroquímico de YPF. Estas concentraciones son comparables a las registradas en sedimentos del Riachuelo (155 y 6981

$\mu\text{g/g}$  para resueltos y UCM; Colombo et al, 2005d) y a los datos reportados en 1989 para la desembocadura del Canal Oeste (646 y 2230  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente; Colombo et al., 1989) con dominancia de isoprenoides, sugiriendo mayor degradación en la actualidad con acumulación de la UCM. Esta composición con abundancia de isoprenoides, hidrocarburos ramificados más persistentes y UCM degradada también caracteriza los residuos de las estaciones 2 y 3 del Ayo. El Gato (60-100  $\mu\text{g/g}$  ALI resueltos y 970-1700  $\mu\text{g/g}$  UCM) y la 6 (desembocadura Ayo. D. Flora: 23 y 700  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). Comparados con datos reportados en 1989 para la **desembocadura del Ayo. El Gato**, los datos actuales resultan 10-50 veces más elevados para alifáticos resueltos (34 vs. 3  $\mu\text{g/g}$ ) y UCM (270 vs. 6  $\mu\text{g/g}$  en 1989), indicando una intensificación actual de descargas petrogénicas. Esta huella derivada de combustibles fósiles contrasta con la señal de los sitios más alejados (estaciones 8, 9 y 10) que presentan niveles más bajos de hidrocarburos (5-10  $\mu\text{g/g}$  resueltos y 70-190  $\mu\text{g/g}$  UCM) con aportes naturales dominantes de detritus de plantas terrestres. Efectivamente, la huella de las ceras cuticulares compuesta por n-alcenos de alto peso molecular y predominancia impar (n-C23, C25, C27 y principalmente n-C29 y n-31) componen alrededor del 80% del total en estos sitios (Figura 10). Los hidrocarburos pentacíclicos Hopanos presentan básicamente la misma distribución con máximo absoluto en la estación 7 (~150  $\mu\text{g/g}$ ), valores elevados en las estaciones 2 y 3 del Ayo. El Gato (20-35  $\mu\text{g/g}$ ) y residuales hacia el Río de la Plata (0.7  $\mu\text{g/g}$ ), reflejando el aporte petrogénico dominante en las cercanías de las descargas del Ayo. El Gato y sobre todo en El Canal Lateral Oeste.

Los LABs, precursores de detergentes sintéticos, muestran un patrón consistente con los PCBs e hidrocarburos: las concentraciones maximizan en el Ayo. El Gato (estaciones 2, 3 y 4: 17-27  $\mu\text{g/g}$ ) y en el Canal Oeste (estación 7: 16  $\mu\text{g/g}$ ) con una composición fresca indicada por la presencia de congéneres de cadena más corta con 10 carbonos más lábiles (C10LABs: 4-8% del total) y una relación de isómeros internos/externos de 12 carbonos (I/E:  $6\text{C}_{12}+5\text{C}_{12}/4\text{C}_{12}+3\text{C}_{12}+2\text{C}_{12}$ ) baja, similar a la de la formulación comercial (I/E: 1.7-1.8 vs. 1.5-1.6 en formulación). Esta composición refleja aportes recientes y contrasta con la huella envejecida de las estaciones externas donde predominan los congéneres de mayor peso



molecular (C11-C13), con escasos C10LABs (<4%) y un índice I/E elevado (3-6), todas evidencias de una señal residual degradada.

El caso de los esteroides (ESTE) es muy revelador y consistente con los datos de calidad de aguas y material sedimentable reflejando un aporte cloacal dominante en los sedimentos del Ayo. El Gato, y reducción paulatina, pero detectable hacia la Rada. En efecto, las concentraciones totales de esteroides en los sedimentos superficiales son máximas en el Ayo. El Gato (800-1500  $\mu\text{g/g}$ ) con neta dominancia de los fecales (Coprostano, Epicoprostano, Coprostanona, Etilcoprostano, Coprostanol:  $\sim 70\%$ ; especialmente Coprostanol:  $\sim 50\%$ ) y pocos esteroides vegetales (8-13%). Las concentraciones del principal indicador fecal, el Coprostanol en los sedimentos internos del Ayo. El Gato (estaciones 1-4:  $548 \pm 115 \mu\text{g/g}$ ) son comparables a las registradas en sedimentos cercanos a la descarga cloacal de Berazategui en el RLP ( $349 \pm 282 \mu\text{g/g}$ ; Speranza et al., 2018). Estos valores están entre los más elevados reportados para sitios fuertemente impactados por descargas cloacales en Canadá, México, Brasil y España (Speranza et al., 2018). En contraste, las concentraciones de esteroides totales decrecen más de 3 órdenes de magnitud hacia la Rada ( $\sim 1 \mu\text{g/g}$ ), con mínimos niveles de Coprostanol ( $0.3 \mu\text{g/g}$ , < 20% del total) y un progresivo incremento relativo de los fitosteroides de origen natural (Brassicasterol, Campesterol, Stigmasterol, Sitosterol, Stigmastanol:  $\sim 50\%$  del total). El Canal Oeste aporta un pico secundario de esteroides en el Río Santiago (fecales: 25%; Coprostanol:  $11 \mu\text{g/g}$ ).

Los metales muestran un patrón consistente con los contaminantes orgánicos con concentraciones máximas de los elementos de fuente antropogénica dominante (p.ej. Zn, Cu, Pb) en las estaciones internas del Ayo. El Gato y reducción hacia la Rada, donde aumenta el Mn de origen natural por su oxidación en sedimentos con menor carga orgánica y bien oxigenados. El hierro también de origen natural predominante y sensible como el Mn a las condiciones Redox (pasa a fase disuelta en anoxia), aumenta en el Río Santiago. Como primer criterio para identificar aportes antrópicos, la comparación con la abundancia natural de los metales en la corteza (Wedepohl, 1995) indica que el Cu, Zn y en menor medida el Pb, presentan un enriquecimiento de 2 a >10 veces en el Ayo. El Gato decreciendo en el Río Santiago, mientras que en la Rada las

concentraciones son similares a las de la corteza (relación sedimento/corteza: 0.1-1). Debido a este enriquecimiento antrópico, los sedimentos internos del Ayo. El Gato superan en varias veces las normas canadienses de calidad de sedimento, superando aun las de efecto probable (PEL) en el caso del Zn en los vuelcos del Ayo. EL Gato, indicando un efecto tóxico probable (Tabla 5).

En resumen, los contaminantes persistentes indican aportes recientes, frescos de fuentes mixtas, industriales (PCBs, hidrocarburos, metales), domésticas (LABs) y cloacales (esteroles) en las descargas de Ayo. El Gato y desembocadura del Canal Oeste, con reducción de las concentraciones, envejecimiento (degradación) de la señal y aportes naturales aguas afuera.

Tabla 5. Contenido de carbono, nitrógeno y contaminantes en sedimentos superficiales comparados con niveles de referencia canadienses y composición de la corteza

	Estaciones										Corteza	ISQG	PEL	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
	Ayo. El Gato				D.Flora		C.Oeste	Saladero	Acceso	Rada				
<b>COT (%)</b>	7.1	10.6	6.3	6.8	2.7	2.3	1.8	1.8	0.7	0.7				
<b>TN (%)</b>	0.59	0.85	0.52	0.71	0.46	0.11	0.05	0.17	0.26	0.05				
<b>PCBs (ng/g)</b>	8.3	98	62	36	13	4.0	51	10	7.3	3.7	34.1	277		
<b>ALI (µg/g)</b>	30	102	59	104	34	23	293	10	7.8	5.0				
<b>UCM (µg/g)</b>	160	1660	973	1197	294	700	4196	190	185	72				
<b>HOP (µg/g)</b>	1.3	21	13	10	2.5	26	89	3.7	0.7	0.4				
<b>LABs (µg/g)</b>	2.7	19	17	27	8.0	0.5	16	1.5	0.5	2.2				
<b>ESTE (µg/g)</b>	789	1121	1508	1254	367	18	52	40	6.5	1.3				
<b>Coprostanol fecal (µg/g)</b>	457	455	694	586	180	1.9	11	6.1	0.7	0.3				
<b>Metales (µg/g)</b>														
<b>Fe</b>	10540	28637	28754	37214	37451	24820	16545	21202	16993	20493	30890			
<b>Mn</b>	142	193	165	224	446	283	192	419	221	311	527			
<b>Zn</b>	141	659	388	264	108	148	89	128	34	51	52	123	315	
<b>Cu</b>	170	89	64	53	27	30	26	19	8	12	14.3	35.7	197	
<b>Cr</b>	21	22	17	34	22	13	21	12	8.1	14	35	37.3	90	
<b>Ni</b>	5.4	11	10	14	12	9.3	8.1	7.7	5.6	7.3	18.6			
<b>Pb</b>	19	56	40	24	14	30	17	41	6.5	10	17	35	91.3	

COT: carbono orgánico Total; TN: nitrógeno total; PCBs: bifenilos policlorados; ALI: hidrocarburos alifáticos resueltos; UCM: mezcla compleja no resuelta alifática; HOP: hopanos; LABs: alquilbencenos lineales; ESTE: esteroides; Cu: cobre; Mn: manganeso; Ni: níquel; Cr: cromo; Fe: hierro; Zn: cinc; Pb: plomo; Corteza: contenido promedio de la corteza terrestre; ISQG: valor guía canadiense para calidad de sedimentos; PEL: nivel de efecto tóxico probable

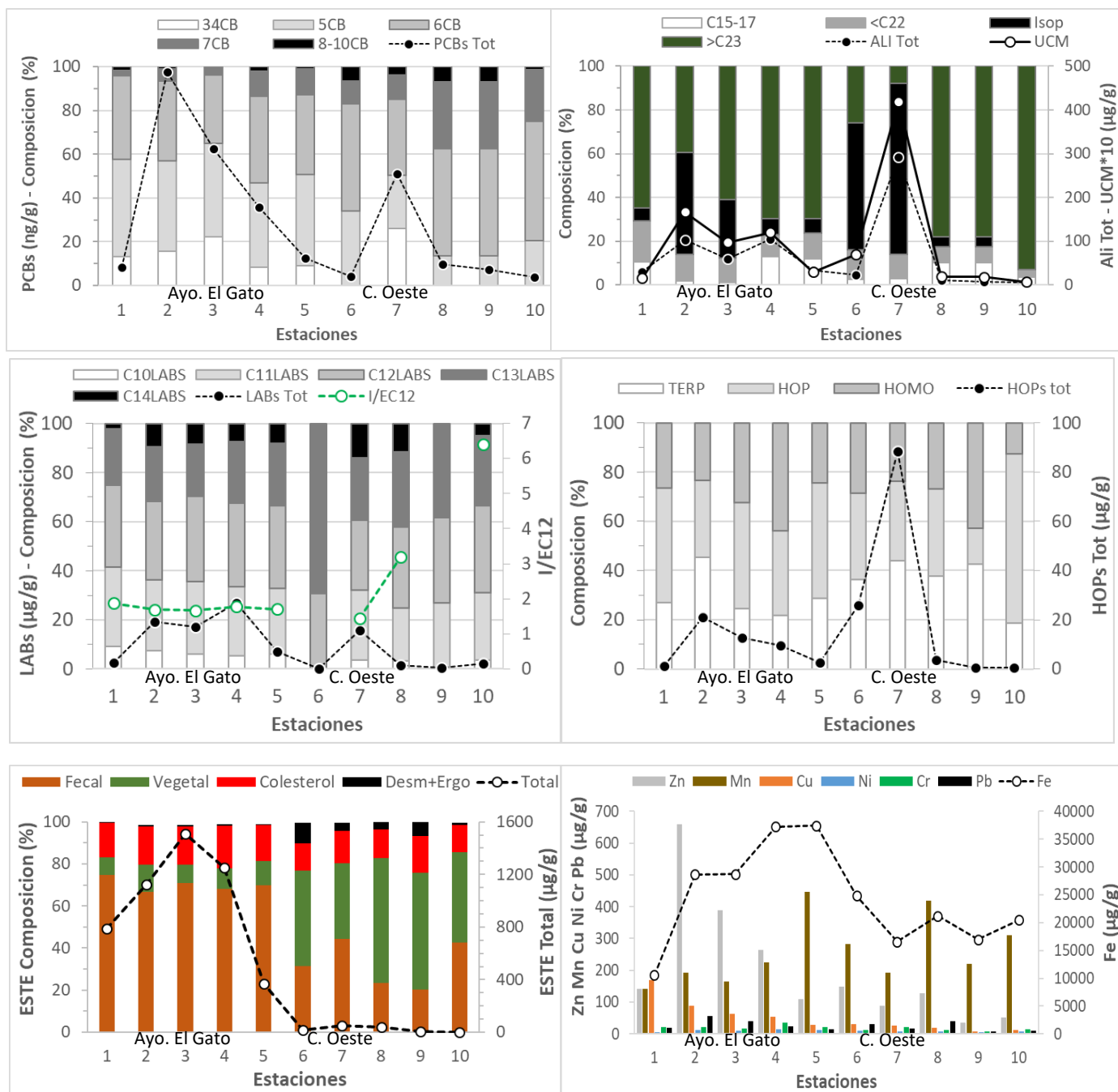


Figura 10. Concentraciones totales (líneas negras) y composición (barras apiladas) de contaminantes persistentes en los sedimentos superficiales. PCBs: bifenilos policlorados, con 3-4 cloros (34CB), 5 Cl (5CB), 6 Cl (6CB), 7 Cl (7CB) y 8-10 cloros por molécula (8-10CB); ALI: hidrocarburos alifáticos resueltos con 15, 17 (C15-17), < 22 (<C22) y > 23 carbonos (>C23) e isoprenoides (Isop); UCM: mezcla compleja no resuelta alifática (valores divididos por 10); HOP: hopanos; TERP: terpanos; HOMO: homohopanos; LABs: alquilbencenos lineales precursores de detergentes con 10-14 carbonos (C10 a C14 LABs), I/E C12: índice de degradación isómeros internos más persistentes (6C12+5C12) sobre los externos más lábiles (2C12+3C12+4C12); ESTE: esteroides. Metales (abajo derecha): Zn: cinc; Mn: manganeso; Cu: cobre; Ni: níquel; Cr: cromo; Pb: plomo; Fe: hierro.

### 3.2.2. Testigo de sedimento (variación histórica)

#### 3.2.2.1. Caracterización general

La Tbla 6 presenta los datos de la composición del testigo N° 1 de sedimentos colectado en la rada del muelle Ing. Rocca y la Figura 11 las principales tendencias en profundidad (cada intervalo es la profundidad media del segmento en cm). La composición de los sedimentos del testigo es similar a la de los sedimentos superficiales. La granulometría muestra la predominancia de la fracción de limos ( $67\pm 6.7$  %) con contenidos variables de arcilla ( $20\pm 4.3$  %), incrementándose en el sector medio (40-55 cm), y de arena ( $13\pm 9.3$  %), con máximos en sub-superficie y fondo (27-30 % a 20 y 62 cm, respectivamente).

La superficie del testigo presenta sedimentos muy alterados con más de 90% de agua, lo que dificultó el seccionamiento en capas más delgadas, y contenido extremo de materia orgánica (MO: 16 %), similar a los del interior del Ayo. El Gato (Estaciones 1-4:  $14\pm 3$  %). El valor de MO en la superficie es también comparable a los de las trampas de sedimentos (14-23 %) reflejando la exportación y subsecuente deposición de materiales finos y orgánicos en la rada del Muelle Ing. Rocca a lo largo de ~14 años de acumulación (según tasa de deposición de 5.2 cm/año estimada con las trampas). A continuación, en profundidad del testigo, se observa una fuerte caída del contenido orgánico (de 16 a 8-9 %) con un aumento secundario en el sector medio (11-13 % a 50-60 cm), paralelo al incremento de arcillas. La reducción en profundidad se debe a la degradación anaerobia de la materia orgánica mientras que el aumento intermedio refleja la asociación de la materia orgánica con la fracción más fina de arcillas que adsorben más materia orgánica que aumentan en esos estratos. Normalizando el contenido de materia orgánica por la fracción de arcillas, el contenido orgánico resulta más uniforme a lo largo del testigo (MO:  $47\pm 6.5$  % por gramo de arcilla), exceptuando la superficie donde se duplica (97 %). Esto indica que una fracción considerable de la carga orgánica es degradada en los primeros cm de sedimento y que el resto queda, con menor alteración, acumulado en el fondo.

Con el objeto de llegar a estratos más profundos y confirmar las tendencias, se colectó un segundo testigo en la misma zona, algo más afuera en la Rada del Pto. Ing. Rocca. La Tabla 7 y la Figura 12 presentan la composición granulométrica y los contenidos de agua y materia orgánica. Si bien con mayor variabilidad, este segundo testigo de 165 cm de profundidad, confirma las tendencias observadas en el N° 1 más corto, tanto en su composición granulométrica dominada por limos (limos:  $66\pm 3.8$ ; Arcilla:  $22\pm 5.8$ ; Arena:  $12\pm 7.7\%$ ), con aumento de la fracción arena entre 25 y 70 cm ( $>20\%$ ), posiblemente debido al aporte del RLP. Como en el caso anterior, el contenido de agua es máximo en la superficie y decrece hacia el fondo (87 a 62%) y la materia orgánica presenta máximos en los 30 cm superficiales y a más de un metro de profundidad decreciendo con el contenido de arena. De acuerdo a las tasas de sedimentación calculadas con las trampas de sedimentos ( $5.2\pm 1.9$  cm/año; Tabla 2), este testigo representa unos 31 años de acumulación, reflejando un aporte elevado de materia orgánica almacenada en profundidad.

El carácter anormal de la elevada carga orgánica del tope del testigo N° 1 y su similitud con los sedimentos del Ayo. El Gato y el material colectado por las trampas se presenta en la Figura 13. La relación directa significativa entre el contenido de materia orgánica y arcilla indicada por la regresión refleja la mayor capacidad de adsorción de la película orgánica que tienen las arcillas por su mayor superficie específica (superficie/peso). La regresión excluye el material en sedimentación (trampas), los sedimentos internos del Ayo. El Gato (estaciones 1-4) y la superficie del testigo por presentar contenidos orgánicos anormalmente elevados (datos aberrantes, atípicos o outliers). Sólo una trampa con menor contenido orgánico (14%) y los sedimentos del sector terminal del El Gato (estación 5), concuerdan con la regresión, posiblemente reflejando la influencia de aportes del Río Santiago y Río de la Plata. Los datos extremos que se sitúan sobre la regresión (elipse roja) confirman la influencia de la descarga exportada por el Ayo. El Gato en el material particulado colectado por las trampas y acumulado en el tope del testigo en la Rada del Muelle Ing. Roca y la estación fija del CRLP.

Tabla 6. Composición granulométrica y contenido de agua y materia orgánica (MO) del material sedimentable (trampa) y del testigo N° 1 de sedimento de fondo.

Profundidad (cm)	Arcilla	Limo	Arena (%)	Agua	MO	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Trampa Sed	18.6	75.3	6.0	82.3	17.8	1.8
7.5	16.6	78.1	5.3	90.6	16.1	1.9
20	13.1	59.4	27.5	67.4	6.9	2.2
27.5	17.6	62.7	19.7	67.9	7.7	2.0
32.5	20.7	72.8	6.5	68.3	7.9	2.2
37.5	19.7	68.9	11.4	73.3	9.1	2.0
42.5	21.8	72.6	5.6	71.1	9.4	1.8
47.5	26.6	69.7	3.8	77.9	13.3	1.8
52.5	23.3	70.6	6.1	73.5	11.8	1.9
57.5	27.3	66.9	5.8	73.0	11.3	1.8
62.5	15.4	54.9	29.7	61.7	9.5	2.0
67.5	19.1	61.4	19.5	57.8	8.4	1.9
72.5	19.6	62.4	18.0	58.4	9.1	1.9

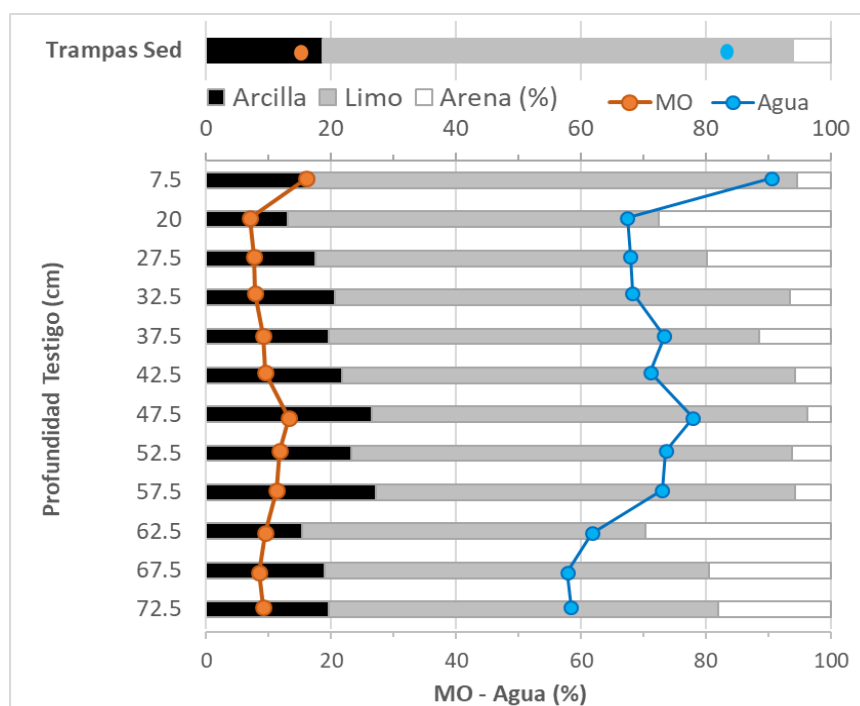


Figura 11. Composición granulométrica, contenido de materia orgánica (MO) y de agua del material sedimentable (trampas, arriba) y sedimentos del testigo N° 1 colectado en la rada del Muelle Ing. Rocca (fuera de la desembocadura del Ayo. El Gato).

Tabla 7. Composición granulométrica, contenido de agua y materia orgánica (MO) del testigo N°2.

Profundidad (cm)	Arcilla	Limo	Arena (%)	Agua	MO
10	20	76	4	86.7	13
25	18	67	15	80.6	14.5
32	16	62	23	68.1	9.4
37	13	59	28	58	6.5
42	16	65	18	67	10.1
47	16	66	18	64.5	9.4
55	15	63	22	64.1	9.3
65	18	61	21	63.4	9.1
75	19	66	14	65	11.3
85	21	69	10	67.8	13.4
95	22	68	11	70.9	13.4
105	26	68	6	71.8	14.2
115	27	67	6	72	14
125	27	67	6	70.7	14.7
135	31	64	5	72	14.5
145	31	63	6	72.1	13.9
155	24	67	9	62.1	11.4
163	29	69	2	65.6	11.6

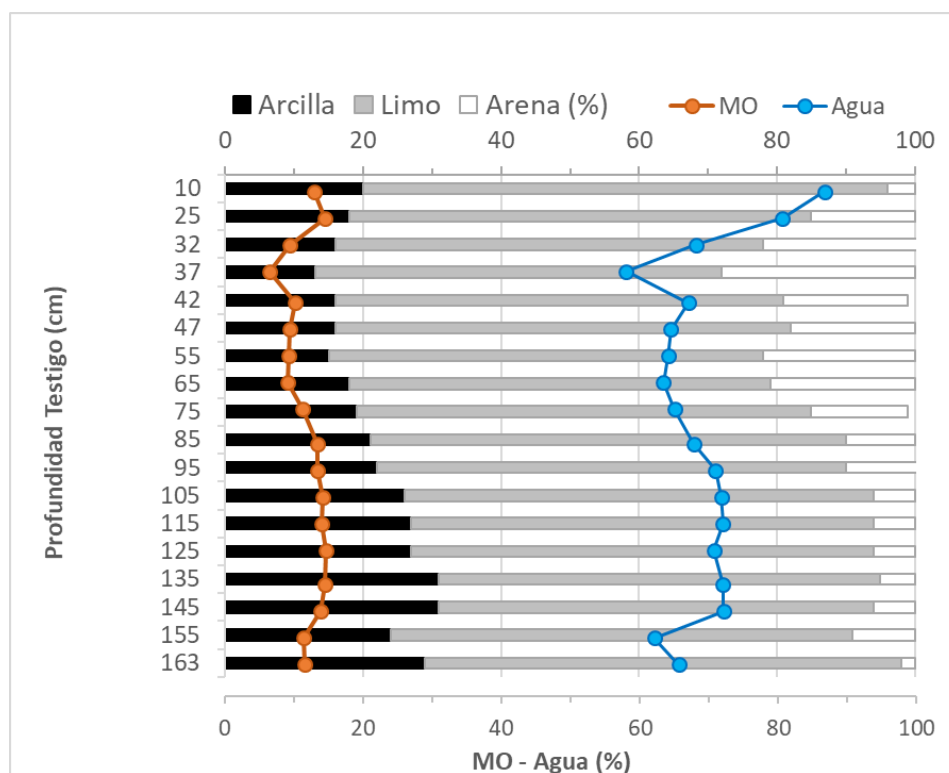


Figura 12. Composición granulométrica, contenido de materia orgánica (MO) de sedimentos del testigo N° 2 colectado en la rada del Muelle Ing. Rocca.

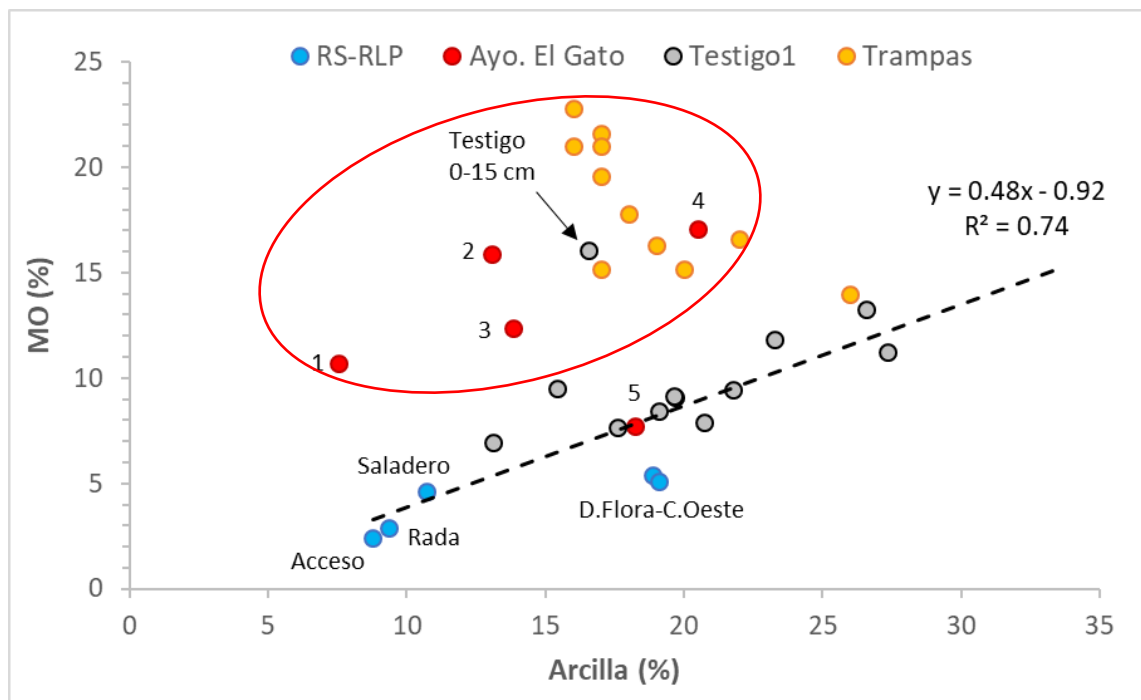


Figura 13. Variación del contenido orgánico con la proporción de arcillas en el material sedimentable (trampas), sedimentos superficiales y testigo colectado en la rada del muelle Ing. Rocca. La regresión lineal significativa refleja la asociación de la materia orgánica con las arcillas y excluye los sedimentos internos del Ayo. El Gato (estaciones 1-4), las trampas de sedimento y la superficie del testigo (0-15 cm) por presentar contenidos orgánicos anómalos, sobre la regresión (elipse roja). Solo una muestra de material sedimentable colectado por las trampas se acerca a la regresión general (Muelle Ing. Rocca, principios de Junio).



### 3.2.2.2. Contaminantes persistentes

La Tabla 8 y las Figuras 14, 15 y 16 presentan la variación histórica de los distintos contaminantes en profundidad del testigo de sedimento N° 1 colectado en la rada del Muelle Ing. Rocca, afuera de la desembocadura del Ayo. El Gato. Los perfiles muestran dos patrones generales, uno de los contaminantes industriales que maximizaron en el pasado (PCBs, hidrocarburos isoprenoides, UCM y hopanos, algunos metales), con concentraciones que aumentan hacia el fondo del testigo (tasa de acumulación  $5.2 \pm 1.9$  cm/año  $\Rightarrow$   $\sim 14$  años y fondo  $\sim 2009$ ), y otro que refleja aportes dominantes en el presente con máximos en superficie (Esteroles, parcialmente LABs, algunos metales). La composición de los distintos contaminantes es consistente con las concentraciones totales presentando huellas más frescas con preservación de los componentes más lábiles en los estratos con concentraciones máximas y envejecimiento de la señal a medida que las concentraciones decrecen.

El patrón creciente en profundidad es muy claro para los PCBs cuya variabilidad en el testigo es elevada (108% respecto a la media:  $175 \pm 190$  ng/g) debido principalmente al aumento de más de 1 orden de magnitud desde la superficie (54 ng/g) al fondo del testigo ( $> 600$  ng/g), confirmando su tendencia decreciente desde su prohibición en 2001 (Colombo et al., 2018). Durante este aumento en profundidad que se da principalmente a partir del estrato de 62.5 cm ( $\sim 2010$ ), la variación de la composición no es tan extrema reflejando las fuentes relativamente conservadas de estos contaminantes muy persistentes. Sin embargo, es posible observar un ligero aumento relativo de PCBs menos clorados hacia el fondo del testigo respecto de la superficie (3-4CB: de 8% en superficie a 18 % en el fondo) con reducción proporcional de los más clorados (8-10 CB: 16 a 5% en el fondo del testigo) lo que indicaría aportes más frescos enriquecidos en los congéneres menos clorados más lábiles en el pasado y una señal más pesada y envejecida, con preservación selectiva de los más clorados, en la actualidad. Alternativamente, habría que postular una poco probable variación de los aportes con entierro de residuos derivados de mezclas menos cloradas en el pasado (Aroclor 1242, 1254), y descargas de aquellas con mayor grado de cloración (p.ej. Aroclor 1260) en la actualidad.

El patrón de los hidrocarburos alifáticos resueltos (ALI) es menos variable (54% respecto a la media:  $40 \pm 21 \mu\text{g/g}$ ) y más complejo ya que estos compuestos tienen un aporte mixto, natural y petrogénico. El aporte natural representado por el detritus vegetal terrestre de n-alcános de mayor peso molecular y predominancia impar ( $> n\text{-C}_{23}$ ) es mayor en la superficie y decrece en profundidad (de  $\sim 65$  a 25%; 50 a  $10 \mu\text{g/g}$ ), mientras que los isoprenoides petrogénicos (Isop) aumentan hacia el fondo del testigo (de 13 a 73 %; 11 a  $40 \mu\text{g/g}$ ). Este patrón es consistente con el fuerte aumento en profundidad de la mezcla compleja no resuelta (UCM: de 200-500 a 1400-2000  $\mu\text{g/g}$ ; variabilidad: 86%; media:  $699 \pm 598 \mu\text{g/g}$ ), indicando mayores aportes petrogénicos en el pasado. O sea, los datos indican el sepultado de residuos petrogénicos parcialmente degradados, y mayor proporción de aportes naturales en los sedimentos actuales de la superficie. Este patrón petrogénico creciente en profundidad es también corroborado por el incremento de los biomarcadores persistentes Hopanos hacia el fondo del testigo (HOP: 16-26 a  $\sim 170 \mu\text{g/g}$ ; variabilidad 85%; media:  $73 \pm 61 \mu\text{g/g}$ ). Al igual que los PCBs, la UCM y los isoprenoides, este salto se da básicamente en el estrato de 62.5 cm que correspondería al año  $\sim 2010$ , posiblemente reflejando el peor manejo de los efluentes del polo petroquímico en el pasado.

Los alquilbencenos lineales (LABs, variabilidad: 94%; media:  $26 \pm 24 \mu\text{g/g}$ ) muestran un patrón diferente, con aumento en estratos profundos (95  $\mu\text{g/g}$  a 67.5 cm), pero con valores elevados en el más superficial (32  $\mu\text{g/g}$ ), mientras que en la mayor parte del testigo las concentraciones son intermedias (5-20  $\mu\text{g/g}$ ). La naturaleza más degradable de estos compuestos respecto a los PCBs, isoprenoides, UCM y Hopanos puede contribuir a confundir algo la tendencia histórica. La composición de los LABs, si bien no presenta cambios tan drásticos en el testigo, es opuesta a la de los PCBs y refleja un envejecimiento de la señal hacia el fondo, con degradación selectiva de los congéneres más lábiles de cadena de carbono corta (C10LABs: 7 a 3-5 % del total) y preservación de los más pesados (C13LABs: 23 a 28%; C14LABs: 6 a 9-21%). Esto indica aportes domésticos actuales más frescos en superficie y sepultado de residuos más degradados. Parte de la variabilidad responde a los cambios temporales de los aportes provenientes del Ayo. El Gato según precipitaciones, crecientes y bajantes, como se observa en la estación fija del CRLP.

Los esteroides presentan un patrón completamente opuesto a los PCBs, con máximos extremos en la superficie (1450  $\mu\text{g/g}$ ) y rápida reducción de más de 100 veces en profundidad del testigo (hasta 10-16  $\mu\text{g/g}$ ). Las concentraciones máximas en superficie son comparables a las de los sedimentos de las estaciones de descargas del Ayo. El Gato (2-3: 1315  $\mu\text{g/g}$ ) y del material sedimentable colectado por las trampas (1730 $\pm$ 940  $\mu\text{g/g}$ ). Casi la totalidad de esta carga de esteroides corresponde a los fecales (Coprostanol, Epicoprostanol, Coprostanona, Etilcoprostanol, Coprostanol:  $\sim$ 82%; Coprostanol:  $\sim$ 39%) con reducidos fitosteroides naturales (Brassicasterol, Campesterol, Stigmasterol, Sitosterol, Stigmastanol: 7.5%), muy consistente con los resultados de calidad de agua, material sedimentable y sedimentos de las estaciones 2-3 del Ayo. El Gato, reflejando el aporte cloacal masivo de este arroyo. Esto queda demostrado por la concentración extrema de coprostanol en la superficie (570  $\mu\text{g/g}$ ), muy similar a la de los sedimentos internos del Ayo. El Gato (455-694  $\mu\text{g/g}$ ; Tabla 5) y mayor aun que la registrada en los sedimentos cercanos a la descarga cloacal de Berazategui en el Río de la Plata (349 $\pm$ 282  $\mu\text{g/g}$ ; Speranza et al., 2018). En profundidad del testigo, paralelamente a la reducción de la concentración total de esteroides, la proporción de los de origen fecal se reduce rápidamente (de 82 a una línea de base de 20-30%) con incremento proporcional de los esteroides vegetales (Fitosteroides: 7.5 a 50-60%). Si bien la degradación anaerobia de esteroides en profundidad de los sedimentos es significativa y puede contribuir a la reducción de los fecales con preservación selectiva de los vegetales más persistentes (Colombo et al., 1997; Speranza et al, 2018), los perfiles de esteroides reflejan una **descarga cloacal actual extrema**. Las concentraciones de esteroides y la línea de base de los fecales se estabilizan a partir del estrato de 32.5 cm de profundidad (ESTE: 20-30  $\mu\text{g/g}$  con 30-40% fecales), que de acuerdo a la tasa de sedimentación media estimada con las trampas correspondería a unos 6 años atrás ( $\sim$ 2017).

En el caso de los metales, los patrones en profundidad del testigo son diferentes según la predominancia de los aportes de fuentes naturales (Fe y Mn) o antrópicas (Zn, Cu, Pb). Así, el Fe y Mn presentan perfiles más homogéneos y menor variabilidad (13 y 7%, respectivamente), mientras que los antrópicos tienen, como los contaminantes orgánicos, mayor variabilidad con

aumento en profundidad, pero también con máximos superficiales. Así, la variabilidad en el testigo aumenta desde el Cu (25%), al Zn (34%), Cr (36%) y especialmente al Pb (61%) debido a un incremento de 3-4 veces en profundidad indicando mayores aportes en el pasado. En efecto, las concentraciones en el testigo tienen valores elevados en superficie y aumentan hacia el fondo (Cu: 61 superficie y de 30 a 60  $\mu\text{g/g}$  en el fondo; Zn: 244 y 113 a 290  $\mu\text{g/g}$ ; Cr: 34 y 16 a 49  $\mu\text{g/g}$ ; Pb: 29 y 20 a 94  $\mu\text{g/g}$ ). Es interesante notar que la profundidad donde se registra el incremento abrupto de las concentraciones de varios metales antrópicos (p.ej. Zn, Cu, Pb) se sitúa en los 47.5-52 cm que de acuerdo a las tasas de sedimentación (5.2 cm/año) correspondería a unos 10 años atrás, lo que sugiere que reflejan un pulso por lavado y arrastre producido por la gran inundación que afectó a La Plata en el año 2013. Un enriquecimiento similar de Zn, Cu y Pb en el material sedimentable se registra durante las lluvias de fines de Mayo (Tabla 3). Si bien la tendencia creciente en profundidad es consistente, aun normalizando las concentraciones por el contenido de arcilla, el incremento en la superficie también refleja aportes actuales significativos, posiblemente de distinto origen; según los contaminantes orgánicos los máximos enterrados en el fondo del testigo corresponden a aportes industriales petrogénicos sumados a pulsos como el de 2013, mientras que en la superficie prevalecen las descargas domésticas, cloacales y pluviales.

Tabla 8. Contaminantes persistentes en el testigo de sedimento N° 1.

Profundidad (cm)	PCBs (ng/g)	ALCANTARAS					METALES							
		ALI	UCM	HOP	LABs	ESTE	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	
		$(\mu\text{g/g})$					$(\mu\text{g/g})$							
7.5	54	85	545	26	32	1450	38216	239	244	61	34	12	29	
20.0	54	30	286	16	6	250	26682	214	113	30	16	7.9	20	
27.5	56	16	208	27	9	38	24689	226	113	31	17	8.5	20	
32.5	93	15	202	62	10	18	24963	235	129	35	18	8.8	24	
37.5	61	20	278	34	9	34	28962	254	132	37	21	10	23	
42.5	91	27	421	50	11	18	28263	246	154	39	19	9.6	27	
47.5	85	37	541	56	28	50	30606	238	224	57	31	12	36	
52.5	91	39	466	45	30	54	26563	206	218	54	24	10	55	
57.5	103	41	520	39	29	55	29792	222	205	53	28	11	40	
62.5	425	53	1455	173	26	10	26895	224	270	60	31	13	75	
67.5	355	70	2025	177	95	16	25658	209	280	54	33	14	86	
72.5	634	46	1443	167	22		28809	216	289	54	49	15	94	

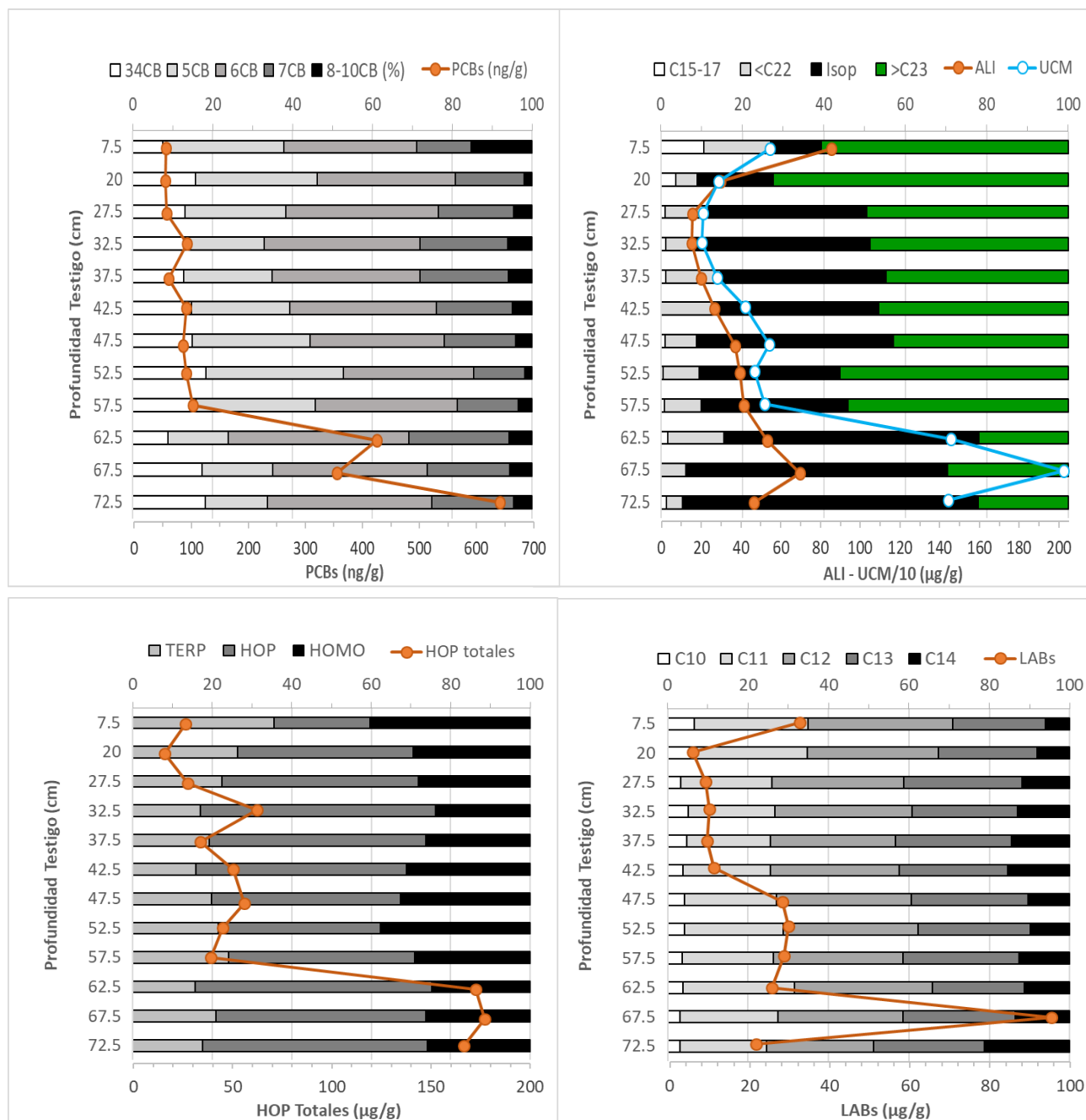


Figura 14. Variación de la concentración total ( $\mu\text{g/g}$ ) y composición (%) de contaminantes orgánicos en el testigo de sedimento. PCBs: bifenilos policlorados, con 3-4 cloros (34CB), 5 Cl (5CB), 6 Cl (6CB), 7 Cl (7CB) y 8-10 cloros por molécula (8-10CB); ALI: hidrocarburos alifáticos resueltos con 15, 17 (C15-17), < 22 (<C22) y > 23 carbonos (>C23) e isoprenoides (Isop); UCM: mezcla compleja no resuelta alifática (valores divididos por 10); HOP: hopanos; TERP: terpanos; HOMO: homohopanos; LABs: alquilbencenos lineales precursores de detergentes con 10-14 carbonos (C10 a C14 LABs), I/E C12: índice de degradación isómeros internos más persistentes ( $6\text{C}_{12}+5\text{C}_{12}$ ) sobre los externos más lábiles ( $2\text{C}_{12}+3\text{C}_{12}+4\text{C}_{12}$ ).

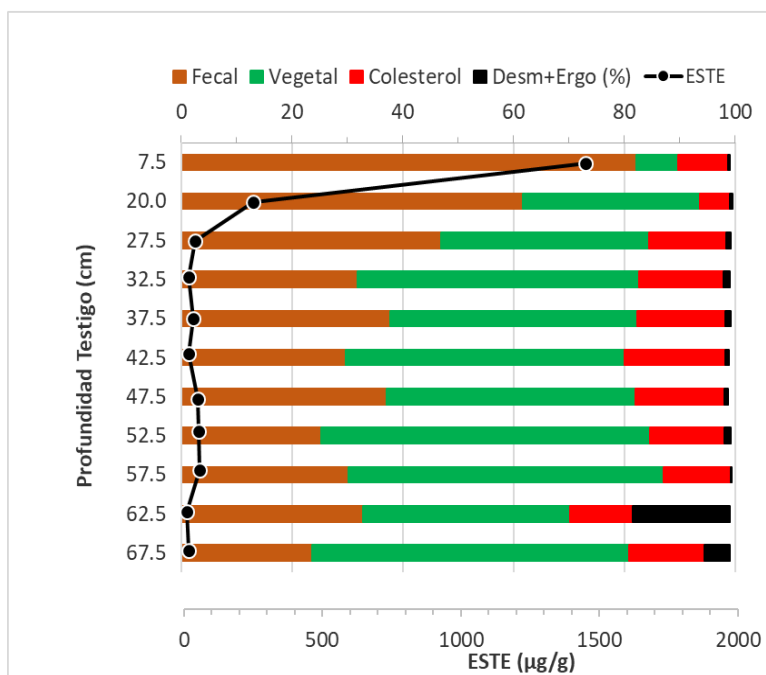


Figura 15. Variación de la concentración de Esteroles totales (ESTE) en el testigo de sedimento. Se indican los de origen fecal (principalmente Coprostanol), vegetal, el colesterol y el desmostero+ergosterol.

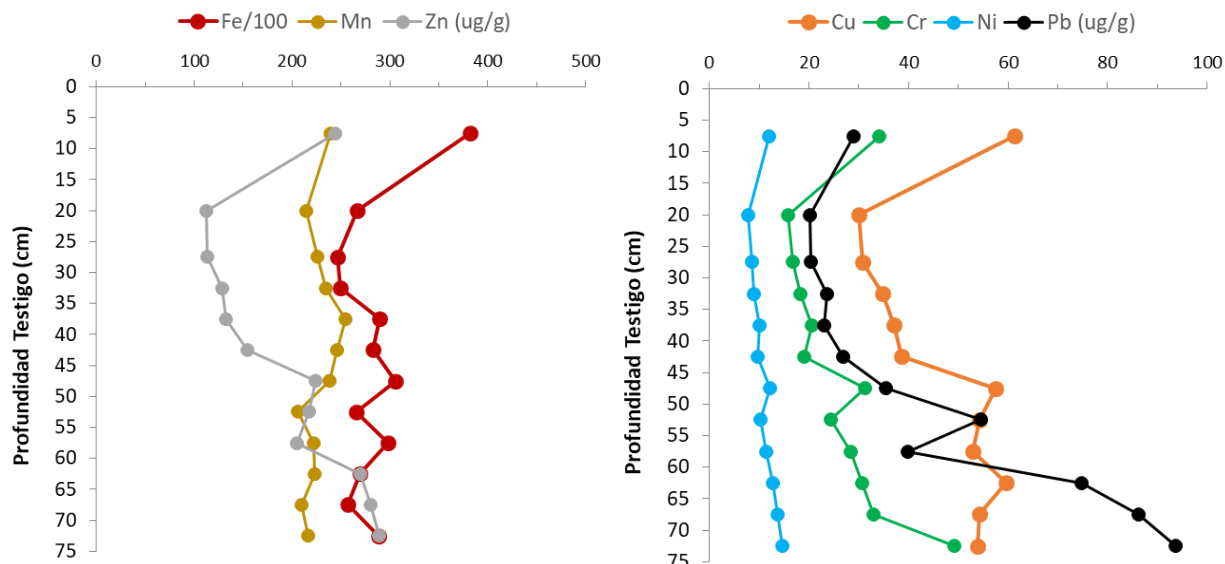


Figura 16. Variación de la concentración de metales en el testigo de sedimento (concentraciones Fe/100).

Con el objeto de ilustrar la similitud entre los sedimentos del Ayo. El Gato (estaciones 2 y 3), la superficie del testigo y el material sedimentable, en la Figura 17 se presentan las concentraciones comparadas de carbono, nitrógeno y todos los contaminantes normalizadas por el contenido de arcilla de los 3 compartimientos cuya variación (14, 17 y 19 %, respectivamente) controla la distribución de los contaminantes (más arcilla  $\Rightarrow$  mayor concentración). Todas las concentraciones son muy similares como lo demuestra la escasa dispersión de los valores indicada por el desvío estándar respecto al promedio general, reflejando la influencia dominante de las descargas contaminantes actuales del Ayo. El Gato. Los metales con fuentes antrópicas relevantes (Zn, Pb y Cu) son algo más elevados en los sedimentos del Ayo. El Gato (40-70% sobre el promedio) mientras que aquellos con fuentes naturales dominantes (Fe, Mn, Cr, Ni) son muy homogéneos. Entre los contaminantes orgánicos, algunos están enriquecidos en las partículas en sedimentación (PCBs, ALI, UCM, LABs: 30-60% respecto al promedio), reflejando la degradación incipiente en los sedimentos del fondo respecto del material en sedimentación que es también más variable (aporte reciente vs. mezcla con históricos en el lecho). Sin embargo, los esteroides totales y especialmente los fecales (Copro: coprostanol) son muy homogéneos en los tres compartimientos ambientales reflejando el aporte dominante del Ayo. El Gato.

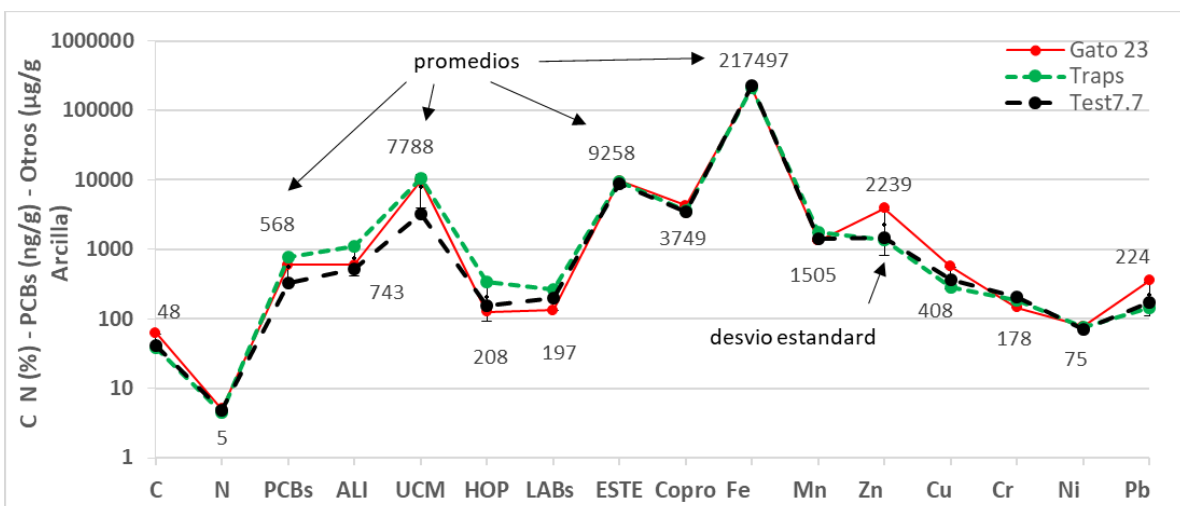


Figura 17. Concentraciones normalizadas por el contenido de arcillas de carbono (C), nitrógeno (N) y contaminantes en los sedimentos del Ayo. El Gato (Gato 2,3, rojo), el material sedimentable (Traps, verde) y la superficie del testigo (Test7.5, negro). PCBs: bifenilos policlorados; ALI: hidrocarburos alifáticos resueltos; UCM: Mezcla compleja no resuelta alifática; HOP: Hopanos; LABs: Alquibencenos lineales; ESTE: esteroides; Copro: coprostanol fecal; Fe: Hierro; Mn: Manganeso; Zn: Cinc; Cu: Cobre; Cr: Cromo; Ni: Níquel; Pb: plomo.

## Consideraciones finales

El crecimiento poblacional, nivel socio-económico y servicios asociados (p.ej. agua potable, cloacas) junto con el nivel y eficacia del tratamiento de los efluentes son las variables principales que controlan la magnitud de los aportes al medio. De acuerdo a los datos del censo 2022, en la ciudad de La Plata la población se incrementó a un ritmo relativamente bajo (1.5% anual en los últimos 12 años; de 654.324 a 772.618 habitantes de 2010 a 2022; DPE BA 2023), con una ocupación progresiva de la cuenca del Ayo. El Gato desde 1984 a la actualidad como puede apreciarse en las imágenes históricas de Google Earth del Anexo 1. La contaminación extrema registrada en el Ayo. El Gato y el Río Santiago son una evidencia irrefutable del inadecuado o nulo tratamiento de los efluentes cloacales de la ciudad. Esto se ve agravado por el continuo crecimiento de los asentamientos informales a la vera del arroyo que tienen un elevado riesgo hídrico por las recurrentes inundaciones (Biffis et al., 2022) además de severos déficits habitacionales, de agua potable y cloacas tal como puede observarse en el mapa realizado por la Subsecretaría de Hábitat de la Comunidad con datos del año 2010 en el Anexo 2. Como ejemplo de este fenómeno, las imágenes satelitales históricas de Google Earth presentadas en el Anexo 3, permiten apreciar el crecimiento de los asentamientos en el sector final de la cuenca del Ayo. El Gato, con un importante avance a partir del año 2013-2015

La deficiencia o ausencia de tratamiento de los efluentes, las descargas clandestinas a lo largo del Ayo. El Gato, tanto las domiciliarias continuas como los vuelcos ocasionales realizados por camiones cisterna, conjuntamente con el inadecuado manejo de los residuos domiciliarios (separación, recolección y reciclado), contribuyen a la sobrecarga que soporta el sistema que ha sido convertido en un sumidero de aportes cloacales y desperdicios varios que se acumulan en el Río Santiago. Como consecuencia de este accionar negligente se compromete la salud y calidad de vida de los habitantes, impactando además en el ya deteriorado sector costero del Río de la Plata, que paradójicamente es fuente de agua potable y lugar de esparcimiento de la población.



#### 4. Conclusiones

Los contaminantes persistentes analizados en los sólidos, tanto en sedimentación como del fondo del lecho en superficie y profundidad (trampas, sedimentos superficiales y testigos), presentan claras tendencias decrecientes desde los sitios internos del Ayo. El Gato hacia la Rada del Puerto La Plata en todo consistentes con los gradientes determinados para la calidad de aguas (Informe 1), reflejando aportes masivos domésticos y cloacales (Ayo. El Gato) e industriales (Canal Oeste) al Río Santiago. Conclusiones específicas:

1. El **material sedimentable** colectado por las trampas en la rada del muelle Ing. Rocca y estación fija del CRLP presenta una composición en todo compatible con los sedimentos de fondo, tanto en su granulometría dominada por limos como su elevado contenido de agua, materia orgánica y contaminantes persistentes, confirmando que las trampas colectan el flujo integrado representativo de lo que llega al fondo en la zona afectada por el Ayo. El Gato. Los flujos de material sedimentable son elevados y muy variables con una tasa de sedimentación media de  $\sim 5$  cm/año, excluyendo los eventos extremos.
3. Las concentraciones de contaminantes persistentes en el material sedimentable son elevadas, a menudo superando las guías de calidad de sedimento y aún las de efecto tóxico probable en los organismos, principalmente para bifenilos policlorados (PCBs: media en material sedimentable  $146 \pm 127$  vs. 34.1 y 277 ng/g para calidad y efecto, respectivamente), cinc (Zn:  $254 \pm 44$  vs. 123 y 315  $\mu\text{g/g}$ ) y en menor medida el cobre (Cu:  $54 \pm 6.2$  vs. 35.7  $\mu\text{g/g}$  calidad).
4. Los flujos verticales de contaminantes estimados con el material colectado por las trampas varían entre 6  $\text{mg/m}^2/\text{año}$  para PCBs a más de 60  $\text{gramos/m}^2/\text{año}$  para hidrocarburos y, exceptuando al hierro ( $> 1$   $\text{kg/m}^2/\text{año}$ ), de 0.4 a 6  $\text{gramos/m}^2/\text{año}$  para los otros metales.
5. Los **sedimentos superficiales** presentan una textura limosa dominante con contenidos orgánicos extremos en el Ayo. El Gato (11-17%), reflejado por el color gris-negruczo de carácter anóxico y olor nauseabundo, con rápida reducción hacia el Río Santiago y principalmente hacia la Rada en el Río de la Plata (7-8 a 2.9%) donde los sedimentos están menos impactados, bien oxigenados y con mayor abundancia de arenas.
6. Los contaminantes persistentes en los sedimentos superficiales reflejan el gradiente registrado en las aguas y siguen la tendencia del carbono orgánico total con máximos en el sector de vuelcos del Ayo. El Gato (estaciones 2-3) y la desembocadura del Canal Lateral Oeste en el caso de hidrocarburos y PCBs, y una reducción paulatina hacia la Rada en el Río de la Plata.
7. En las estaciones internas más críticas, se exceden largamente los valores guía de calidad de sedimento, principalmente para PCBs, cinc, cobre y en menor medida el plomo. Los valores

máximos de hidrocarburos de origen petrogénico se encuentran en la desembocadura del Canal Oeste donde se supera en más de 100 veces las concentraciones registradas en la Rada donde predominan aportes de hidrocarburos naturales (detritus vegetal terrestre).

8. Los alquilbencenos lineales (LABs) precursores de detergentes sintéticos (aportes domésticos), también maximizan en los sedimentos internos del Ayo. El Gato y Canal Oeste (16-27  $\mu\text{g/g}$ ) con una composición fresca que denota aportes recientes que contrasta con la huella envejecida registrada en la Rada donde las concentraciones son 10 veces más bajas.
9. Los esteroides en los sedimentos superficiales confirman los datos de calidad de agua y son muy consistentes con los demás contaminantes mostrando un contraste todavía mayor, de más de 3 órdenes de magnitud entre los máximos en el Ayo. El Gato, donde predominan los de origen fecal (principalmente coprostanol), y la Rada donde aumenta la proporción de esteroides vegetales naturales, como ocurre con los hidrocarburos alifáticos.
10. Los metales en los sedimentos superficiales presentan el mismo patrón decreciente desde el Ayo. El Gato a la Rada para aquellos de fuentes antrópicas predominantes (cinc, cobre y plomo) con un enriquecimiento de 2 a > 10 veces respecto a la corteza terrestre, superando los niveles guía de calidad de sedimento y de efecto tóxico probable (cinc), mientras que en la Rada las concentraciones son similares a las de la corteza reflejando aportes naturales.
11. En resumen, los contaminantes persistentes en los sedimentos superficiales indican aportes recientes, frescos de fuentes mixtas, industriales (PCBs, hidrocarburos, metales), domésticas (LABs) y cloacales (esteroides) en las descargas de Ayo. El Gato y desembocadura del Canal Oeste, con reducción de las concentraciones, envejecimiento (degradación) de la señal y aportes naturales aguas afuera.
12. El **testigo de sedimento** colectado en la rada del muelle Ing. Rocca en cercanías a la desembocadura del Ayo. EL Gato, presenta un estrato superficial alterado con elevado contenido de agua y materia orgánica, similares a los del material sedimentable y sedimentos superficiales del Ayo. El Gato en el sector de vuelcos.
13. En profundidad del testigo de sedimento se verifica una reducción progresiva del carbono orgánico total debido a la degradación anaerobia de la materia orgánica que no afecta a los contaminantes más persistentes como PCBs, ciertos hidrocarburos y metales, que muestran un notable aumento en la base del testigo reflejando aportes mayores en el pasado.
14. En el caso de algunos hidrocarburos, precursores de detergentes y ciertos metales, también se registran concentraciones elevadas en estratos superficiales indicando aportes recientes.

## Literatura citada

- APHA, AWWA-WPCF, 1992. Métodos para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos.
- Astoviza, M., Cappelletti, N., Bilos, C., Migoya, M.C., Colombo, J.C. 2016. Airborne PCB patterns and urban scale in the Southern Río de la Plata Basin, Argentina. *Science Total Environment*, 572: 16-22.
- Barrick, R.C., 1982. Flux of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons to Central Puget Sound from Seattle (Westpoint) primary sewage effluent. *Environmental Science & Technology*, 16: 682-692.
- Bates, T., Hamilton, S., Cline, J.D., 1984. Vertical transport and sedimentation of hydrocarbons in the central main basin of Puget Sound, Washington. *Environmental Science & Technology*, 18: 299-305.
- Broman, D., Colmsjo, A., Ganning, B., Naf, C., Zebuhr, Y., Ostman, C., 1987. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin*, 7, 380-388.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., Catoggio, J.A. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes, Case study: Rio de La Plata estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 23: 888-894.
- 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. *Environmental Science & Technology*, 24: 498-505.
- Colombo, J.C., Silverberg, N., Gearing, J.N. 1996a. Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Trough: I Composition and vertical fluxes of rapidly settling particles. *Marine Chemistry*, 51: 277-293.
- Colombo, J.C., Silverberg, N., Gearing, J.N. 1996b. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough: I- Fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons in rapidly settling particles", *Organic Geochemistry*, 25: 211-225.
- Colombo, J.C., Brochu, C., Bilos, C., Landoni, P., Moore, S. 1997a. Long-term accumulation of individual PCBs, dioxins, furans and trace metals in Asiatic Clams from the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology*, 31: 3551-3557.
- Colombo J.C., Silverberg N., Gearing J.N. 1997b. 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, 2004a. Fuentes, transporte y biodegradación de contaminantes en material particulado y sedimentos del Río Santiago y Río de la Plata en la zona del polo petroquímico. Informe 1: Caracterización de fuentes. Marzo, 24 páginas.

- Colombo, 2004d. Fuentes, transporte y biodegradación de contaminantes en material particulado y sedimentos del Río Santiago y Río de la Plata en la zona del polo petroquímico. Informe 5: Perfiles verticales en sedimentos del Canal Conclusión y Canal Oeste 1 y 2. Noviembre, 34 páginas.
- Colombo, J.C., Barreda, A., Bilos, C., Cappelletti, N., Demichelis, S., Lombardi, P., Migoya, M.C., Skorupka, C., Suárez, G. 2005a. Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1- Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota. *Environmental Pollution*, 134: 277-289.
- Colombo, J.C., Barreda, A., Bilos, C., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Skorupka, C. 2005b. Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 2- Hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environmental Pollution*, 134: 267-276.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Barreda, A., Migoya, M.C., Skorupka, C. 2005c. Vertical fluxes and accumulation of PCBs in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Chemosphere*, 61: 1345-1357.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Laschi, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C. 2005d. Sources, vertical fluxes and accumulation of aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary. *Environmental Science and Technology*, 39: 8227-8234.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Laschi, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C. 2006. Sources, vertical fluxes and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 40: 734-740.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Speranza, E., Migoya, M.C., Laschi, J., Skorupka, C. 2007. Vertical fluxes and organic composition of settling material from the sewage impacted Buenos Aires coastal area, Argentina. *Organic Geochemistry*, 38: 1941-1952.
- Colombo, J.C., Skorupka, C., Bilos, C., Tatone, L., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Speranza, E. 2015. Seasonal and inter-annual variability of water quality in the Uruguay River, Argentina", *Hydrological Sciences Journal*, 60: 1155-1163 (doi 10.1080/02626667.2014.905690).
- Colombo, J.C., Speranza, E.D., Astoviza, M., Migoya, M.C., Skorupka, C.N., Morrone, M., Heguilor, S., Tatone, L.M., Bilos, C. 2018. Long-term (1970-2017) temporal trends of PCBs in fish, settling material and sediments from populated and remote sites from the Río de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology*, 52: 12412-12418. DOI 10.1021/acs.est.8b04403.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Canadian Water Quality Guidelines for Protection of Aquatic Life. <https://ccme.ca/en/res/dissolved-oxygen-freshwater-en-canada>
- Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) 1999. Updated 2003. Internet: <http://www.ec.gc.ca>.
- Dirección Provincial de Estadísticas 2023. Análisis de los resultados provisionales del censo nacional de población, hogares y viviendas 2022 en la provincia de Buenos Aires. Gobierno de la Pcia. de Buenos Aires. 57 páginas.

EPA, U.S. Environmental Protection Agency. Métodos normalizados. Serie 600 para aguas residuales (608, 610, 613, 680). EPA 3005A, 3010A, 3015A, 3020A (Metales disueltos); 3050B, 3051A (Metales en sólidos). EPA 440.0 (Carbono y nitrógeno totales en sólidos). EPA 3500C (extracción y preparación): 3510C (ampolla), 3535A (extracción en fase sólida; SPE), 3540C (extracción con Soxhlet), 3550C (extracción con ultrasonido); 3630C (clean up en gel de sílice). EPA 508 (organoclorados). EPA 610 (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos). EPA 680 (Organoclorados, PCBs suelos / Sedimentos). EPA 1613 (Dioxinas y Furanos). EPA 8082 (PCBs).

González Biffis, A., Domínguez, M.C., Etulain, J.C. 2022. Asentamientos informales en riesgo hídrico. Estrategias arquitectónicas y urbanísticas Caso: Subcuenca del Arroyo del Gato, La Plata, Argentina. Cuaderno Urbano, Vol. 33, PP. 000-000, ISSN1666-6186.

Liu, Y., Huang, H., Yan, L., Yang, X., Bi, H., Zhang, Z., 2020. Particle Size Parameters of Particulate Matter Suspended in Coastal Waters and Their Use as Indicators of Typhoon Influence. *Remote Sens.* 12, 2581. <https://doi.org/10.3390/rs12162581>.

Loring, D.H. and Rantala, R.T.T.; 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-283.

SHC 2023 Subsecretaría de Hábitat de la Comunidad (<http://181.171.117.68/geoserver/wms>). ). Accesado 2023. Capas SIG obtenidas del Geoservicio IDEHab: Villas y Asentamientos y Hogares sin cloaca. Registro Público Provincial de Villas y Asentamientos Precarios (Ley 14.449). Subsecretaría Social de Tierras Urbanismo y Vivienda. Ministerio de Infraestructura de la Provincia de Buenos Aires. Base a datos de Déficit Habitacional INDEC 2010.

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. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.11.013>.

Speranza, E.D., Colombo, M., Heguilor, S., Tatone, L.M., Colombo, J.C. 2020. Alterations in the sterol signature of detritivorous fish along pollution gradients in the Río de la Plata basin (Argentina): from plant to sewage-based diet. *Environmental Research*, 184: 1-8; <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109351>.

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. *Bulletin Environmental Contamination & Toxicology*, 83: 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. *Bulletin Environmental Contamination & Toxicology*, 90:318-322.

Tatone, L.M., 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. *Continental Shelf Research*, 96: 27-33.

Tatone, L.M., Bilos, C., Skorupka, C.N., Colombo, J.C. 2016. Comparative approach for trace metal risk evaluation in settling particles from the Uruguay River, Argentina: enrichment factors, sediment

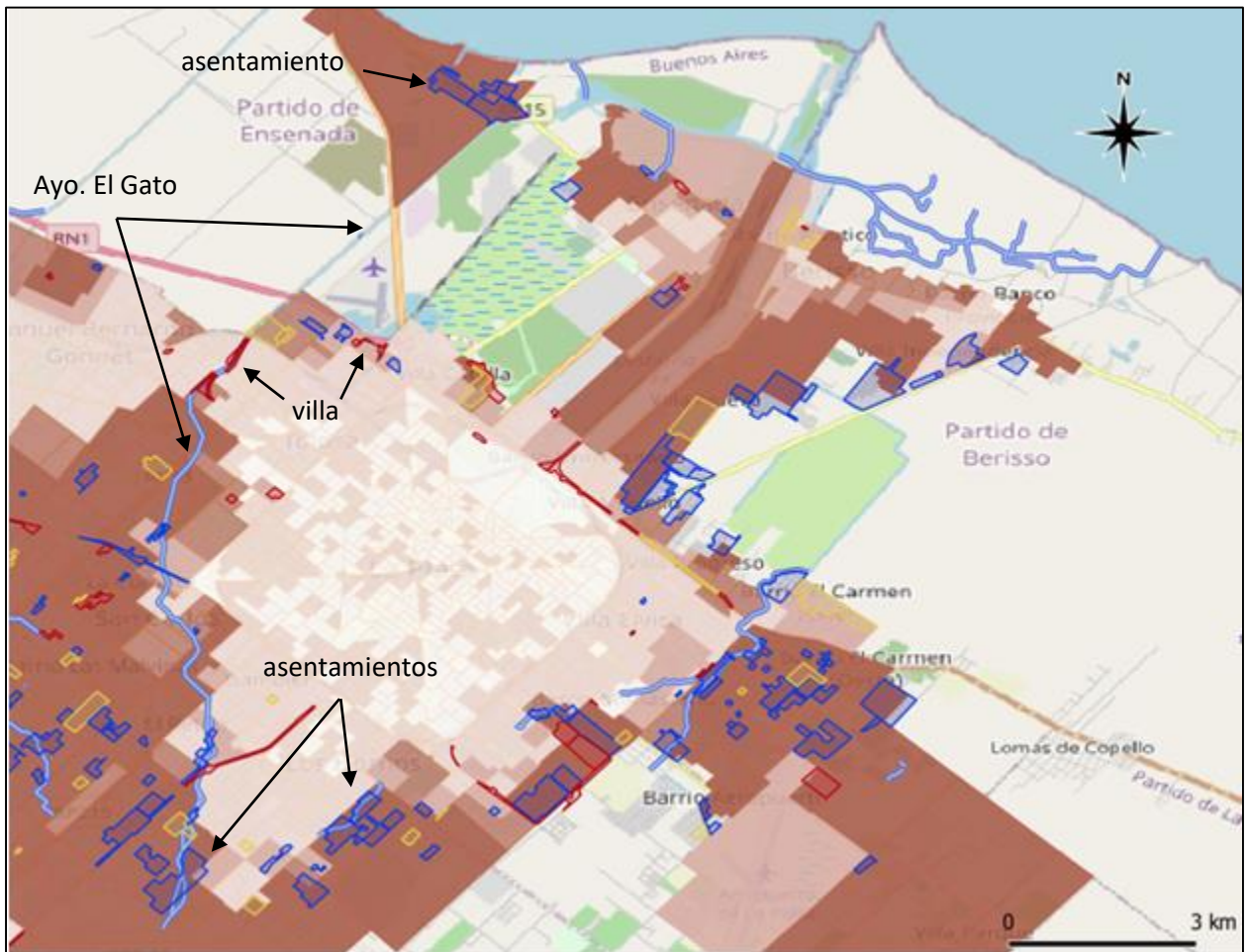
- quality guidelines and metal speciation". *Environmental Earth Science*, 75:575. DOI 10.1007/s12665-016-5265-6.
- Tatone, L.M.; Skorupka, C.N.; Colombo, J.C. 2020. Comprehensive evaluation of metal pollution and ecological risk in settling material from differently impacted sites in the Río de la Plata basin. *Human & Ecological Risk Assessment: An international Journal*. 1-13 <https://doi.org/10.1080/10807039.2020.1749826>.
- UNEP, 2006. Methods for sediment sampling and analysis. United Nations Environmental Programme. UNEP(DEC)/MED WG.282/Inf.5/Rev.1. UNEP/MAP.
- UNEP/POPS/COP.5/INF/27 (Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants; Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants).
- USGS, 1994. Guidelines for collecting and processing samples of stream bed sediment for analysis of trace elements and organic contaminants for the national water-quality assessment program. L.R. Shelton, P.D. Capel. U.S. Geological Survey, Open-File Report 94-458.
- Wedepohl, K.H. 1995. The Composition of the Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 59 (7):1217-1232.
- Zheng, N., Wang, Q., Liang, Z., Zheng, D. 2008. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environmental Pollution*, 1-8.



Anexo 1. Poblamiento de la cuenca del Ayo. El Gato 1984-2023 (estaciones de muestreo en rojo; los círculos rojos marcan algunos cambios notables).



Anexo 2. Asentamientos informales en el Ayo. El Gato (el área marrón indica 80-100% sin cloacas; en azul: asentamientos; en rojo: villas; SHC 2023).





Anexo 3. Evolución de la población asentada en el tramo inferior del Ayo. El Gato (en rojo la estación 5).

