



Universidad de Concepción
Facultad de ciencias naturales y
oceanográficas



**RELACIÓN ENTRE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS Y LA
CALIDAD DE MATERIA ORGÁNICA PRESENTES EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DE LA ZONA COSTERA DE LA REGIÓN DEL BIOBÍO Y
FIORDOS PATAGÓNICOS**

POR ALEXANDRA JULLIETH PEREIRA TRONCOSO

Profesor guía Dr. Silvio Cesar Pantoja Gutiérrez

Seminario de Título presentado al
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA DE LA UNIVERSIDAD DE
CONCEPCIÓN

Para optar al Título de BIÓLOGO MARINO

mayo, 2023.

Concepción, Chile.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA

Este seminario de título ha sido realizado en el Departamento de Oceanografía de la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas

Profesor guía

Dr. Silvio Pantoja Gutiérrez
Universidad de Concepción, Concepción

Comisión evaluadora

Dr. Marcelo Gutiérrez Astete
Universidad de Concepción, Concepción

Dr.(c) Cristóbal Castillo Ilabaca
Universidad de Concepción, Concepción

Jefe de carrera

Dr. Ariel Valenzuela Saldías
Universidad de Concepción, Concepción

Dedicado a mi familia, amigos y a todos quienes estuvieron.

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que permitieron la realización de este trabajo, en especial a Dr. Silvio Pantoja, Cristóbal Castillo, Lilian Núñez y a todos quienes forman y/o formaron parte del equipo de trabajo del laboratorio de Geoquímica Orgánica Marina por siempre tener una buena disposición a enseñar, crear un buen ambiente de trabajo y apoyarme en todo lo que podían. A mi familia por su apoyo incondicional, amor y paciencia en especial a mi mamá, hermano y sobrina. A Marcelo, Barbara y María Ignacia por siempre estar.

Y por último al proyecto FONDECYT (1200252) y al centro COPAS Coastal (FB210021) por financiar esta investigación.

A todos muchas gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. METODOLOGÍA.....	5
2.1. Áreas de muestreo.....	5
2.1.1. Zona costera de la región del Biobío.....	5
2.1.2. Golfo almirante Montt (GAM).....	5
2.1.3. Fiordo Puyuhuapi.....	6
2.2. Recolección de muestras.....	7
2.3. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).....	7
2.3.1. Preparación de soluciones stock PAHs para curvas de calibración.....	7
2.3.2. Extracción de PAHs en sedimento.....	8
2.3.3. Cromatografía.....	8
2.3.4. Índice para determinar fuentes.....	9
2.4. Carbono orgánico y Nitrógeno sedimentario.....	10
2.5. Aminoácidos.....	10
2.5.1. Hidrólisis de aminoácidos.....	10
2.5.2. Neutralización.....	11
2.5.3. Dilución.....	11
2.5.4. Cromatografía.....	11
2.5.5. Índice de degradación (DI).....	12
2.6. Pruebas estadísticas.....	13
2.6.1. Test Kruskal Wallis (KW) y Mann–Whitney–Wilcoxon (U).....	14
2.6.2. Correlación múltiple.....	14
3. RESULTADOS.....	15
3.1. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	15
3.1.1. Concentración de PAHs.....	15
3.1.2. Origen de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	17
3.2. Caracterización de la materia orgánica.....	17
3.2.1. Carbono orgánico.....	17
3.2.2. Nitrógeno sedimentario.....	21
3.2.3. Aminoácidos totales.....	25
3.2.4. Índice de degradación (DI).....	26
3.3. Correlación entre PAHs totales y calidad de la materia orgánica.....	28

4. DISCUSIÓN.....	30
4.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	30
4.2. Caracterización de la materia orgánica.....	32
4.3. Correlación entre la concentración de PAHs y la calidad de la materia orgánica.....	34
5. CONCLUSIÓN.....	35
6. REFERENCIAS.....	36
7. ANEXOS.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de las áreas de estudio.....	6
Figura 2: Mapa de las áreas de estudio asociadas a las concentraciones de PAHs totales.....	16
Figura 3: Concentración de PAHs totales en las áreas de estudio.....	17
Figura 4: Mapa de las áreas de estudio asociadas a %C.....	18
Figura 5: %C en las distintas áreas de estudio.....	19
Figura 6: Mapa de las áreas de estudio asociadas a $\delta^{13}\text{C}$	20
Figura 7: Abundancia de $\delta^{13}\text{C}$ en las áreas de estudio.....	21
Figura 8: Mapa de las áreas de estudio asociadas a %N.....	22
Figura 9: %N en las distintas áreas de estudio.....	23
Figura 10: Mapa de las áreas de estudio asociadas a $\delta^{15}\text{N}$	24
Figura 11: $\delta^{15}\text{N}$ en las distintas áreas de estudio.....	25
Figura 12: Aminoácidos totales en las distintas áreas de muestreo.....	26
Figura 13: Mapa de las áreas de estudio asociadas al DI.....	27
Figura 14: DI en las distintas áreas de muestreo.....	28
Figura 15: Correlación entre los distintos grupos de datos.....	29

Figura 16: Concentraciones promedio de naftaleno en las distintas áreas de estudio.....	32
---	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: 16 PAH que representan un mayor riesgo para la salud según EPA.....	2
Tabla 2: Condiciones cromatográficas para determinar PAH.....	9
Tabla 3: valores del índice IP/276 ² y su relación con el origen de los PAHs.....	9
Tabla 4: Condiciones cromatográficas para determinar aminoácidos.....	12
Tabla 5: Factor coeficiente propuesto por Dauwe et al. 1999 para cada aminoácido.....	13
Tabla 6: Concentración de PAHs obtenidas de otros trabajos.....	31
Tabla 7: Tabla 7: Valores de la correlación de Pearson y su interpretación.....	34

ÍNDICE DE ANEXOS

Tabla 1: tiempos de retención para cada PAH.....	41
Tabla 2: Valores de índice IP/276 ² para cada estación de muestreo.....	41
Tabla 3: Rangos de peligrosidad para naftaleno.....	42

RESUMEN

La contaminación en el ambiente costero es un tema de preocupación global ya que afecta la salud pública y ambiental. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son contaminantes orgánicos persistentes de origen principalmente antrópico que presentan una alta capacidad mutagénica y cancerígena. Estas moléculas lipofílicas se adhieren a la materia orgánica particulada presente en la columna de agua, siendo exportados hacia los sedimentos marinos, actuando como sumidero.

En este trabajo hipotetizamos que la materia orgánica refractaria se relaciona positivamente con la concentración de PAHs, existiendo mayor concentración en ambientes de alto contenido orgánico. Para ello, se consideraron siete áreas de muestreo que incluyen ecosistemas contrastantes como la región del Biobío y fiordos patagónicos, caracterizados por baja oxigenación y alta actividad acuícola.

Los resultados obtenidos indican que la zona con mayor contenido de Carbono Orgánico corresponde a la zona costera de la región del Biobío, siendo el sector medio del golfo de Arauco significativamente mayor ($3.73\% \pm 2.28\%$, $KW=0.0003$). Además, esta zona presenta elevada concentración de PAHs (máximos de 11814,2 ng/g).

Se logra establecer una correlación entre la concentración de PAHs totales y el contenido de materia orgánica (%C), pero no se logra establecer una asociación entre la concentración de PAHs totales y la calidad de la materia orgánica (DI).

Palabras clave: Hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH, contaminantes orgánicos, materia orgánica.

ABSTRACT

Pollution in the coastal environment is a matter of global concern since it affects public and environmental health. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are persistent organic pollutants of mainly anthropogenic origin that have a high mutagenic and carcinogenic capacity. These lipophilic molecules adhere to dissolved and/or particulate organic matter present in the water column, being exported to marine sediments, acting as sinks.

In this work we hypothesize that the quality of the settled organic matter is positively related to the concentration of PAHs, with a higher concentration in environments with high organic content. For this, seven sample areas are considered that include contrasting ecosystems such as the Biobío region and Patagonian fjords, characterized by low oxygenation and high aquaculture activity.

The results obtained indicate that the area with the highest Organic Carbon content corresponds to the coastal area of the Biobío region, with the middle sector of the Gulf of Arauco being significantly higher ($3.73\% \pm 2.28\%$, $KW=0.0003$). In addition, this area presents a high concentration of PAH (maximum of 11814.2 ng/g).

It is possible to establish a correlation between the concentration of total PAHs and the organic matter content (%C), but it is not possible to establish an association between the concentration of total PAHs and the quality of organic matter (DI).

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH, organic pollutants, organic matters

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación química mundial ha crecido en los últimos años debido al aumento de la industrialización, al aumento de la población y la necesidad de satisfacer necesidades básicas de esta (Chung 2008). En la actualidad existen un alto número de sustancias químicas en el ambiente las cuales son perjudiciales para el medio ambiente y para la salud de las personas (Chung 2008).

En el medio marino las zonas más perjudicadas por la contaminación son las zonas costeras (Marcovecchio 1996). Debido a la cercanía que existe entre el océano costero y las zonas urbanas e industriales el océano recibe una permanente descarga de contaminantes residenciales, comerciales e industriales generando un riesgo potencial para los ecosistemas (Álvarez et al. 2016). En la costa oceánica abundan los productores primarios, los cuales son la base de las cadenas tróficas, por lo que en él se alberga una gran cantidad de especies que coexisten en un mismo entorno y se ven negativamente afectados por la contaminación química de su entorno (Vikas and Dwarakish 2015). Los principales tipos de contaminantes presentes en el océano son metales pesados, contaminantes orgánicos persistentes y contaminantes emergentes (Álvarez et al. 2016).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son una clase de contaminantes orgánicos persistentes cuya estructura está formada por carbono e hidrógeno y dos o más anillos de benceno, son insolubles en agua (Lipofílicos) y se vuelven más insolubles al aumentar su peso molecular (Johnsen et al. 2005).

Los PAHs se originan por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica a elevadas temperaturas que produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para dar lugar a los PAHs, se liberan desde la zona de combustión

en forma de gas y debido a sus bajas presiones de vapor, la mayoría de los PAHs se condensan en el acto sobre partículas de hollín o forman ellos mismos partículas muy pequeñas (Mastandrea 2005). Se pueden generar de forma natural en erupciones volcánicas e incendios forestales pero su principal origen son actividades humanas tales como el procesamiento de carbón, petróleo crudo, combustión de gas natural, combustión de basura, tráfico de vehículos, cocina, y tabaquismo. (Álvarez et al. 2016). Los PAHs pueden derivar de fuentes pirolíticas, petrogénicas (Mahmudi et al. 2019). Para saber de qué fuente deriva un PAH se utilizan distintos índices, los cuales generalmente se basan en las propiedades físico- químicas y en análisis estadísticos de las fuentes de las cuales provienen (Zaghden et al. 2007).

Si bien existes más de cien grupos de PAH, según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) 16 de estos compuestos representan un riesgo elevado para la salud (Tabla 1) debido a su toxicidad, capacidad mutagénica y cancerígena (Samburova et al. 2017).

Tabla 1: 16 PAH que representan un mayor riesgo para la salud según EPA.

Nombre	Formula química
Naftaleno	C10H8
Acenaftileno	C12H8
Acenafteno	C12H10
Fluoreno	C13H10
Fenantreno	C14H10
Antraceno	C14H10
Fluoranteno	C16H10
Pireno	C16H10
Criseno	C18H12
Benzo (a)antraceno	C18H12
Benzo(b)fluoranteno	C20H12
Benzo(k)fuoranteno	C20H12

Benzo(a)pireno	C20H12
Dibenzo(a,h)antraceno	C22H14
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	C22H12
Benzo(g,h,i)perileno	C22H12

En el ecosistema marino los PAHs son más abundantes en los sedimentos que en la columna de agua, al ser compuestos hidrofóbicos los sedimentos son sumideros (Álvarez et al. 2016). También tienden a acumularse en material particulado y en organismos, especialmente en moluscos y vertebrados, aunque estos son capaces de metabolizar a los PAHs no son capaces de eliminarlos por completo (Meador et al. 1995). La acumulación de estos contaminantes en organismos de consumo humano representa un riesgo para la salud ya que se produce un traspaso de PAHs desde el organismo contaminado al consumidor (López et al. 2016). Los PAH con más incidencia en el océano son acenaftileno, naftaleno, y benz (a) antraceno (Ren et al. 2010).

La zona costera de Chile esta influenciada por la corriente Circumpolar Antártica la cual se divide en dos componentes, la componente norte o corriente de Humboldt que transporta agua subantártica de superficie hacia el ecuador y la componente sur o corriente del Cabo de Hornos la cual transporta agua subantártica de superficie mezclada con agua de fiordos y canales cercanos por el contorno de la costa (Silva et al. 2009).

Las zonas de interés para este estudio es la zona costera de la región del Biobío, región que esta influenciada por viento que impulsa la circulación ascendente de agua fría y rica en nutrientes (surgencia) lo que genera una alta productividad biológica (Leth et al. 2004). Asimismo, está influenciada por la Zona de Mínimo

Oxígeno (ZMO), asociada a las Aguas Ecuatoriales Subsuperficiales. El fiordo Puyuhuapi es un área influenciada por la salmonicultura intensiva (Nahuelhual et al. 2017). Y el Golfo almirante Montt es un área en donde se destacan zonas hipóxicas estacionales y aporte de material terrestre (Calvete 2002).

Hipótesis

La concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos totales se relaciona negativamente con la calidad de materia orgánica no lábil presente en los sedimentos.

Objetivo general

Identificar y cuantificar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) clasificados como peligrosos por la EPA presentes en sedimentos marinos y establecer si existe o no una relación con la cantidad y calidad de materia orgánica.

Objetivos específicos

1. Determinar la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las muestras de sedimento obtenidas desde las zonas de interés.
2. Determinar las fuentes de los PAHs presentes en las zonas de interés.
3. Caracterizar la materia orgánica presente en las muestras.
4. Evaluar si existe o no una relación entre la calidad de materia orgánica y la concentración de PAHs.

2. METODOLOGÍA

2.1. Áreas de estudio

Los sitios de muestreo se ubican en la zona costera de la región de Biobío (Bahía de Concepción y Golfo de Arauco), y fiordos patagónicos (golfo Almirante Montt y fiordo Puyuhuapi). A continuación, se realizará una pequeña descripción de las áreas de estudio.

2.1.1. Zona costera de la región del Biobío

Zona influenciada por viento que impulsa la circulación ascendente de agua fría y rica en nutrientes (surgencia) lo que genera una alta productividad biológica (Leth et al. 2004). Es un área con una alta actividad industrial importante para el desarrollo socioeconómico de la región, pero que a su vez provoca una mayor exposición a distintos contaminantes (Pozo et al. 2022). Esta área se encuentra asociada a ambientes de surgencia costera, a la presencia de la ZMO frente a Concepción, alta productividad biológica y actividad pesquera (SERNAPESCA 2017). La zona aporta hasta el 50% de los desembarques anuales del país (Daneris et al. 2000).

2.1.2. Golfo Almirante Montt (GAM)

En la zona se detecta un ambiente de hipoxia generado por la poca ventilación de las aguas profundas debido a las características geográficas cercanas a la cabeza del fiordo (Calvete 2002). Esta área se considera de bajo impacto antropogénico con cerca de 21477 habitantes (INE 2017).

2.1.3. Fiordo Puyuhuapi

El fiordo Puyuhuapi presenta un fondo marino heterogéneo, producto del retroceso glaciar y procesos sedimentarios recientes y locales (Försterra 2009). Es un área influenciada por la salmonicultura intensiva, actividad que ha aumentado a través del tiempo en la zona, en la actualidad se encuentran 86 concesiones en el área (Nahuelhual et al. 2017).

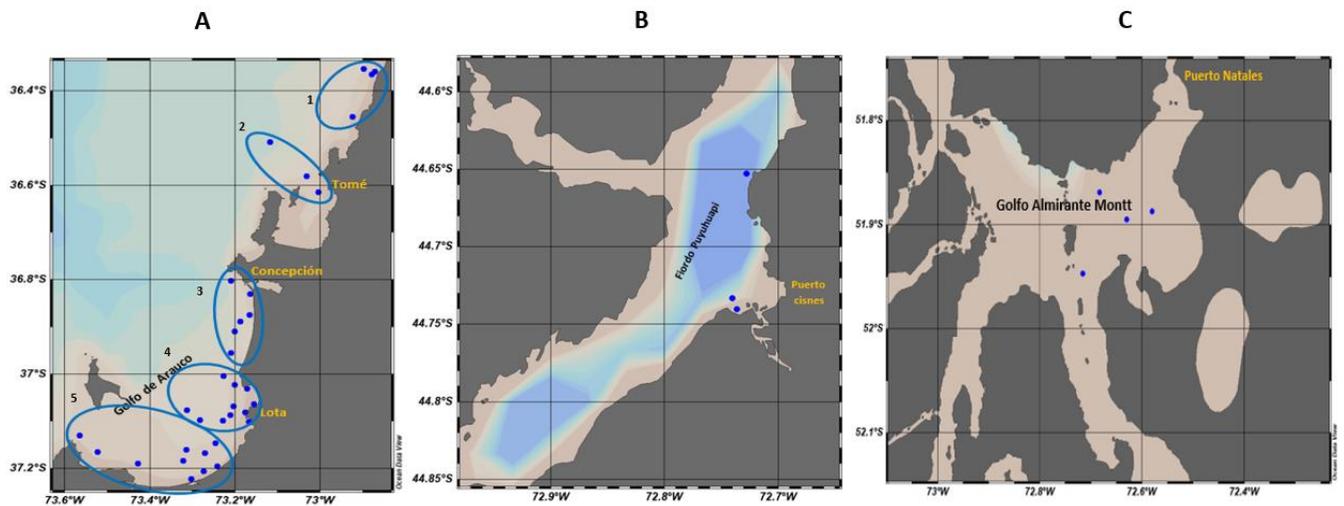


Figura 1: Mapa de las áreas de estudio. A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt; 1) Itata; 2) bahía Concepción; 3) golfo de Arauco norte; 4) golfo de Arauco centro; 5) golfo de Arauco sur.

2.2. Recolección de muestras

Las muestras de sedimento fueron colectadas con draga y se guardaron en tubos falcon de 50ml. Las muestras se congelaron a -80°C hasta la liofilización.

Se establecieron un total de 41 estaciones de muestreo de las cuales 34 se encuentran en la zona costera de la región del Biobío, 3 en el fiordo Puyuhuapi (Puyuhuapi) y 4 en el golfo Almirante Montt (GAM) (figura 1).

La zona costera de la región del Biobío al tener más estaciones fue dividida en cinco zonas, Itata cercana a la desembocadura del río Itata, Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS) (Figura 1).

2.3. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)

Se determinó la concentración de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) de muestras obtenidas con draga con la finalidad de estimar la variabilidad de estos compuestos en sedimentos superficiales obtenidos desde las distintas áreas de estudio, este proceso se llevó a cabo mediante la preparación de muestras y utilización de Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC) con detección de fluorescencia.

2.3.1. Preparación de soluciones stock de PAH's para curvas de calibración

Se prepararon muestras estándar, formados con sales de los 16 PAHs categorizados por la EPA como peligrosos. Las sales se disuelven en un solvente orgánico (acetona). Estos estándares serán procesados en HPLC con detección de fluorescencia con la finalidad de obtener curvas de calibración para cada PAH

que permiten evaluar la linealidad del método y conocer los tiempos de retención (tiempo que demora en salir de la columna del equipo) de cada PAH facilitando su identificación.

2.3.2. Extracción de PAH en sedimento (metodología de Sarrazin et al. 2007 con modificaciones)

Las muestras se congelaron, liofilizaron y molieron antes de la extracción del material orgánico contenido en los sedimentos. A 2 g de sedimento seco, en un tubo para centrífuga, se le agregaron 20 ml de acetona, se llevó a vórtex con agitación constante a por 10 minutos. Una vez transcurrido este tiempo las muestras fueron llevadas a ultrasonido por 30 minutos.

Terminado el proceso de ultrasonido las muestras se centrifugaron a 2.500 rpm por 3 minutos para separar la fase sólida de la líquida. Con una micropipeta se colectó 1 ml de sobrenadante y utilizando una jeringa y swinex se filtró por 0.2 μm . La muestra filtrada se almacenó en un vial para cromatografía de 1.5 ml.

2.3.3. Cromatografía líquida de alta precisión con detección de fluorescencia

La tabla 2 resume las condiciones utilizadas para detectar PAHs mediante fluorescencia.

Tabla 2: Condiciones cromatográficas para detectar PAHs.

Columna	Poruspher star RP-18 endcapped (5µm)
Fases móviles (FM)	Acetonitrilo: agua Milli Q
Proporción inicial de FM	70:30
Duración del método	50 minutos
Canales de detección	Ch1 EX: 270 nm, EM: 380nm Ch2 EX: 270 nm, EM: 390 nm Ch3 EX: 370 nm, EM: 460nm

2.3.4. Índice para determinar el origen de los PAHs

Para saber cuál es el origen de los PAHs presentes en las muestras se utilizó el índice IP/276² en donde se relaciona la concentración de Indeno(1,2,3-c,d)pireno / Indeno(1,2,3-c,d)pireno + Benzo(g,h,i)perileno.

Tabla 3: Valores del índice IP/276² y su relación con el origen de los PAHs (Yunker et al. 2002)

Índice	Origen pirolítico	Origen petrogénico
IP/276 ²	>0.20 >0.5 = carbón, madera <0.5 = petróleo, gas	<0.20

2.4. Carbono orgánico y nitrógeno sedimentario

Se colectó 1g de muestra de sedimento previamente liofilizado y molido en tubos Eppendorff de 2ml. Las muestras fueron enviadas a analizar al laboratorio de biogeoquímica e isotopos estables aplicados (LEBASI) de la Pontificia universidad católica de Chile en donde se utilizó IRMS (Thermo Delta Advantage) acoplado con Elemental Flash Analyzer (EA2000).

2.5. Aminoácidos

Se determinó el contenido de cada aminoácido en las muestras de sedimento, y se calculó el índice de degradación (DI, Dauwe et al. 1999) como indicador de la calidad de la materia orgánica presente en las muestras.

2.5.1. Hidrólisis de Aminoácidos (Metodología de Pantoja & Lee 1999)

Este proceso permite romper los enlaces peptídicos de las proteínas presentes en las muestras de sedimento con el fin de poder cuantificar los aminoácidos contenidos en ellas.

Se colectaron 0,1 g de sedimento seco en viales de 4ml a los cuales se les agregaron 3ml de solución de hidrólisis (HCl 7N, fenol 1% y ácido trifluoroacético 10%).

Posteriormente las muestras fueron llevadas a una placa calefactora y se dejaron 90 minutos a 150°C, una vez terminado este proceso se observa un cambio en la coloración de las muestras.

2.5.2. Neutralización

Proceso en el cuál las muestras pasaron de un pH ácido a uno neutro para que puedan ser inyectadas en la columna del HPLC.

Se llevó a cabo mediante la preparación de soluciones de neutralización con hidróxido de sodio (NaOH) a concentraciones de 6N, 1N y 0.1N.

Se colectaron 200 µl de muestra hidrolizada (ácida) en viales de 1.5 ml a los cuales se le fue adicionando NaOH repetidas veces en pequeñas cantidades (100- 200 µl) hasta obtener una muestra con pH neutro. Para corroborar que se alcanzó el pH correcto se utilizaron tiras de papel pH.

2.5.3. Dilución para inyección de muestras

Se diluyeron 50 µl de muestra en 950 µl de metanol 40% (40% MeOH- 60% agua Milli Q). Posteriormente las muestras fueron inyectadas en UHPLC, en la inyección también se procesaron un blanco (MeOH 40%) y un estándar 1 µl.

2.5.4. Cromatografía líquida de alta presión con detección de fluorescencia.

Los aminoácidos fueron derivatizados con 25 mg de reactivo OPA (oftaldialdehído) y 1.5 ml de buffer acetato de sodio (0.1 M) para asegurar la detección por fluorescencia de los aminoácidos individuales.

La tabla 4 resume las condiciones utilizadas para detectar aminoácidos mediante fluorescencia.

Tabla 4: Condiciones cromatográficas para detectar aminoácidos mediante fluorescencia.

Columna	Prontosil 120- 5C 18H 250x4,6 mm
Fases móviles (FM)	Buffer acetato de sodio pH5.7- agua MilliQ
Proporción Inicial de FM	80:20
Duración del método	60 minutos
Canal de detección	Ch1 EX: 540 nm

2.5.5. Índice de degradación (DI)

A partir del porcentaje relativo de cada aminoácido hidrolizable total (THAA), se calculó el índice de degradación (DI) para sedimentos marinos. El DI explica la degradación de la materia orgánica según indique su labilidad a la descomposición enzimática y tasa de degradación de primer orden que resume el peso relativo de 14 aminoácidos (no se considera lisina) (Dauwe et al. 1999), en donde valores positivos de DI se relaciona con materia orgánica lábil y valores negativos se relacionan con materia orgánica refractaria. Se determina según la siguiente formula.

$$DI = \frac{(C_{aa} - AVG_{aa}) * \text{Factor Coeficiente}}{SD_{aa}}$$

En donde C_{aa} = concentración ($\mu\text{mol/g}$) del aminoácido; AVG_{aa} = promedio de las concentraciones de aminoácidos; Factor del coeficiente: valor propuesto por por Dauwe et al. 1999 para cada aminoácido; SD_{aa} = desviación estándar de los datos.

Tabla 5: Factor coeficiente propuesto por Dauwe et al. 1999 para cada aminoácido.

ASP	0,102
GLU	0,065
SER	0,015
HIS	0,158
GLY	0,099
THR	0,129
ARG	0,115
ALA	0,043
TYR	0,178
MET	0,134
VAL	0,044
PHE	0,134
ILE	0,139
LEU	0,169

2.6. Análisis estadísticos

Para corroborar si los datos presentan o no una distribución normal se utilizó la prueba de normalidad Shapiro- Wilks en donde se determinó que los datos de PAHs totales no presentan una distribución normal ($W=3,7 \times 10^{-10}$).

Al no presentar una distribución normal se utilizaron pruebas no paramétricas para analizar la correlación entre los grupos de datos.

2.6.1. Test Kruskal- Wallis (KW) y Mann–Whitney–Wilcoxon (U)

Pruebas utilizadas para corroborar si existen o no diferencias significativas entre dos o más grupos de datos independientes.

La prueba Kruskal Wallis se llevó a cabo en el programa RStudio y se utilizó para determinar si existen diferencias significativas entre las distintas áreas de estudio y los distintos grupos de datos.

Mann–Whitney–Wilcoxon se utilizó para determinar en qué áreas existen diferencias significativas.

H0: No existen diferencias significativas entre los datos

H1: Existen diferencias significativas entre los datos

Si el valor p es mayor que el nivel de significancia ($\alpha = 0.05$) se aprueba la hipótesis nula (H0), Si el valor p es menor que el nivel de significancia ($\alpha = 0.05$) se rechaza la hipótesis nula (H0)

2.6.2. Correlación múltiple (Correlación de Pearson).

Se realizó en el programa RStudio y se utilizó para ver cómo se correlacionan los distintos grupos de datos (THAA, DI, %C, $\delta^{13}\text{C}$, %N y $\delta^{15}\text{N}$) con la abundancia de PAH's totales y determinar si se aprueba o rechaza la hipótesis de este trabajo.

Antes de realizar esta prueba los datos fueron normalizados en RStudio utilizando el paquete de datos vegan.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Mediante la realización de curvas de calibración se obtuvieron los tiempos de retención de cada uno de los PAHs permitiendo su identificación. Acenaftileno y acenafteno se cuantificaron en conjunto ya que no fue posible separar sus tiempos de retención con el método utilizado (Tabla anexo 1).

3.1.1. Concentración de PAHs

En la zona que se observa una mayor concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) es en la zona central del golfo de Arauco presentando un promedio de $4059.8 \text{ ng/g} \pm 3586.8 \text{ ng/g}$ de PAHs totales en la zona. Además, se observan dos estaciones significativamente más altas que el promedio (10350 y 11814 ng/g) (Figura 2).

El área de muestreo que presenta una menor concentración de PAHs es el fiordo Puyuhuapi con un promedio de $572.1 \text{ ng/g} \pm 135.54 \text{ ng/g}$. (Figura 2)

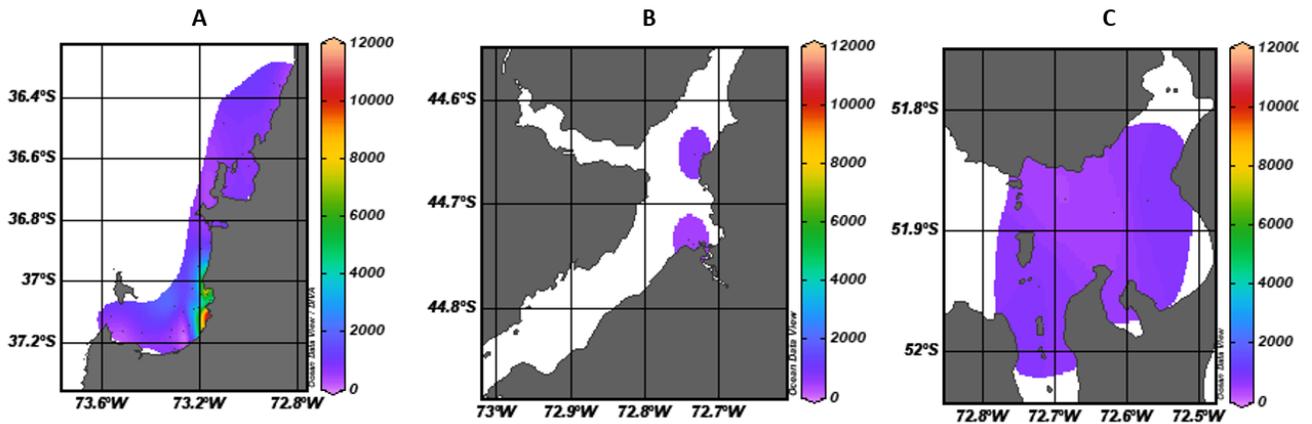


Figura 2: Mapa de las áreas de estudio asociadas a las concentraciones de PAHs totales (ng/g). A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt.

La prueba Kruskal Wallis indicó que existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y la abundancia de PAHs totales ($k_w = 0.0008$). Mediante la prueba Mann–Whitney–Wilcoxon se identificó que las áreas que presentan diferencias significativas son el golfo de Arauco central con Puyuhuapi ($U = 0.003$) y golfo de Arauco central con golfo de Arauco sur ($U = 0.006$) (Figura 3).

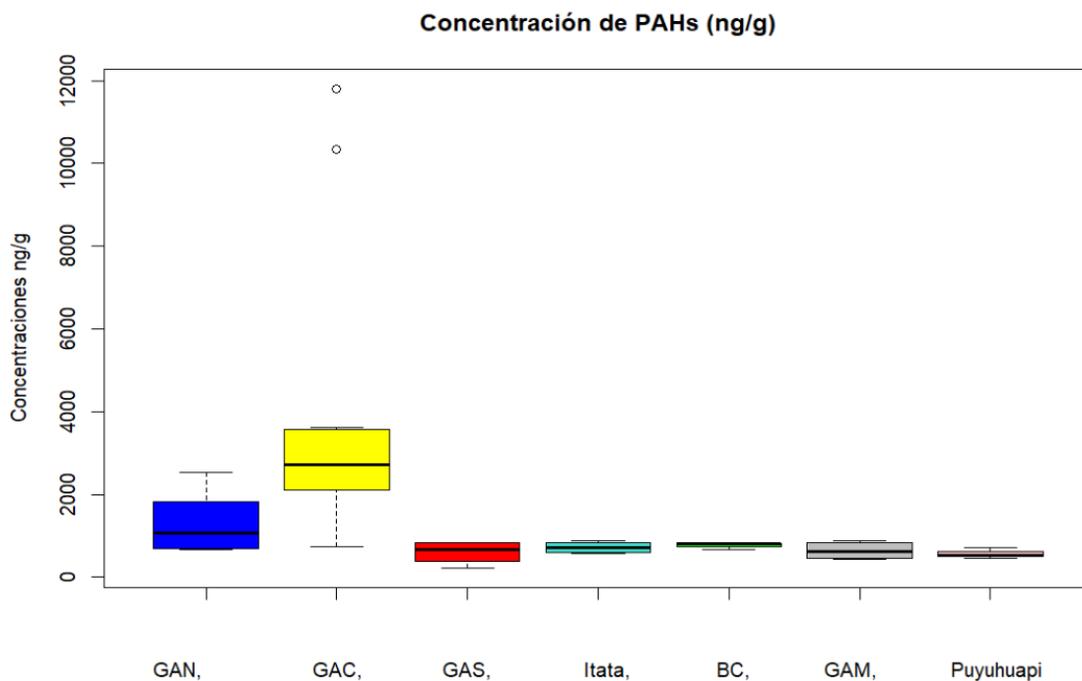


Figura 3: Concentración de PAHs totales en las áreas de estudio. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

3.1.2. Origen de los PAHs

Todas las estaciones de muestreo se asociaron a un origen pirogénico de PAHs ($IP/276^2 > 0.20$) provenientes de la combustión de madera y/o carbón ($IP/276^2 > 0.50$) (Tabla anexo 2).

3.2. Caracterización de la materia orgánica

3.2.1. Carbono orgánico

Se observa que el área del golfo de Arauco central presenta una mayor cantidad de materia orgánica con un promedio de $3.7\% \pm 2.2\%$, las zonas con menor

concentración de carbono son el golfo de Arauco sur e Itata con promedios de $0.4\% \pm 0.1\%$ y $0.5\% \pm 0.08\%$ respectivamente (Figura 4).

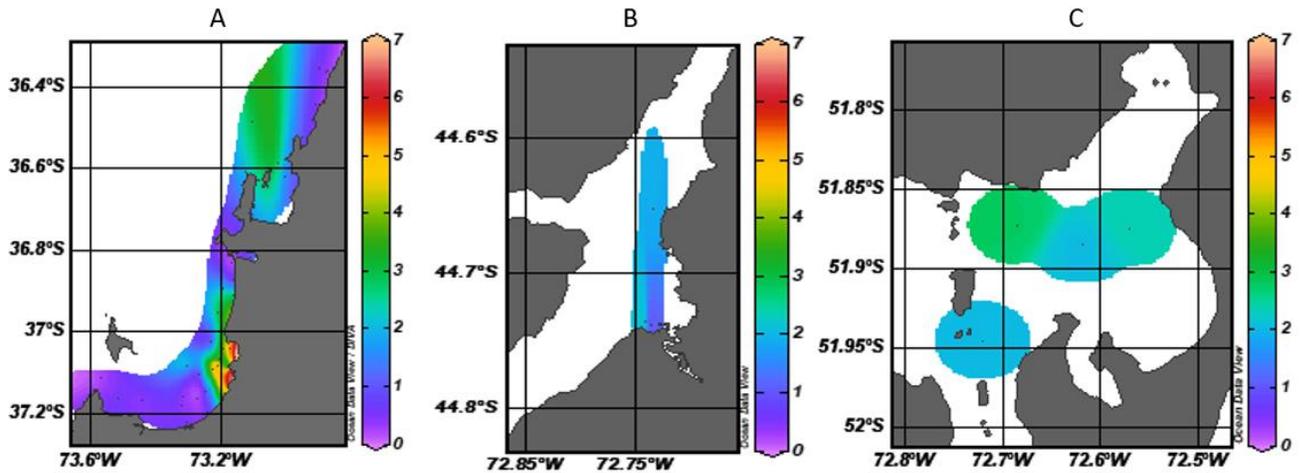


Figura 4: Mapa de las áreas de estudio asociadas a Carbono orgánico (%). A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt.

La prueba Kruskal Wallis indicó que existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y el %C ($kw= 6.451 \times 10^{-15}$). Mediante la prueba Mann–Whitney–Wilcoxon se identificó que las áreas que presentan diferencias significativas son GAC con Itata ($U= 0.002$) y GAC con GAS ($U= 0.0001$) (Figura 5) .

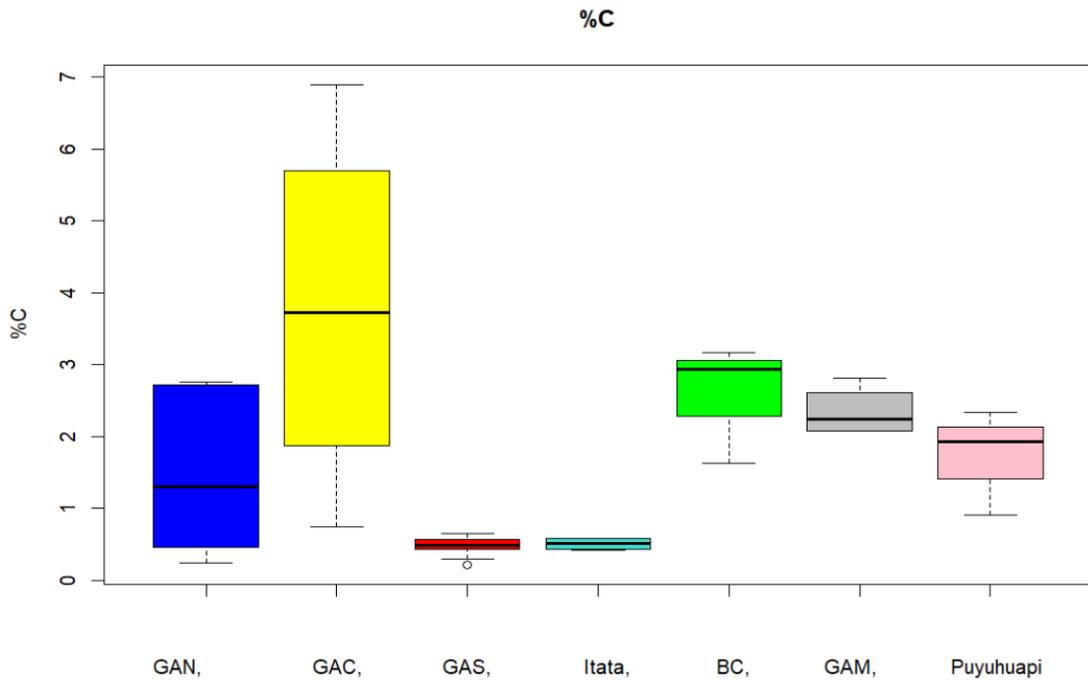


Figura 5: %C en las distintas áreas de estudio. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos en las áreas de estudio fluctúan entre -21 y -27.3 ‰, siendo Puyuhuapi el área que presentó valores más bajos de $\delta^{13}\text{C}$ con un promedio de -27.2 ‰ y el golfo de Arauco sur el área que presentó valores más altos con un promedio de -22,5 ‰ (Figura 6).

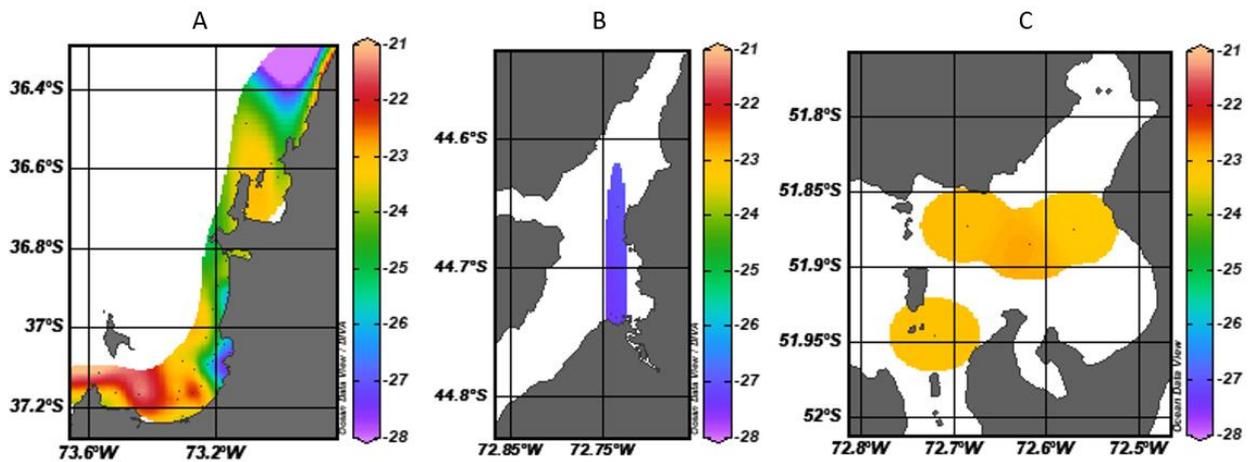


Figura 6: Mapa de las áreas de estudio asociadas a $\delta^{13}\text{C}$ (‰). A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt.

La prueba Kruskal Wallis indicó que no existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y $\delta^{13}\text{C}$ ($k_w = 6.451 \times 10^{-15}$). Mediante la prueba Mann–Whitney–Wilcoxon se identificó que las áreas que presentan diferencias significativas son GAS con Puyuhuapi ($U = 0.02$) (Figura 7).

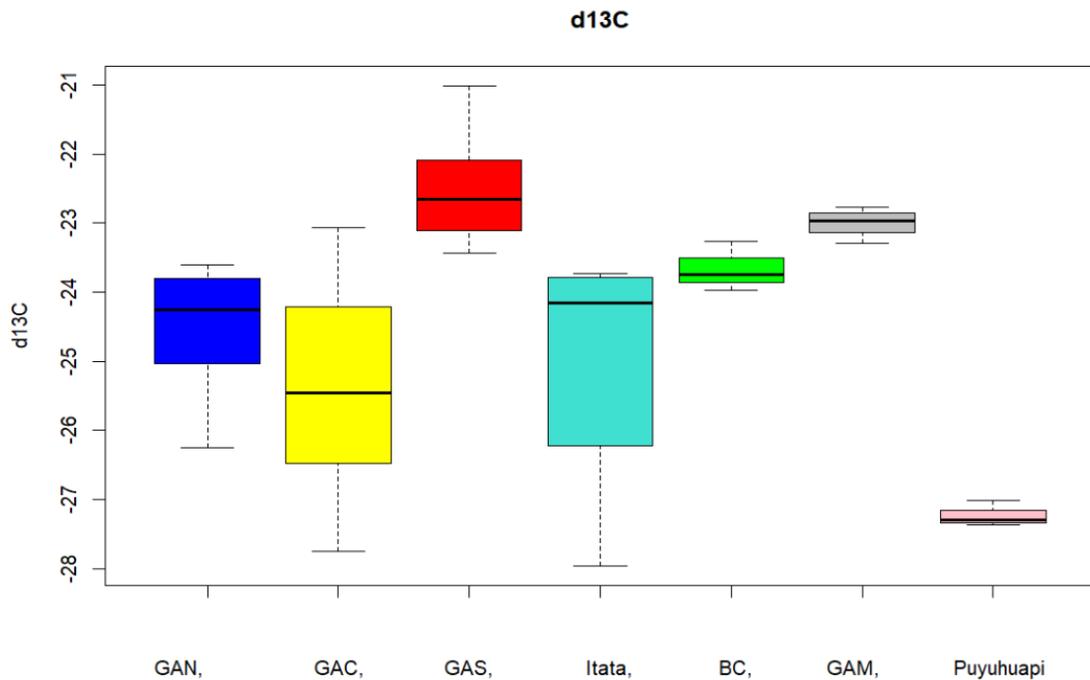


Figura 7: Abundancia de $\delta^{13}\text{C}$ en las áreas de estudio. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

3.2.2. Nitrógeno sedimentario

Bahía Concepción es el área que presenta un mayor porcentaje de nitrógeno con un promedio de $0.37\% \pm 0.03\%$ y las áreas con menor porcentaje de nitrógeno son golfo de Arauco sur e Itata ambas con un promedio de $0.05\% \pm 0.01\%$ (Figura 8).

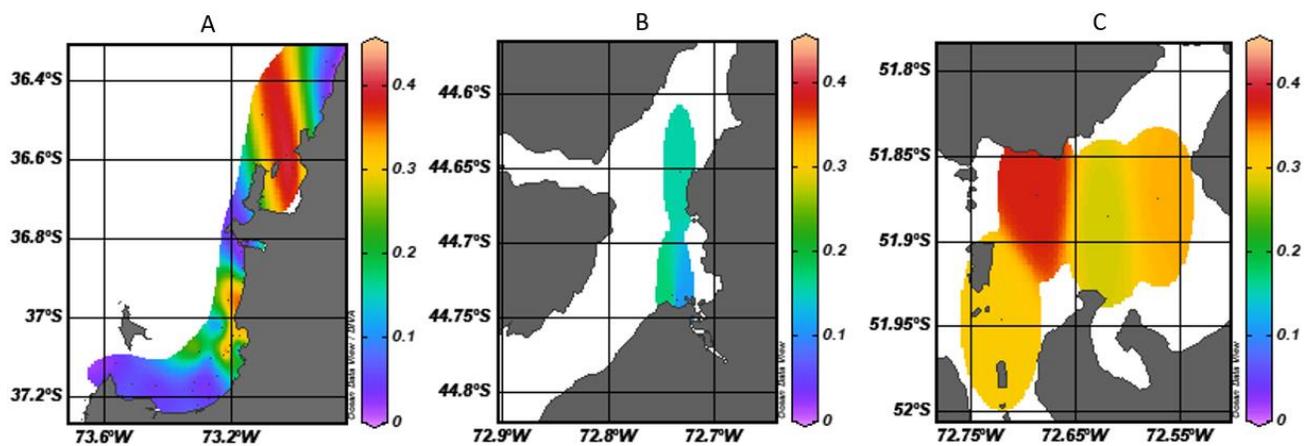


Figura 8: Mapa de las áreas de estudio asociadas a %N. A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt.

La prueba Kruskal Wallis indicó que no existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y el contenido de nitrógeno (%N) (KW= 0.08) (Figura 9).

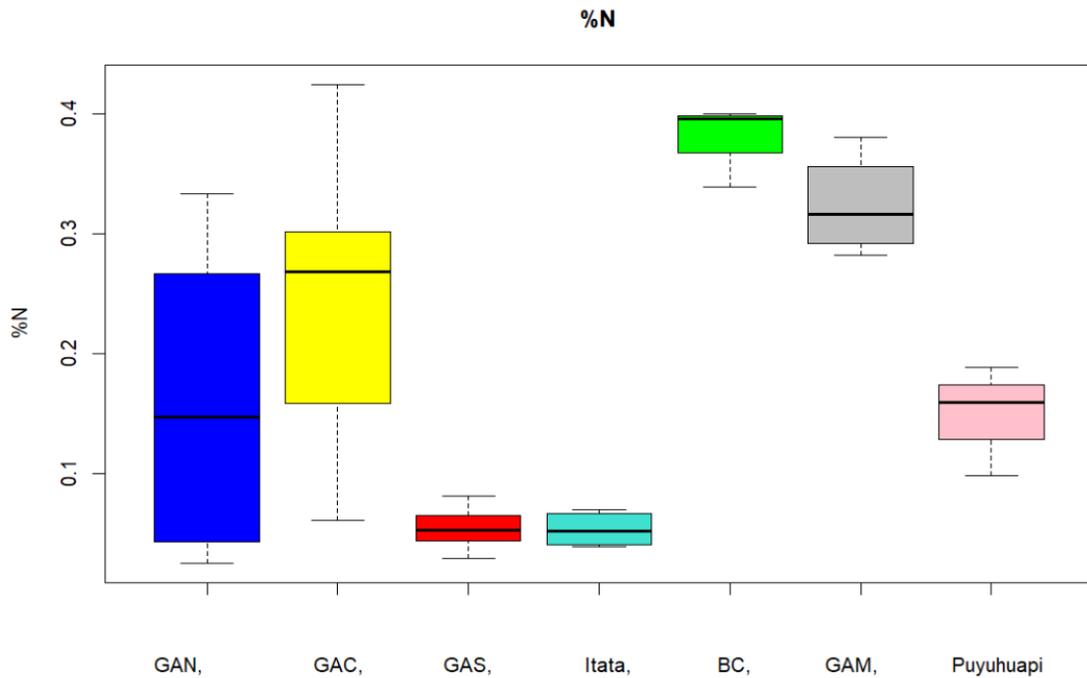


Figura 9: %N en las distintas áreas de estudio. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

Los valores de $\delta^{15}\text{N}$ obtenidos en las áreas de estudio fluctúan entre 9.5 y -2.4 ‰, siendo Puyuhuapi el área que presentó valores más bajos de $\delta^{15}\text{N}$ con un promedio de 3.2 ‰ y bahía Concepción el área que presentó valores más altos con un promedio de 7.1 ‰ (Figura 10).

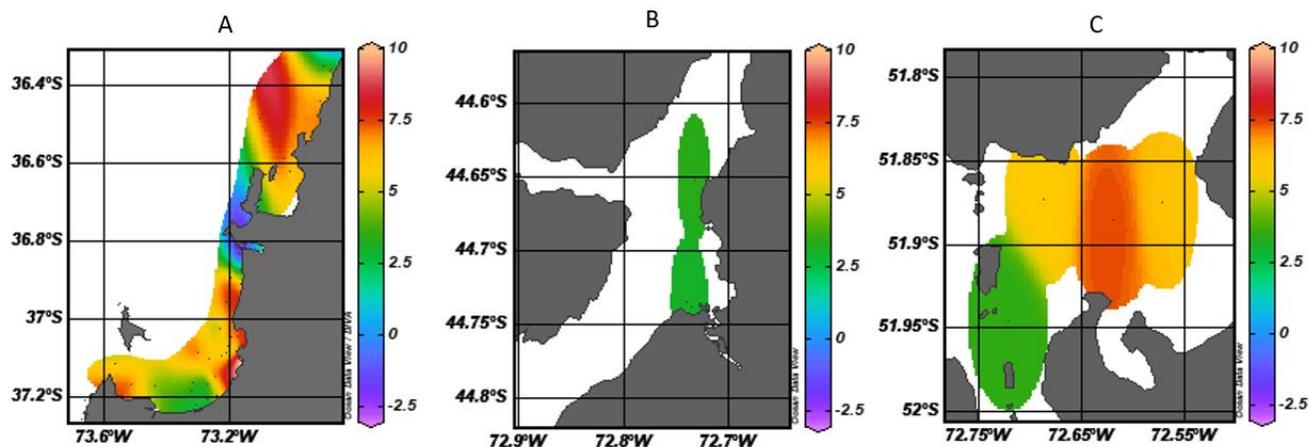


Figura 10: Mapa de las áreas de estudio asociadas a $\delta^{15}\text{N}$. A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt.

La prueba Kruskal Wallis indicó que existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y $\delta^{15}\text{N}$ ($k_w = 0.04$). Mediante la prueba Mann–Whitney–Wilcoxon se identificó que las áreas que presentan diferencias significativas son BC con Puyuhuapi ($U = 0.03$) (Figura 11).

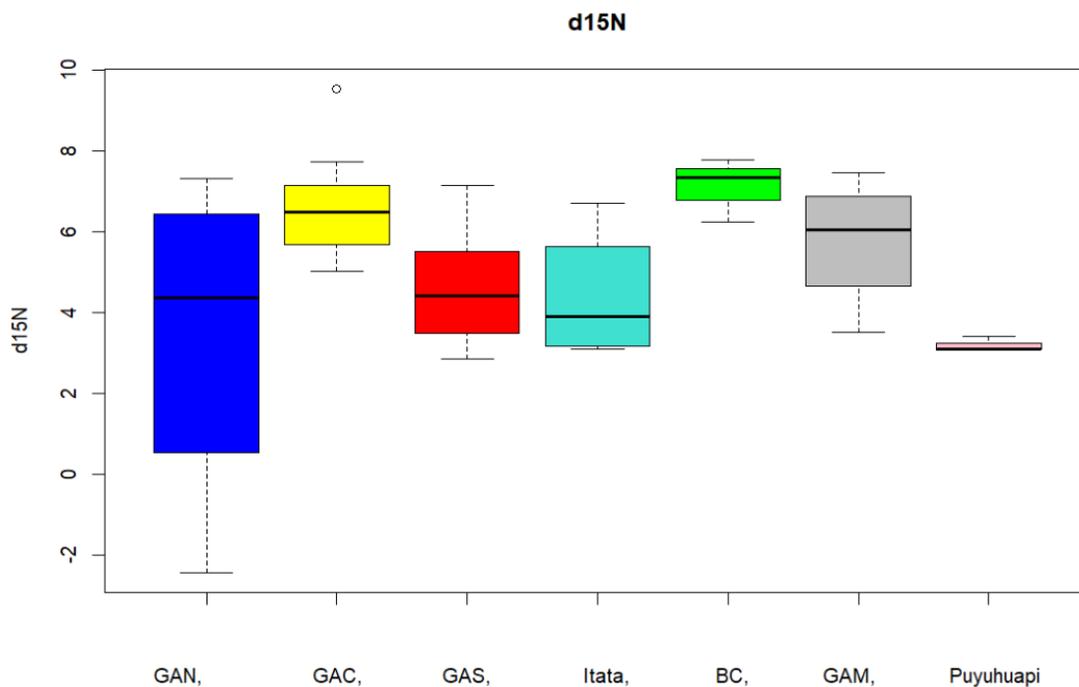


Figura 11: $\delta^{15}\text{N}$ en las distintas áreas de estudio. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

3.2.3. Aminoácidos totales

Existe una mayor abundancia de aminoácidos totales (THAA) en el golfo Almirante Montt con un promedio de $54.3 \mu\text{mol/g} \pm 26.0 \mu\text{mol/g}$, y la zona que presenta una menor abundancia es Itata con promedio de $2.2 \mu\text{mol/g} \pm 0.8 \mu\text{mol/g}$.

La prueba Kruskal Wallis indicó que existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y abundancia de THAA ($k_w = 0.007$). Mediante la prueba Mann–Whitney–Wilcoxon se identificó que las áreas que presentan diferencias significativas son GAM con Itata ($U = 0.006$) (Figura 12).

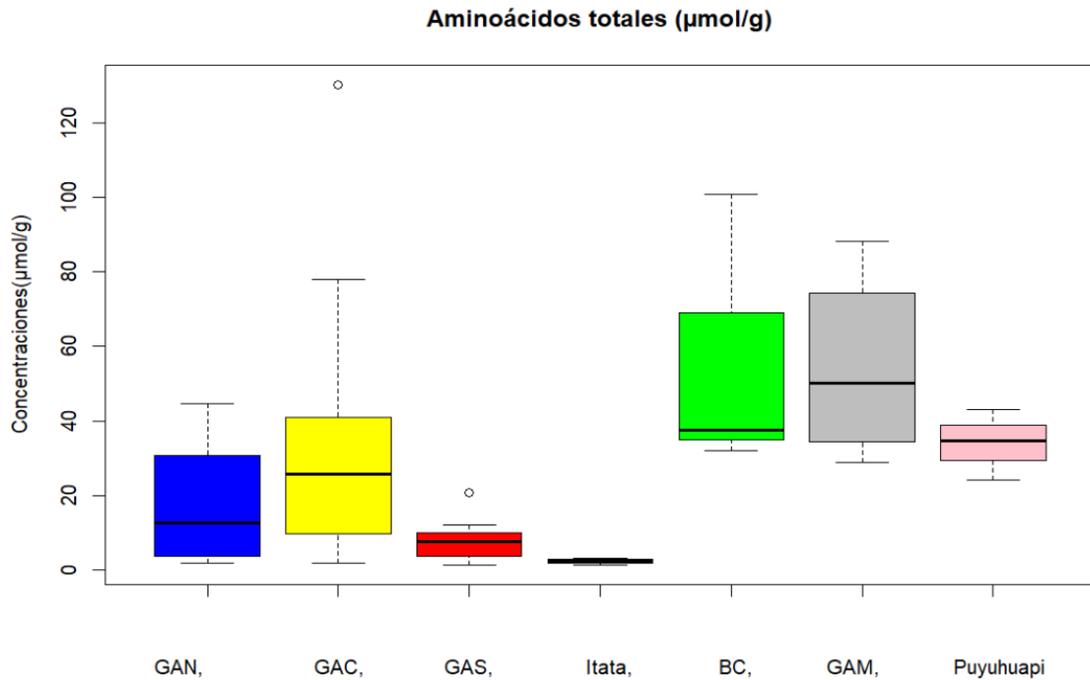


Figura 12: Aminoácidos totales en las distintas áreas de muestreo. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

3.2.4. Índice de degradación (DI)

En Itata y golfo Almirante Montt todas las estaciones de muestreo se asocian a un DI negativo, en contraste en golfo de Arauco norte, bahía Concepción y Puyuhuapi todas sus estaciones presentan valores positivos de DI, en el caso del golfo de Arauco central y golfo de Arauco sur se presentan estaciones de muestreo con valores de DI mixtos, pero en general tienden a valores positivos (Figura 13).

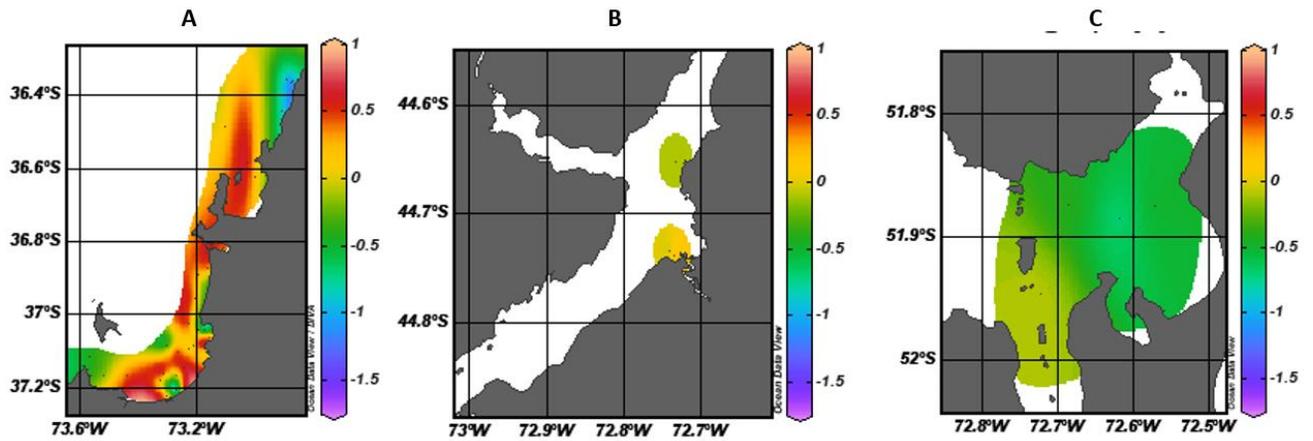


Figura 13: Mapa de las áreas de estudio asociadas al DI. A) zona costera de la región del Biobío; B) fiordo Puyuhuapi; C) golfo Almirante Montt.

La prueba Kruskal Wallis indicó que existen diferencias significativas entre las áreas de estudio y DI ($k_w = 0.04$). Mediante la prueba Mann–Whitney–Wilcoxon se identificó que las áreas que presentan diferencias significativas son GAS con Itata ($U = 0.04$) (Figura 14).

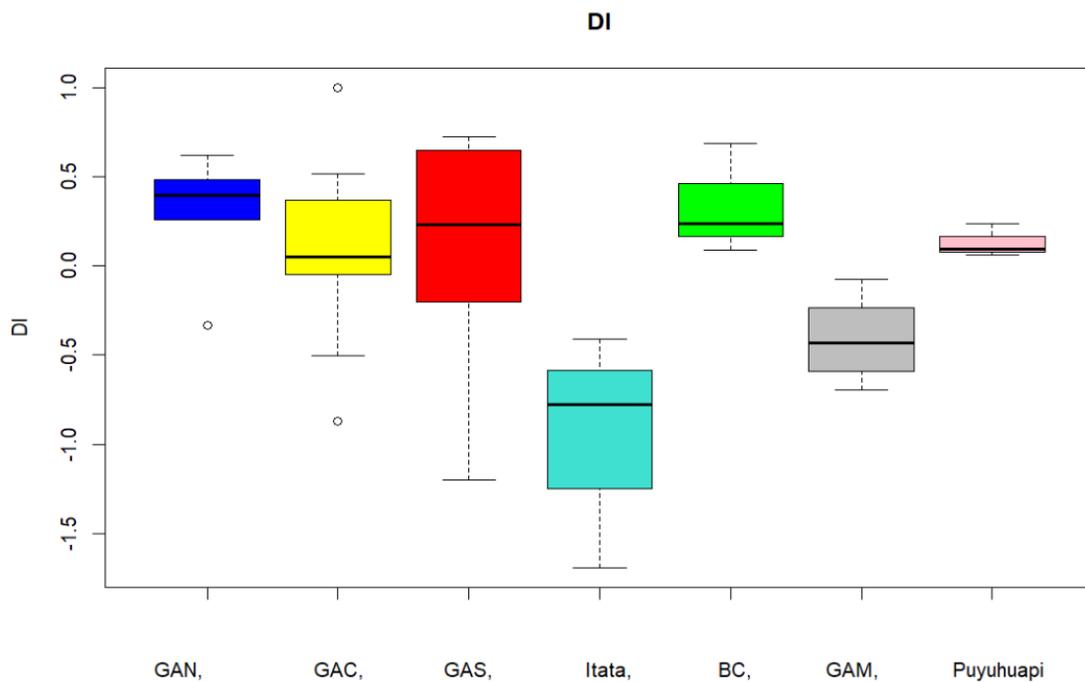


Figura 14: DI en las distintas áreas de muestreo. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

3.3. Correlación de Pearson.

Se determina que la abundancia de PAHs totales se correlaciona positivamente con la abundancia de materia orgánica (Pearson = 0.7). Sin embargo, la correlación entre la concentración de PAHs totales y el parámetro que determina la calidad de la materia orgánica (DI) es baja (Pearson= -0.09) (Figura 15).

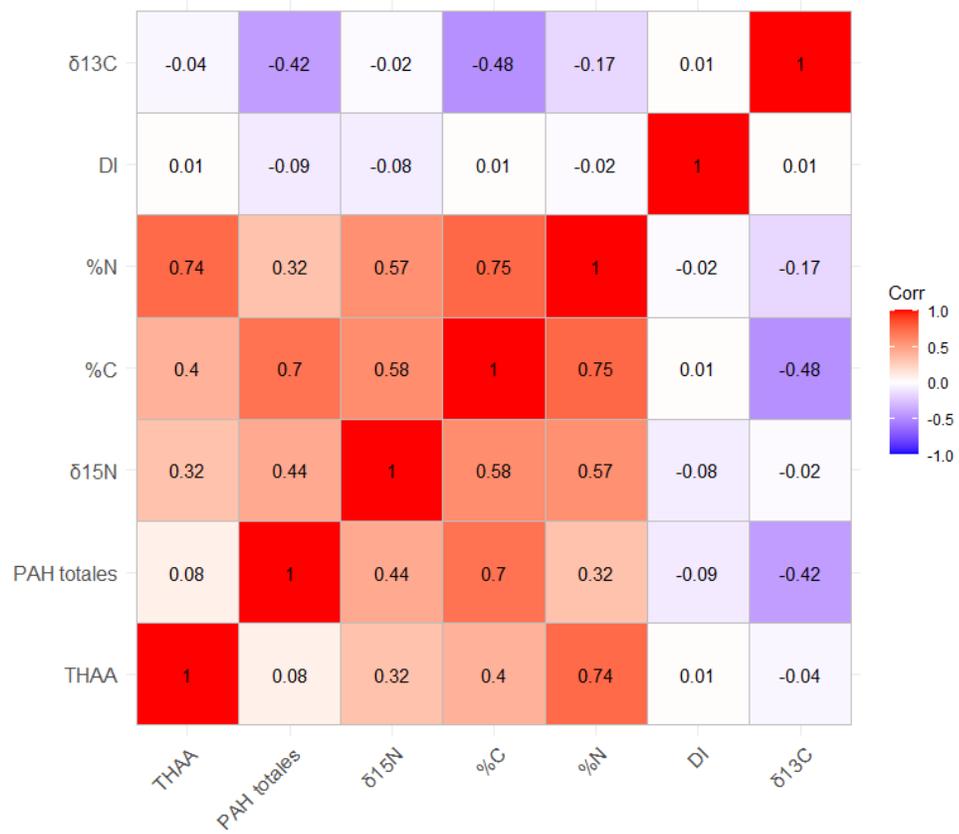


Figura 15: Correlación entre los distintos grupos de datos.

4. DISCUSIÓN

4.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

El área que presentó una mayor concentración de PAHs fue el golfo de Arauco central, además en esta área existen dos estaciones de muestreo notoriamente más contaminadas con PAHs que el resto 10350 ng/g y 11814 ng/g respectivamente (Promedio =4059.86 ng/g \pm 3586.82 ng/g), esto se puede deber a la cercanía que presentan ambas estaciones a una termoeléctrica a carbón ubicada en Coronel, los desechos de esta empresa pueden elevar la concentración de hidrocarburos en la zona lo que coincide con el origen de los PAHs presentes en el área.

En Chile, para el 2025 se establece el cierre de todas las termoeléctricas a carbón que tengan menos de 30 años de antigüedad (Ministerio de energía 2020) por lo que se recomienda a futuro mantener un monitoreo en la zona para ver cómo fluctúa la concentración de PAHs después del cierre de esta empresa.

Al comparar los resultados de este trabajo con trabajos realizados en distintas zonas costeras del mundo se puede estimar que las concentraciones de PAHs presentes en los sitios de estudio de este trabajo se encuentran en rangos similares (Tabla 6).

Tabla 6: Concentración de PAHs obtenidas de otros trabajos.

Área	PAHs totales	Referencia
Bahía Santander, España	0.2 – 345.0 ng/g	Viguri et al., 2002
Bahía zhanjiang, China	41.96 - 933.90 ng/g	Huang et al., 2012
Estuario Santos-São Vicente, Brasil	193 - 4803.2 ng/g	Buruaem et al 2013
Mar de plata, Argentina	198- 17.094 ng/g	Latino et al., 2015
Itata	575.6 - 886.8 ng/g	Este trabajo
Bahía Concepción	668.5 – 808.9 ng/g	Este trabajo
Golfo de Arauco Norte	672.4 - 2525.1 ng/g	Este trabajo
Golfo de Arauco centro	1815.8-11814.2 ng/g	Este trabajo
Golfo de Arauco sur	209.1- 838.1 ng/g	Este trabajo
Fiordo Puyuhuapi	466.7 - 725 ng/g	Este trabajo
Golfo Almirante Montt	463 - 880.8 ng/g	Este trabajo

En el trabajo de Grmasha et al. (2023) se establecieron rangos para cada PAHs en los que las concentraciones de estos generan un efecto negativo en la flora y fauna bentónica (Tabla anexo 3), si comparamos las concentraciones de naftaleno obtenidas en este trabajo con los rangos establecidos para este PAH determinar que solo el golfo de Arauco central presenta concentraciones que representan un bajo efecto negativo en flora y fauna bentónica. Es importante mencionar que dos de las estaciones de muestreo localizadas en el golfo de Arauco central alcanzan el rango de efecto medio con concentraciones de naftaleno de 3131.5 ng/g y 2289.0 ng/g, estas estaciones son las mismas que presentan máximos de PAHs totales.

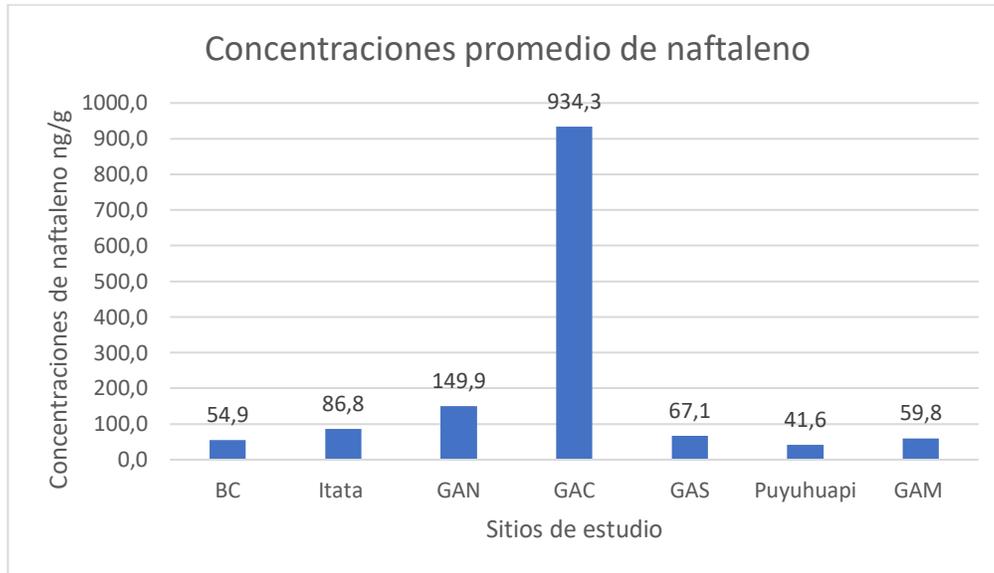


Figura 16: Concentraciones promedio de naftaleno en las distintas áreas de estudio. Desembocadura del río Itata (Itata), Bahía concepción (BC), golfo de Arauco norte (GAN), golfo de Arauco centro (GAC) cercano a Lota y golfo de Arauco sur (GAS).

La zona costera de la región de Biobío es una de las que genera más desembarques en el país (Daneris et al. 2000), y debido a que los PAHs se pueden bioacumular en organismos (Meador et al. 1995), es recomendable realizar un análisis de la concentración de PAHs en especies de importancia comercial para determinar si existe un riesgo al consumir estos organismos.

4.2. Caracterización de la materia orgánica

Las mayores concentraciones de Carbono orgánico (%) se presentaron en el golfo de Arauco central y bahía Concepción con concentraciones promedio de 3.7% y 2.6% respectivamente y las concentraciones más bajas se presentaron en el golfo de Arauco sur e Itata con promedios de 0.4% y 0.5% respectivamente. Con estos datos se puede determinar que la zona con mayor contenido de

materia orgánica es el golfo de Arauco central y la zona con menor contenido de materia orgánica es la desembocadura del río Itata.

En el trabajo de Meyers (1994) se plantea que el rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ para fuentes marinas varía entre -20‰ y -25‰ y en el trabajo de Meyers (1997) se estima que el rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ para fuentes terrestres de materia orgánica varían entre -35‰ y -25‰ . Si comparamos los resultados de este trabajo con los datos mencionados podemos determinar que la materia orgánica presente en fiordo Puyuhuapi, golfo de Arauco central e Itata provienen de fuentes terrestres (Valores promedio de $\delta^{13}\text{C}$ -27.2‰ , 25.3‰ y 25.0‰ respectivamente). Mientras que la materia orgánica presente en el golfo de Arauco Sur, golfo de Arauco norte, bahía Concepción y golfo Almirante Montt tienden a un origen marino. (Valores promedios de -22.5‰ , -24.5‰ , -23.6‰ , -23.0‰ respectivamente). En el trabajo de Meyers (1994) también se menciona que valores más bajos de $\delta^{15}\text{N}$ se ven asociados a materia orgánica de origen terrestre, lo que coincide con los datos obtenidos para este trabajo en donde el promedio de valores más bajos de $\delta^{15}\text{N}$ se obtuvieron en el fiordo Puyuhuapi (3.2‰) y los más altos en bahía Concepción (7.1‰).

Según lo planteado por Dauwe et al. (1999) valores positivos de DI se asocian a materia orgánica lábil mientras que valores negativos de DI se asocian a materia orgánica refractaria. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que en Itata y golfo Almirante Montt todas las estaciones se asocian a un DI negativo lo que indica que en ambas zona predomina la materia orgánica refractaria, en contraste el golfo de Arauco norte, bahía Concepción y Puyuhuapi todas sus estaciones de muestreo presentan valores positivos de DI lo que indica mayor cantidad de materia orgánica lábil y en el caso del golfo de Arauco central y golfo de Arauco sur sus estaciones presentan valores de DI mixtos, pero en general tienden a valores positivos (Promedios de 0.1 y 0.09 respectivamente) lo que se asocia a una mayor cantidad de materia orgánica lábil.

4.3. Correlación entre la concentración de PAHs y la calidad de la materia orgánica.

Basándose en la interpretación de los valores de correlación de Pearson planteada por Cohen (1998) (Tabla 7) se puede determinar que existe una correlación fuerte entre el contenido de materia orgánica y la abundancia de PAHs totales (Pearson = 0.7), que coincide con el trabajo de Viguri et al. 2002 donde se determina que la concentración de PAHs es fuertemente dependiente de la materia orgánica, esta asociación también se ha visto en trabajos realizados en suelos (Ortiz et al. 2012) en donde se estimó una correlación de 0.8 entre el contenido de materia orgánica y la concentración de PAHs en suelos costeros. La correlación entre PAHs totales y el parámetro que indica la calidad de la materia orgánica (DI) fue nula (Pearson= -0.09) por lo que no se logra establecer que exista una asociación entre la calidad de materia orgánica (Lábil o refractaria) y la concentración de PAHs totales.

Tabla 7: Valores de la correlación de Pearson y su interpretación. Considerando valores absolutos de las variables (Cohen 1998).

Valores de la correlación	Interpretación
0.0 - 0.10	Nula
0.10 - 0.30	Débil
0.30- 0.50	Moderada
0.50- 1	Fuerte

5. CONCLUSIONES

La zona más afectada por la contaminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos es la zona central del golfo de Arauco en donde además destacan dos estaciones significativamente más altas que las demás. En contraste las zonas con menor concentración de PAHs fueron los fiordos patagónicos.

El área de estudio que presenta un mayor contenido de materia orgánica es el golfo de Arauco central y la zona con menos contenido de materia orgánica es la desembocadura del río Itata.

Los análisis de delta 13C y delta N15 indican que la materia orgánica presente en fiordo Puyuhuapi, golfo de Arauco central e Itata provienen de fuentes terrestres. En el golfo de Arauco Sur, golfo de Arauco norte, bahía Concepción y golfo Almirante Montt el origen de la materia orgánica tiende a ser marino.

El índice de degradación (DI) en Itata y golfo Almirante Montt se asocian a valores negativos lo que indica que en ambas zonas predomina la materia orgánica refractaria, en cambio en golfo de Arauco norte, golfo de Arauco centro, golfo de Arauco sur, bahía Concepción y Puyuhuapi los valores de DI se asocian a materia orgánica lábil.

Se logra establecer una asociación entre el contenido de carbono orgánico (%C) y la concentración de PAHs totales, sin embargo, no se logra establecer una correlación significativa entre la calidad de la materia orgánica (DI) y la abundancia de PAHs totales por lo que se rechaza la hipótesis de este trabajo.

6. REFERENCIAS

Álvarez D., Llorca M., Blasco J., Barceló D. (2016). Chapter 1- Contaminants in the marine environment. Eds: Julián Blasco, Peter M. Chapman, Olivia Campana, Miriam Hampel. In *Marine Ecotoxicology*, 1-34. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803371-5.00001-1>.

Buruaem, L., Hortellani, M., Taniguchi, S., Fillmann, G., Sasaki, S., de Souza Abessa, D. (2013). Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 179-189. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.006>.

CALVETE, C. (2002). Características oceanográficas físicas y químicas de canales australes chilenos entre el golfo de Penas y el estrecho de Magallanes (Crucero Cimar-Fiordo 2). *Revista Ciencia y Tecnología del Mar*, 25, 1.

Chung B. (2008). Control de los contaminantes químicos en el Perú. *Rev. perú. med. exp. Salud pública*, 25, 413-418. ISSN 1726-4634.

Cohen J. (1998). *Statistical power analysis for the behavioral sciences*. 2nd ed. Hillsdale, N.J: L. Erlbaum Associates; 1988. 567 p.

Daneri, G., V. Dellarossa, R. Qui, B. Jacob, P. Montero, and O. Ulloa (2000), Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated areas, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 197, 41– 49

Figuroa, D., Moffat C. (2000), Sobre la influencia de la topografía en la inducción de afloramientos costeros a lo largo de la costa chilena, *Geophys. Res. Letón*. 27, 3905-3908. ISSN 0094-8276.

Försterra, G. (2009). Aspectos ecológicos y biogeográficos de la región de los fiordos chilenos. *Fauna marina bentónica de la Patagonia chilena. Nature in Focus, Santiago*, 53-60.

Grmasha, R., Abdulameer, M., Stenger-Kovács, C., Al-Sareji, O., Al-Gazali, Z., Al-Juboori, R., Hashim, K. (2023). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water and sediment along Euphrates River system: Occurrence, sources, ecological and health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 187, 114568. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114568>

Huang, W., Wang, Z., Yan, W. (2012). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou Bay, South China. *Marine pollution bulletin*, 64(9), 1962-1969. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.023>

Johnsen A., Wick L., Harms H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133, 71-84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>.

Pozo K., Gómez V., Příbylová P., Lammel G., Klánová J., Rudolph A., Ahumada R. (2022). Multicompartmental analysis of POPs and PAHs in Concepción Bay, central Chile: Part I – Levels and patterns after the 2010 tsunami. *Marine Pollution Bulletin*, 174. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113144>.

Laitano, M., Castro, Í., Costa, P., Fillmann, G., Cledón, M. (2015). Butyltin and PAH contamination of Mar del Plata port (Argentina) sediments and their influence on adjacent coastal regions. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95, 513-520.

Leth, O., & Middleton, J. F. (2004). A mechanism for enhanced upwelling off central Chile: Eddy advection. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C12). <https://doi.org/10.1029/2003JC002129>.

López, G., Gómez, P., Duaso, A. (2016). HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs)(I): TOXICIDAD, EXPOSICIÓN DE LA POBLACIÓN Y ALIMENTOS IMPLICADOS/POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) I: TOXICITY, POPULATION EXPOSURE AND INVOLVED FOODS. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 10, 1. https://doi.org/10.5209/rev_RCCV.2016.v10.n1.51869.

Mahmudi, M., Hashemi, S. H., & Salemi, A. (2019). A Multi-Metric index for Hydrocarbons Source Apportionment. *Pollution*, 5, 419-427. [10.22059/poll.2018.259533.45](https://doi.org/10.22059/poll.2018.259533.45).

Marcovecchio J. (1996). Procesos de contaminación en zonas costeras y adyacentes. *Frente marítimo*, 16, pages 183-189. Reunión Binacional sobre Prevención de la Contaminación en el Frente Marítimo, INIDEP N° 928

Mastandrea C., Chichizola C., Ludueña B., Sánchez H., Álvarez H., Gutiérrez A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. *Acta bioquímica clínica latinoamericana*, 39, 27-36. ISSN: 0325-2957.

Meador J., Stein, J., Reichert, W., Varanasi, U. (1995). Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. Eds: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 143, 79-165. Springer, New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2542-3_4.

Meyers P. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289-302. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)

Meyers, P.(1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, 27(5-6), 213-250. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1).

ministerio de energía (2021). Ministerio de Energía anuncia histórico cierre adelantado de centrales a carbón. <https://energia.gob.cl/noticias/los-lagos/ministerio-de-energia-anuncia-historico-cierre-adelantado-de-centrales-carbon>. Acceso: 18/04/2023

Nahuelhual, L., Vergara, X., Kusch, A., Campos, G., Droguett, D. (2017). Mapping ecosystem services for marine spatial planning: Recreation opportunities in Sub-Antarctic Chile. *Marine Policy*, 81, 211-218.

Ortiz-Salinas, R., Cram, S., Sommer, I. (2012). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en suelos de la llanura aluvial baja del estado de Tabasco, México. *Universidad y ciencia*, 28(2), 131-144.

Pantoja, S., Lee, C. (1999). Molecular weight distribution of proteinaceous material in Long Island Sound sediments. *Limnology and Oceanography*, 44(5), 1323-1330. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.5.1323>

Ren H., Kawagoe T., Jia H., Endo H., Kitazawa A., Goto S., Hayashi T. (2010). Continuous surface seawater surveillance on poly aromatic hydrocarbons (PAHs) and mutagenicity of East and South China Seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86, 395-400. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.09.025>.

Samburova V., Zielinska B., Khlystov A. (2017). Do 16 polycyclic aromatic hydrocarbons represent PAH air toxicity?. *Toxics*, 5, 17. <https://doi.org/10.3390/toxics5030017>.

Sarrazin L., Diana C., Wafo E., Pichard-Lagadec V., Schembri T., Monod J. (2007). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine, brackish, and river sediments by HPLC, following ultrasonic extraction. *Journal of liquid chromatography related technologies*, 29, 69-85. <https://doi.org/10.1080/10826070500362987>.

SERNAPESCA (2017). Anuarios estadísticos: desembarques por región. http://www.sernapesca.cl/informes/estadisticas?qt-quicktabs_area_trabajo=4

Acceso: 03/01/2022

Silva N., Rojas N., Fedele A. (2009). Water masses in the Humboldt Current System: Properties, distribution, and the nitrate deficit as a chemical water mass tracer for Equatorial Subsurface Water off Chile. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56, 1004-1020. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.013>.

Sobarzo, M., Djurfeldt, L. (2004). Coastal upwelling process on a continental shelf limited by submarine canyons, Concepción, central Chile. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109. <https://doi.org/10.1029/2004JC002350>.

Vikas M., Dwarkish, G. (2015). Coastal pollution: a review. *Aquatic Procedia*, 4, 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.051>.

Viguri, J., Verde, J., & Irabien, A. (2002). Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*, 48(2), 157-165. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00105-4)

Yunker, M., Macdonald, R., Vingarzan, R., Mitchell, R., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*, 33(4), 489-515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)

Zaghden H., Kallel M., Elleuch B., Oudot J., Saliot A. (2007). Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 105, pages 70-89. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.12.016>.

7. ANEXOS

Tabla 1: Tiempos de retención para cada PAH

PAH	Tiempo de retención (min.)	PAH	Tiempo de retención (min.)
Naftaleno	9,64	Benzo-a-antraceno	24,13
Acenafteno + Acenaftileno	13,70	Benzo-b-fluoranteno	30,70
Fluoreno	13,33	Benzo-k-fluoranteno	31,17
Fenantreno	14,96	B-a-pireno	33,26
Antraceno	15,62	Dibenzo-a,h-antraceno	37,28
Fluoranteno	18,24	Indeno pireno	40,08
Pireno	19,70	Benzo-g,h,i-perileno	40,61
Criseno	23,74		

Tabla 2: Valores de índice IP/276² para cada estación de muestreo.

Estación	Ubicación	IP/276 ²
LBA-01	GAS	1,000
LBA-03	GAS	0,733
LBA-04	GAS	0,733
LBA-05	GAS	1,000
LBA-06	GAS	1,000
LBA-08	GAS	1,000
LBA-10	GAS	0,818
MGA-29	GAC	0,705
MGA-30	GAN	1,000
MGA-31	GAN	0,775
MGA-32	GAN	1,000
MGA-33	GAN	1,000
MGA-34	GAN	0,783
MGA-35	GAC	0,818
MGA-36	GAC	0,904
MGA-37	GAC	0,922
MGA-38	GAC	0,886
MGA-39	GAC	0,825
MGA-40	GAC	0,840
MGA-41	GAS	1,000

MGA-42	GAS	1,000
MGA-43	GAS	1,000
MGA-44	GAC	1,000
MGA-46	GAC	0,838
MGA-47	GAN	1,000
MGA-48	GAC	0,834
MGA-49	GAC	0,813
E-0	Puyuhuapi	0,733
E-1	Puyuhuapi	1,000
E-Control	Puyuhuapi	0,818
E-15	Itata	0,818
E-4	Itata	1,000
E-5	Itata	0,733
E-16C	Itata	1,000
ST-3	GAM	1,000
ST-5B	GAM	1,000
ST-16	GAM	1,000
ST-20	GAM	1,000
ST-6	BC	0,770
ST-7	BC	0,598
ST-18	BC	0,707

Tabla 3: Rangos de peligrosidad para naftaleno (Grmasha et al. 2023).

PAH	Rango de efecto bajo	Rango de efecto medio
Naftaleno	160ng/g	2100ng/g