

## EVALUACIÓN DEL RIESGO ECOLÓGICO DE LA BARITA (BASO<sub>4</sub>) EMPLEANDO PRUEBAS ECOTOXICOLÓGICAS CON DOCE ORGANISMOS

### ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF BARITE (BASO<sub>4</sub>) USING ECOTOXICOLOGICAL TESTS WITH TWELVE ORGANISMS

Christian Paredes<sup>1</sup> y María Cristina Miglio<sup>2</sup>

#### Resumen

Se desconoce el efecto de la barita en los ecosistemas acuáticos donde se realizan actividades hidrocarburíferas y que vienen incrementándose a nivel nacional. Por tal motivo, se evaluó el riesgo ecológico de la barita empleando la respuesta ecotoxicológica de doce organismos a fin de conocer los posibles efectos que este compuesto pudiera estar ocasionando a los organismos relacionados a los ecosistemas marinos y epicontinentales donde se desarrollan actividades hidrocarburíferas. Las pruebas ecotoxicológicas incluyeron a las microalgas *Isochrysis galbana*, *Chlorella* sp., las plantas terrestres *Medicago sativa* y *Zea mays*, los crustáceos *Daphnia magna*, *Emerita analoga* y *Apothyale* sp., al equinodermo *Tetrapygus niger*, al insecto acuático *Chironomus calligraphus*, y a los peces *Odontesthes regia regia*, *Poecilia reticulata* y *Paracheirodon innesi*. Las mediciones de los parámetros y protocolos para las pruebas como la determinación del riesgo ecológico siguieron las pautas y recomendaciones de la USEPA y otros autores. De los principales resultados ecotoxicológicos con barita y sus formas solubles, se obtuvo un efecto negativo de la barita sobre el crecimiento celular de la microalga epicontinental *Chlorella* sp. (96 h), que registró una concentración de inhibición media (CI<sub>50</sub>) de 0.1 g/l y una concentración efectiva no observable (CENO) de 0.02 g/l. Asimismo, se obtuvo un efecto negativo del bario sobre el crecimiento foliar de la planta terrestre monocotiledónea *Z. mays* (10 d) que registró una concentración efectiva media (CE<sub>50</sub>) de 0.0011 g/l y una CENO de 0.0002 g/l. Finalmente, se concluye que existe alto riesgo ecológico para la barita (CR = 1.224) y para sus formas solubles (CR = 37 500) con el método determinista; mientras que no existe riesgo ecológico para la barita (CR = 0.4), mientras que existe riesgo ecológico para sus formas solubles (CR = 122.95) con el método probabilístico, empleando la respuesta ecotoxicológica de doce organismos.

**Palabras clave:** CI<sub>50</sub>, CE<sub>50</sub>, CENO, pruebas ecotoxicológicas, riesgo ecológico, barita.

#### Abstract

The effect of barite in aquatic ecosystems related to places where hydrocarbon activities are performed nationally is unknown. Therefore, the environmental risk of barite was undertaken using the ecotoxicological response of twelve organisms in order to assess the effects that this compound may cause to organisms related to marine and continental ecosystems where hydrocarbon activities are developed. Ecotoxicological tests included the microalgae *Isochrysis galbana*, and *Chlorella* sp., terrestrial plants *Medicago sativa* and *Zea mays*, crustaceans *Daphnia magna*, *Emerita analoga*, and *Apothyale* sp., the echinoderm *Tetrapygus niger*, the aquatic insect *Chironomus calligraphus*, and fishes *Odontesthes regia regia*, *Poecilia reticulata*, and *Paracheirodon innesi*. Measurements of parameters and bioassays protocols as the environmental risk assessment followed USEPA guidelines and recommendations and other authors. Main ecotoxicological results with barite and soluble forms, showed a negative effect of barite on cell growth of epicontinental microalgae *Chlorella* sp. (96 h), which recorded a half maximal inhibitory concentration (IC<sub>50</sub>) of 0.1 g/l and an unobservable effective concentration (NOEC) of 0.02 g/l. Likewise, a negative effect of barium on leaf growth of monocot terrestrial plant *Z. mays* (10 d) which recorded a half maximal effective concentration (EC<sub>50</sub>) of 0.0011 g/l and NOEC of 0.0002 g/l. Finally, we concluded that there is high environmental risk for barium sulfate (RQ = 1.224) and soluble forms (RQ = 37 500) using a deterministic method, while there is not environmental risk for barium sulfate (RQ = 0.4) and there is an environmental risk for soluble forms (RQ = 122.95) using the ecotoxicological response of twelve organisms.

**Key words:** IC<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>, NOEC, ecotoxicological tests, environmental risk, barite.

---

### Introducción.

Frente al incremento de las actividades de hidrocarburos en el país, se elaboró un Reglamento, Cronograma y Procedimiento de Aprobación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) de agua (MINAM, 2015) y Límites de Máximos Permisibles (LMP) que incluía al elemento bario en sedimentos marinos y continentales (PCM, 2007). Aunque se conocen los valores aceptables de este elemento en sus formas solubles y volátiles, detallados en nuestra normativa nacional, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y otras fuentes de referencia internacional, poco se ha investigado sobre los valores de sus formas insolubles y sedimentables, especialmente de la barita, compuesto muy empleado en las actividades de exploración y explotación petrolera en el Perú, así como su efecto tóxico en los organismos que habitan principalmente los ecosistemas acuáticos (Durum, 1960; Kopp & Kroner, 1970; Bradford, 1971; Bernat *et al.*, 1972; Shroeder *et al.*, 1972; McBride, 1994; CCME, 2007; Paredes, 2016).

El proceso químico de liberación o proceso de disociación de bario, a partir de sulfato de bario, se muestra a continuación:  $BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ .

Dehairs *et al.* (1980) muestran, a partir de varias observaciones, que son los procesos bioquímicos y no puramente químicos, los que están involucrados en la formación de sulfato de bario en la columna de agua de mar. Estos procesos pueden darse en columnas de sedimentos, dentro de microorganismos y bajo efectos de zonas hidrotermales (Torres *et al.*, 1996; Dymond *et al.*, 1992, Dymond & Collier 1996). Así mismo, ellos demostraron que la tasa de carbono orgánico y bario dependen fuertemente de la profundidad. Menores flujos de carbono orgánico otorgan mayores flujos de este elemento, y que éste decrece con la profundidad. Recomiendan el empleo de la relación bario: sulfato de bario como indicador de productividad biológica en el mar.

González-Muñoz *et al.* (2012) mostraron la posible formación de sulfato de bario por bacterias marinas de los géneros *Idiomarina* y *Marinobacter*. Dehairs *et al.* (1980) y Bishop (1988) mencionan que los cristales de sulfato de bario son más abundantes especialmente a profundidades entre los 500 y 1 500 m, donde la mayoría de materia orgánica es regenerada. Bolze *et al.* (1974) explican la movilización del bario contenido en sulfato de bario por procesos de sulfato reducción de bacterias anaeróbicas. González-Muñoz *et al.* (2012) explican la formación natural de sulfato de bario a partir de bario disuelto por algunas bacterias marinas.

A pesar de que el sulfato de bario bajo condiciones aeróbicas tiende fácilmente a formar sales relativamente estables, por lo que no suele ser considerado una sustancia tóxica (Brumsack & Gieskes, 1983), puede estar accesible a organismos bentónicos que pueden verse afectados y a su vez acarrear su biodisponibilidad en niveles tróficos

superiores. Por otro lado, bajo condiciones anaeróbicas permiten la solubilización del sulfato de bario en bario soluble a raíz de la participación bacteriana, por lo que se hace reducir los riesgos de toxicidad en zonas donde persisten fangos, en especial en zonas de explotación petrolera en el continente, sin desmerecer las posibilidades de interacción bacteriana en zonas marinas donde existe el riesgo de sedimentación y acumulación de materia orgánica, proporcionando en ambos casos las condiciones óptimas para la proliferación de comunidades bacterianas del tipo sulfato reductoras (Bolze *et al.*, 1974, Senko *et al.*, 2004, González-Muñoz *et al.*, 2012). Miller *et al.* (1977) mencionan que la asociación de formaciones sedimentarias de sulfato de bario puede concentrar zonas de biogénesis por la presencia de ácidos grasos asociados a estos sustratos.

La amenaza principal que trasciende del empleo de la barita, a pesar de su aparente difícil biodisponibilidad como sustancia tóxica para el hombre y para la mayoría de organismos, radica en que este compuesto debido a su densidad tiende a acumularse en los fondos oceánicos o suelos continentales, donde se realiza la extracción de petróleo. Motivo por el cual, el elemento bario disociado, podría ser incorporado progresivamente en la dieta de los organismos, principalmente bentónicos, que habitan estos ecosistemas acuáticos. Se desconocen la disponibilidad y los efectos que pudieran estar causando el dinamismo de este elemento en distintas comunidades en sus distintos niveles tróficos (Dehairs *et al.*, 1980; Dymond *et al.*, 1992; Torres *et al.*, 1996; Dymond & Collier, 1996; Paredes, 2016).

Dallas & Williams (2001) mencionan que las dosis de bario en la ingesta humana han incrementado en casi una unidad logarítmica de 0.07 mg/kg/d a 0.6 mg/kg/d. Sin embargo, mencionan el amplio rango de efectividad de absorción del bario en distintos tejidos de animales en prueba. Se desconoce el uso como contraste para radiodiagnóstico del sulfato de bario, sin embargo, la capacidad de absorción de bario a partir de los alimentos naturales es de hasta un 91% y de  $9 \pm 6\%$  de absorción de medicamentos conteniendo bario (Lisk *et al.*, 1988). Bligh (1960), Claval *et al.* (1987) y Mauras *et al.* (1983) demostraron incrementos estadísticamente significativos en la absorción de bario en sangre y orina a partir de dosis de sulfato de bario de contraste digestivos para radiodiagnósticos. Por otro lado, la necrosis aguda tubular es aparentemente causada por la precipitación de sulfato de bario, obstruyéndose los túbulos renales (USEPA, 2005). En estudios toxicológicos, McCauley & Washington (1983) y Stoewsand *et al.* (1988) mencionan que, en un estudio con ratas, estas absorbieron bario en sangre y otros tejidos a partir de sulfato de bario. Los niveles de acidez alcanzados en el estómago proporcionaron el pH adecuado para permitir la solubilidad del sulfato de bario y poner a disposición el bario dentro del

organismo. Uchiyama *et al.* (1995) obtuvieron diagnósticos confirmados de bronconeumonía y bronquitis en más del 50% de conejos sometidos a sulfato de bario del 85% de pureza a partir de simples dosis intertraqueales. Lee *et al.* (1999) muestran en un estudio el efecto negativo del sulfato de bario en asociación con otros componentes del fluido de perforación sobre la tasa de crecimiento y supervivencia de las vieiras *Placopecten magellanicus*. También, Barlow & Kingston (2001) muestran el efecto adverso del sulfato de bario en las ctenidias de las especies de bivalvos *Cerastoderma edule* y *Macoma balthica*. Brannon & Ranga (1979) muestran los efectos a nivel del exoesqueleto, hepatopáncreas y músculo abdominal en el camarón *Palaemonetes pugio* expuestos a sulfato de bario. También, Strachan & Kingston (2012) muestran los efectos letales del sulfato de bario en cuatro especies de bivalvos: *Modiolus modiolus*, *Venerupis senegalensis*, *Dosinia exoleta* y *Chlamys varia*, donde también, demostraron efectos letales en un 100% en un ensayo con bivalvos expuestos a sulfato de bario, causando efectos en las superficies de sus branquias por daño físico directo. Wytenbach *et al.* (1991) mostraron como algunas plantas podían incorporar bario en su organismo a partir de suelos con sulfato de bario, aunque aún no está bien establecido como es que pueden lograr su absorción y translocación del bario absorbido desde las raíces a los demás órganos de la planta. Lamb *et al.* (2013) manifiestan mediante un estudio en la lombriz *Eisenia foetida* y la lechuga *Lactuca sativa* los efectos negativos de suelos contaminados con sulfato de bario. Lira *et al.* (2011) muestran también efectos negativos en un nemátodo marino a concentraciones de cercanos a 3 mg/L de bario en experimentos realizados en microcosmos. Así mismo, existen reportes de asociación del elemento radio durante la liberación de bario soluble a partir de sulfato de bario en el empleo de lodos de perforación asociados a la actividad hidrocarbúrfica (Veguería *et al.*, 2002; Phillips *et al.*, 2010).

Actualmente, se vienen empleando en casi todo el mundo, ensayos ecotoxicológicos como sistemas efectivos de alerta ambiental que orientan a la toma de decisiones nacionales en la protección de sus recursos naturales en busca del desarrollo sostenible de los países. El fundamento de estos ensayos ecotoxicológicos es la determinación de valores límites de las sustancias tóxicas en el ambiente, empleando a los sistemas biológicos como sensores ambientales (Tsai *et al.*, 1978; Dehairs *et al.*, 1980; Horning & Weber, 1985; Biesinger *et al.*, 1987; Day *et al.*, 1988; European Community, 1992; Dymond *et al.*, 1992; Hill *et al.*, 1993; Wong & Dixon, 1995; DelValls *et al.*, 1998; Oregon Department of Environmental Quality, US, 1998; DelValls & Conradi, 2000; Forget *et al.*, 2000; Herkovitz, 2001; Rendina, 2002; Sánchez, 2002; Washington State Department of Ecology, 2003;

Miglioranza *et al.*, 2003; Castillo, 2004; French-McCay, 2004; Gonnee & Paytan, 2006; Menzie *et al.*, 2008; OEHHA, 2009; Yamada *et al.*, 2011; RACUA, 2012; Sun *et al.*, 2013; Paredes, 2016).

Son numerosos los compuestos químicos que entran al ambiente como resultado de diversas actividades antrópicas y pueden ocasionar impactos adversos para la salud humana y del entorno. Dada la abundancia de estos compuestos, y la enorme cantidad de sus efectos adversos potenciales, para los investigadores y para los gobiernos es necesario contar con bases científicas que permitan evaluar cuantitativamente y cualitativamente los riesgos inherentes a dichos contaminantes, así como jerarquizar los peligros potenciales (Albert, 1997).

La Evaluación de Riesgo Ecológico (ERA, por sus siglas en inglés), es un buen mecanismo para la toma de decisiones en este campo, la cual se aplica como metodología en los Estados Unidos, USEPA (1998), y en los países de la Comunidad Europea, Directiva 414 (European Community, 1991). Los principales criterios de riesgo incluyen volúmenes de producción, formas de exposición y población y/o ecosistemas expuestos (Eden, 1997).

El objetivo de esta investigación fue calcular el riesgo ecológico de la barita, empleando la respuesta ecotoxicológica de doce organismos.

## Materiales y métodos.

### Barita.

Se empleó sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>) o también llamada barita químicamente pura, en presentación de 1 kg Cod. 11845 de la marca comercial Fluka.

### Material biológico.

Considerando que, los organismos biológicos procedentes de localidades con diferentes características ambientales podrían presentar diferentes respuestas en bioensayos ecotoxicológicos, previamente se evaluó la sensibilidad de los organismos prueba con dicromato de potasio, cloruro de cadmio y sulfato de cobre, como sustancias de referencia (European Community, 1992; OECD, 1993; USEPA, 1994b; ISO, 1996; ASTM, 1996; Forbes, 1998; Repetto *et al.*, 2000).

En la experimentación se emplearon siete organismos-prueba: *Daphnia magna*, *Apohyale* sp., *Emerita analoga*, *Chironomus calligraphus*, *Odontesthes regia regia*, *Poecilia reticulata* y *Paracheirodon innesi*, expuestas a pruebas estáticas de tipo agudo. Para evaluar el criterio de mortandad, para la determinación del efecto agudo, se consideró que los organismos no registren movimiento interno ni externo, por un lapso de 15 segundos, luego de una estimulación punzante empleando un estilete sobre el organismo a evaluar. Para los efectos subletales se consideró la inhibición de germinación en *Medicago sativa* y *Zea mays*, y la inhibición de crecimiento celular en *Isochrysis galbana*, *Chlorella* sp. Para el caso de *Medicago sativa*, *Zea mays*, se consideró la longitud

foliar aérea como parámetro de crecimiento. Y para la inhibición de fecundación en *Tetrapygnus niger*, se consideró el proceso de formación de la zona pelúcida.

#### *Ensayos con microalgas.*

Se siguieron las recomendaciones de la USEPA (1994b), Cifuentes *et al.* (1998) y Alayo *et al.* (2004). Se solicitaron cultivos de microalgas del Laboratorio de Cultivo de Microalgas del Instituto del Mar del Perú (IMARPE). Estas fueron aclimatadas a condiciones de laboratorio y se estableció la densidad de instalación mediante diluciones hasta lograr la densidad de 10 000 cel/ml, con ayuda de un hematocitómetro (Cámara de Neubauer).

#### *Chlorella sp.*

Con esta microalga epicontinental del grupo de las clorófitas, se realizaron pruebas estáticas de 96 horas, manteniéndose temperaturas entre  $21 \pm 1$  °C, entre 4 000 a 4 500 lux, con un fotoperiodo de 24 horas de luz. Se emplearon matraces de vidrio de 250 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 100 ml (Medio de cultivo CHU 10). Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### *Isochrysis galbana*

Con esta microalga marina del grupo de las haptófitas, se realizaron pruebas estáticas de 96 horas, manteniéndose temperaturas entre  $18 \pm 1$  °C, entre 6 000 a 7 000 lux, con un fotoperiodo de 24 horas de luz. Se emplearon matraces de vidrio de 250 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 100 ml (Medio de cultivo Guillard f/2). Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### *Ensayos con plantas terrestres.*

Se han seguido las recomendaciones de Dutka (1989) y la USEPA (2012). Se adquirieron semillas comerciales que fueron almacenadas en refrigeración hasta el momento de su empleo, para tal fin fueron sometidas a una evaluación previa que superó el 90% de germinación. Fueron estimuladas y desinfectadas previamente con enjuagues en hipoclorito de sodio al 10% para luego ser sometidas a la prueba definitiva.

#### *Medicago sativa*

Con las semillas dicotiledóneas del grupo de las fabáceas se realizaron pruebas estáticas de 24 horas (germinación) y 10 días (crecimiento), manteniéndose temperaturas entre  $24 \pm 1$  °C, a 0 lux (germinación) y 1 000 lux (crecimiento), con fotoperiodos de 24 horas de oscuridad (germinación) y 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad (crecimiento). Se emplearon placas Petri de 200 mm (germinación) y vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml (crecimiento), conteniendo un volumen de agua de dilución de 5 ml (germinación) y de 100 ml (crecimiento). Se agregaron 10 semillas por placa Petri (germinación) y tres plántulas germinadas por vaso de precipitado de vidrio (crecimiento). Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### *Zea mays*

Con las semillas monocotiledóneas del grupo de las poáceas se realizaron pruebas estáticas de 24 horas (germinación) y 19 días (crecimiento), manteniéndose temperaturas entre  $23 \pm 1$  °C, a 0 lux (germinación) y 1 000 lux (crecimiento), con fotoperiodos de 24 horas de oscuridad (germinación) y 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad (crecimiento). Se emplearon placas Petri de 200 mm (germinación) y vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml (crecimiento), conteniendo un volumen de agua de dilución de 5 ml (germinación) y de 100 ml (crecimiento). Se agregaron 10 semillas por placa Petri (germinación) y tres plántulas germinadas por vaso de precipitado de vidrio (crecimiento). Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### *Ensayos con crustáceos.*

Se han tomado en consideración las recomendaciones de Lewis & Maki (1981), Goulden *et al.* (1982), Edley & Law (1988), Girling & Garforth (1989), Dutka (1989), Bias (1990), CETESB (1991), USEPA (1993, 1994a), Klüttgen *et al.* (1994) y Silva *et al.* (2003). Todos los organismos fueron identificados con la colaboración de los especialistas del IMARPE.

#### *Daphnia magna*

Se adquirieron estos cladóceros seleccionando las hembras ovíparas para ser mantenidas en acuarios (10 org/l) con agua potable de clorinada y con aireación constante, y alimentadas con suspensión de hojuelas de algas. Al cabo de 24 horas se obtuvieron los neonatos con los que se realizaron las pruebas. Se realizaron pruebas estáticas de 24 horas y 48 horas, manteniéndose temperaturas entre  $20 \pm 1$  °C, entre 500 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 16 horas de luz y ocho horas de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 30 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 25 ml. Se incorporaron 10 neonatos de menos de 24 horas por vaso de precipitado de vidrio. Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### *Apothyale sp.*

Se colectaron anfípodos marinos del género *Apothyale* sp. en la zona ecológica denominada "La Arenilla" ubicada en La Punta - Callao, los que se hallaban alojados en los sedimentos, principalmente conformados por grava gruesa y asociados a macroalgas, y formando parte del bentos supramareal. Se separaron los juveniles y se los aclimató por una semana para luego someterlos a las pruebas ecotoxicológicas. Se realizaron pruebas estáticas de 10 días, manteniéndose temperaturas entre  $19 \pm 1$  °C, entre 500 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 24 horas de luz. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 800 ml y 175 ml de sedimento artificial (arena lavada de río). Se incorporaron 20 juveniles por vaso de precipitado de vidrio. Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

*Emerita analoga*

Se colectaron 50 hembras ovíparas (con masa de huevos) de decápodos del grupo Hippidae, comúnmente llamados “muy muy”, con presencia de masas ovíparas color naranja y/o gris, en zonas intermareales de la playa arenosa “Conchán”, al sur de la ciudad de Lima. Se mantuvieron en acuarios, alimentadas con suspensión de hojuelas de algas hasta que aproximadamente en 24 horas liberaron las larvas zoeas, las que fueron separadas para la realización del bioensayo. Se realizaron pruebas estáticas y semi-estáticas (renovación de agua de dilución y alimentación), de 96 horas y 34 días, respectivamente. Se mantuvieron temperaturas entre  $18 \pm 1$  °C, entre 100 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 11 horas de luz y 13 horas de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 800 ml. Se incorporaron 10 juveniles por vaso de precipitado de vidrio.

*Ensayos con insecto acuático.*

Se han tomado en consideración las recomendaciones de la USEPA (1993). La identificación de la especie fue realizada en el Laboratorio de Ecofisiología Animal de la Universidad Nacional Federico Villarreal.

*Chironomus calligraphus*

Se colectaron ovas (masa de huevos) de este insecto díptero, en su estadio epicontinental acuático, en las riberas del río Rímac, en los alrededores de Huachipa – Lima. Estas ovas se las mantuvieron en acuarios conteniendo agua potable de clorinada y con aireación constante, sobre mallas de nylon suspendidas, como sistemas de flotación, para permitir su eclosión: Al cabo de 48 horas, eclosionando las larvas del primer estadio planctónico, fueron separadas y alimentadas con suspensión de hojuelas de algas. Luego, al cabo de una semana aproximadamente, las larvas se volvieron bentónicas (segundo estadio) y fueron las que se separaron para iniciar la instalación del bioensayo. Se realizaron pruebas estáticas de 10 días, manteniéndose temperaturas entre  $24 \pm 1$  °C, entre 100 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 16 horas de luz y ocho horas de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 250 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 100 ml y 20 ml de sedimento. Se incorporaron 10 larvas de segundo estadio por vaso de precipitado de vidrio. Se realizaron cuatro réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

*Ensayos con equinodermos.*

Se han tomado en consideración las recomendaciones de la USEPA (1993). La especie de equinodermo empleada en las pruebas fue identificada con la colaboración de especialistas del IMARPE.

*Tetrapygyus niger*

Se colectaron especímenes adultos del equinodermo marino, comúnmente llamado “erizo negro de mar” en las inmediaciones de playas rocosas de la caleta Pucusana, y fueron mantenidos y aclimatados por una

semana en acuarios con agua de mar filtrada y con aireación constante. Se estimularon luego con cloruro de potasio (KCl) al 0.5 N para aislar los espermios y óvulos, los que se mantuvieron en cadena de frío para realizar la prueba. Se definieron densidades apropiadas para su lectura y lograr la fecundación *in vitro* enfrentándola a los distintos tratamientos. Se realizaron pruebas estáticas en menos de dos horas, manteniéndose temperaturas entre  $19 \pm 1$  °C, entre 500 a 1 000 lux. Se emplearon tubos de ensayo de vidrio de 5 ml conteniendo un volumen de agua de dilución de 3 ml. Se incorporaron densidades de 2 000 óvulos/ml por cada  $5 \times 10^7$  espermios/ml por tubo de ensayo de vidrio. Se realizaron tres réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

*Ensayos con peces.*

Se han tomado en consideración las recomendaciones de la Organización para cooperación y desarrollo económico (OECD, 1992) y la USEPA (1993). Las especies de peces empleados en las pruebas fueron identificadas con la colaboración de especialistas del IMARPE.

*Odontesthes regia regia*

Se colectaron masas de ovas del pez marino costero denominado comúnmente “pejerrey” en las inmediaciones de la caleta de Pucusana. Estas masas de ovas fueron extraídas manualmente de las asociaciones de macroalgas adheridas a las embarcaciones estacionadas en la caleta. Las ovas fueron aclimatadas en acuarios de 300 litros hasta la eclosión de los alevines. Estos permanecieron por dos días sin alimentación hasta que agotaron las reservas energéticas de sus sacos vitelínicos, luego fueron alimentados con alimento vivo que consistió en rotíferos del género *Brachionus* sp. y de zoeas de *Artemia franciscana*. Se los mantuvo por un lapso de 14 días antes de someterlos a las pruebas ecotoxicológicas. Se realizaron pruebas estáticas y semi-estáticas (renovación de agua de dilución y alimentación), de 96 horas y 21 días, respectivamente; manteniéndose temperaturas entre  $19 \pm 1$  °C, entre 500 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 11 horas de luz y 13 horas de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml y se incorporaron 10 alevines de menos de 0.01 g por vaso de precipitado de vidrio. Se realizaron tres réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

*Poecilia reticulata*

Se obtuvieron peces juveniles epicontinentales del grupo Poeciliidae, denominados comúnmente “guppy”, los que fueron adquiridos comercialmente, y fueron aclimatados por dos semanas a las condiciones del laboratorio, alimentándolos con algas deshidratadas. El criterio de aceptabilidad consideró supervivencia mayor al 90% en la fase de aclimatación. Luego, fueron seleccionados ejemplares de menos de 1 g de ambos sexos, y dejando de alimentarlos por 48 horas, quedaban listos para la instalación del bioensayo. Se

realizaron pruebas estáticas y semi-estáticas (renovación de agua de dilución y alimentación), de 96 horas y 28 días; manteniéndose temperaturas entre  $21 \pm 1$  °C, entre 500 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml y se incorporaron 10 alevinos de menos de 1 g por vaso de precipitado de vidrio. Se realizaron tres réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### *Paracheirodon innesi*

Se adquirieron ejemplares de peces juveniles epicontinentales del grupo Characiformes, denominados comúnmente "neón tetra" en una casa comercial, y fueron aclimatados por dos semanas a las condiciones del laboratorio, alimentándolos con algas deshidratadas. Se les proporcionó alimento a razón de 1 ml de suspensión de las algas deshidratadas diariamente, suspendiéndolo hasta 24 horas antes de la instalación de la prueba. Luego de pasar el periodo de aclimatación fueron sometidos a las condiciones de prueba. Se realizaron pruebas estáticas y semi-estáticas (renovación de agua de dilución y alimentación), de 96 horas y 14 días; manteniéndose temperaturas entre  $21 \pm 1$  °C, entre 500 a 1 000 lux, con fotoperiodos de 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad. Se emplearon vasos de precipitado de vidrio de 1 000 ml y se incorporaron 10 alevinos de menos de 1 g por vaso de precipitado de vidrio. Se realizaron tres réplicas para todos los tratamientos incluidos los controles o blancos.

#### Diseño experimental y tratamiento de datos.

El número de pruebas ecotoxicológicas con barita, siguieron las pautas de la Comisión de Oslo y París (OSPARCOM, 1998), Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (2000) y la CCME (2007), que establecen ciertos requerimientos para el empleo de los resultados de los bioensayos con organismos de diferente taxa para determinar riesgo ecológico. Las mediciones de los parámetros y protocolos para las pruebas ecotoxicológicas siguieron las pautas y recomendaciones de la USEPA (1986, 1994b, 1997, 1998, 1999, 2005, 2012). Teniendo como definición a la toxicología como la identificación y cuantificación de los efectos adversos asociados a la exposición a agentes físicos, sustancias químicas y otras situaciones, el diseño experimental pretendió evaluar el amplio espectro de supuesta contaminación de barita en el medio natural, tanto las especies sedimentables como las solubles han de ser consideradas en el presente estudio (Silbergeld, 1990). Es así que, los tratamientos utilizados en las pruebas ecotoxicológicas consideraron el valor de solubilidad de la barita a los 20 °C: 0.002448 g/l (ATSDR, 2016) para definir que tratamientos se hallaban en forma soluble de aquellos en los que se sedimentaban. De esta forma, estos tratamientos fueron: 2, 0.2, 0.02 g/l en forma de barita, propiamente dicha, y 0.002, 0.0002 g/l de bario en forma soluble. Para las pruebas desarrolladas en sistemas acuosos, vale aclarar que en

los tratamientos de: 2, 0.2, 0.02 g/l de barita, sólo se halla al compuesto en su forma insoluble y que para evitar su deposición en el fondo de los sistemas de prueba se mantuvieron en movimiento constante en los medios acuáticos por sistemas de aireación continua durante las pruebas, con el propósito de conocer el efecto físico que provocarían estas distintas suspensiones en los organismos de prueba. En los otros dos tratamientos de 0.002 y 0.0002 g/l sólo se hallan al ion bario y al ion sulfato, disociados a partir de la barita, en sus formas iónicas, permitiendo así conocer el efecto químico del bario en los organismos prueba. Se realizaron análisis de varianzas (ANOVA) de una vía con el propósito de detectar las diferencias entre los tratamientos de barita y sus formas solubles, entre las repeticiones y entre los tiempos de exposición relevantes. Las diferencias fueron evaluadas con una prueba Tukey HSD. El nivel de significancia fue de 0.05 (Zar, 1996). Todos los cálculos estadísticos fueron analizados por el paquete SPSS ver. 14. Se determinó además la CL<sub>50</sub>, la CE<sub>50</sub> (Concentración efectiva media) y la CENO (Concentración efectiva no observable), según corresponda.

Para determinar los efectos letales agudos y subletales de inhibición de fecundación se calculó la CL<sub>50</sub> y la CE<sub>50</sub>, respectivamente, utilizando el método Probit, el método Spearman-Kärber (TSK) o el método gráfico (Litchfield-Wilcoxon). Finalmente, para determinar los efectos subletales en microalgas y plantas terrestres se determinó la concentración de inhibición media (CI<sub>50</sub>) con el programa informático ICp recomendado por la USEPA (1994b). Este se basa en una estimación usando el método de interpolación lineal, la que compara el control o blanco con el valor que reduce el 50% de conteo de células durante la prueba de inhibición de crecimiento.

#### Evaluación del Riesgo Ecológico.

Existen dos métodos para determinar el riesgo ecológico. Tomado en cuenta ciertos supuestos para cada caso se calculará el riesgo ecológico siguiendo los lineamientos de ambos métodos. El método determinista (MD) establece criterios conservadores para determinar el riesgo ecológico de una sustancia que exige se realicen al menos ocho ensayos agudos (criterio de supervivencia menores a 96 horas) y tres evaluaciones subletales (criterios distintos a supervivencia) o subcrónicas (criterio de supervivencia mayores a 96 horas) (USEPA, 1986). En el presente estudio se realizaron 12 pruebas agudas que incluyeron seis especies, siete pruebas subletales en cinco especies y 18 pruebas subcrónicas en seis especies. En el presente estudio también se han definido los niveles de umbrales de la CENO, así como sus efectos, mediante el uso de factores de seguridad convenientes. Los factores de seguridad son multiplicadores aplicados para estimar posibles umbrales subletales de efecto en comunidades de organismos, estos pueden ser 10, 100 o 1 000. Se emplearon los factores de seguridad

recomendados por la USEPA (1997) en la evaluación de riesgo ecológico, que para el presente estudio fue establecido el valor de diez (10), asumiendo el valor menos conservador posible, teniendo como premisa el caso extremo de un peor escenario, a fin de conocer una posible señal de alerta de la barita en los distintos ecosistemas naturales.

La determinación del riesgo ecológico se estima a partir de calcular el cociente de riesgo (CR), que viene dado por el cociente de la concentración de exposición esperada (CEE) y la concentración que no causa efectos sobre los organismos (CNE) para el caso del método determinista, mientras que para el método probabilístico o de Distribución por Sensibilidad de Especies (SSD, de sus siglas en inglés), el cociente viene dado por CEE y el valor de la concentración peligrosa para el 5% de especies o CP<sub>5</sub> (Planes & Fuchs, 2015). Debido, a que no se cuenta con valores estimados en campo, para efecto de establecer una CEE referencial, se asumió el valor de los estándares nacionales para el bario en agua en la Categoría 4: Conservación del Ambiente Acuático (0.7 - 1 mg/l) (MINAM, 2015), dependiendo del medio al cual pertenezca la especie que haya obtenido el menor valor de CENO en las pruebas ecotoxicológicas propuestas en el presente estudio. Se utilizó el valor de bario y no de barita pues en el medio acuoso sólo estarían las especies solubles de los iones sulfato y bario, asumiendo que éste último aporta el carácter tóxico de la solución problema. Mientras que para el caso del suelo, siguiendo el mismo criterio, se asumen los valores de los estándares nacionales para el bario total (750 - 2 000 mg/kg) (MINAM, 2013).

Para el caso del método SSD, también se emplea la misma CEE referencial aplicada anteriormente. Para este caso se usó un software gratuito Burrlioz 2.0 para calcular el CP<sub>5</sub>, el cual refiere el valor del 5to. percentil del total de especies acumuladas empleadas en el estudio con los valores de toxicidad siguiendo una distribución logística. Este cálculo pretende proteger el 95% de la biodiversidad de un ecosistema a partir de un umbral establecido de las pruebas ecotoxicológicas.

### Resultados y discusión.

La densidad de células de la microalga *Chlorella* sp. expuesta a barita por 96 horas, se aprecia una CI<sub>50</sub> de 0.1 g BaSO<sub>4</sub>/l. Los rangos de concentración en los que se observa la inhibición de cultivo celular de esta especie de microalga se hallan por encima de los valores de solubilidad de la barita, por lo que se deduce que el efecto del compuesto sobre el cultivo lo estaría forzando la barita más que el bario soluble.

Mientras que la densidad de células de la microalga *Isochrysis galbana* expuesta a barita por 96 horas, se aprecia una CI<sub>50</sub> alrededor de los 0.84 g BaSO<sub>4</sub>/l. Los efectos de la barita que se dan por efecto del compuesto sobre el cultivo lo estaría forzando la barita más que el bario soluble. Sin embargo, este valor refleja que la

barita y sus formas solubles no afectan a esta especie de microalga bajo las condiciones de la prueba, considerándola según la normativa nacional (DCG, 1997), para contaminantes en mar, como una sustancia “prácticamente atóxica”.

Los valores calculados para la prueba con *M. sativa* con el modelo Probit para germinación y el modelo de inhibición de crecimiento (ICp), muestran estimados de 420.39 g BaSO<sub>4</sub>/l de la CE<sub>50</sub> para la prueba de germinación; mientras que valores de 0.67 g BaSO<sub>4</sub>/l para inhibición de crecimiento. Ambos valores estimados sobrepasan los niveles de solubilidad de la barita, impidiendo que el compuesto de bario se solubilice, por lo que se esperan efectos de movilización del bario a partir de la barita desde las raíces de los suelos o su efecto directo sobre las semillas. Llugany *et al.* (2000) muestran la interferencia del bario en el transporte de potasio y calcio en raíces de legumbres, afectando por consecuencia su crecimiento a partir del deterioro (amarillamiento) en hojas principalmente. También, en leguminosas de la especie *Phaseolus vulgaris* se demostró que el bario es fácilmente absorbido a partir de la barita por estas plantas y llega a interferir en la movilización de calcio (Ca) de la raíz a las hojas (Menzie *et al.*, 2008). Coscione & Berton (2009), muestran estudios donde no se perciben efectos en raíces de distintas plantas dicotiledóneas, sin embargo, se muestran niveles de bioacumulación de bario en dichas plantas luego de ser sometidas a barita.

El resultado del análisis para la prueba con *Z. mays* por el modelo Probit para germinación y el modelo de inhibición de crecimiento foliar (ICp), muestran valores de 0.044 g BaSO<sub>4</sub>/l de la CE<sub>50</sub> para la prueba de germinación; mientras que valores de 0.0011 g Ba/l para inhibición de crecimiento foliar. También, Miller *et al.* (1980) observaron efectos negativos en el crecimiento en maíz dulce (*Zea mays* var. *saccharata*) expuesto a sulfato de bario por 56 días (0.795 g BaSO<sub>4</sub>/l). Nótese que, los valores de inhibición tanto de germinación (0.044 g BaSO<sub>4</sub>/l) y crecimiento foliar (0.0011 g Ba/l) para esta especie, se hallan en forma de barita y ion bario, respectivamente, atendiendo a la solubilidad de su compuesto. Aunque para el primer caso podría no ser válida la comparación ya que el sistema de prueba para germinación no incluyó la matriz suelo, se consideran las condiciones naturales donde las semillas estarían expuestas en tierra. Teniendo esto en consideración y para poder comparar estos valores con los establecidos estándares nacionales para bario total en suelo (MINAM, 2013), los valores serían 440 mg Ba/kg y 1.1 mg Ba/kg, respectivamente. Se nota que sólo para el caso de germinación el valor de 440 mg Ba/kg de bario total estaría muy cerca al valor máximo establecido para suelos residenciales y parques. Aquí también se asume que todas las formas de bario en el sistema de experimentación representan

los tratamientos que contienen bario en su composición.

El resultado del análisis para la prueba con *Daphnia magna* por el modelo Probit para mortandad, se estima valores letales de 1.28 g BaSO<sub>4</sub>/l a las 48 horas. Tratamientos menores a 2 g BaSO<sub>4</sub>/l no afectaron la supervivencia de *Daphnia magna* expuesta por 48 horas. Diversos estudios con dáfnidos han mostrado resultados del elemento bario a partir de soluciones de cloruro de bario (Biesinger & Christensen, 1972; Anderson & Hume, 1968; Le Blanc, 1980; Khangarot & Ray, 1989), sin embargo, el objetivo de este estudio pretende encontrar los efectos de su forma como barita, el cual es de mayor uso en la industria y en mayor grado a nivel de actividades hidrocarbúricas. Le Blanc (1980) registró valores de CENO (68 mg Ba/l) a las 48 horas en *Daphnia magna*. Mientras que Biesinger & Christensen (1972) reportaron a las 48 horas y a los 21 días, valores de la CL<sub>50</sub> de 14.5 y 13.5 mg Ba/l, respectivamente. Khangarot & Ray (1989) reportaron a las 24 y 48 horas, valores de la CE<sub>50</sub> de 52.8 y 32.0 mg BaSO<sub>4</sub>/l, respectivamente, para dáfnidos expuestos a barita.

El resultado del análisis para la prueba con *E. analoga* por el modelo Probit para mortandad, estiman valores de la CL<sub>50</sub> de 1.049 g BaSO<sub>4</sub>/l a las 96 horas, de 2.05 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 7 días y de 0.75 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 34 días. Este valor refleja que la barita y sus formas solubles no afectan a esta especie, bajo las condiciones de la prueba, considerándola según la normativa nacional (DCG, 1997) para contaminantes en mar una sustancia “no peligrosa”, excepto al último valor que lo sitúa en condición de sustancia “prácticamente atóxica”.

El resultado del análisis para la prueba con *Apothyale* sp. por el modelo Probit para mortandad, estima el valor de la CL<sub>50</sub> de 18.753 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 10 días. Este valor refleja que el sulfato de bario y sus formas solubles no afectan a esta especie, bajo las condiciones de la prueba, considerándola según la normativa nacional (DCG, 1997) para contaminantes en mar una sustancia “no peligrosa”. Vincent *et al.* (1986) reportaron pruebas con bario sobre dos especies de anfípodos (*Gammarus pulex* y *Echinogammarus berilloni*), a las 24, 48, 72 y 96 horas, donde los valores de la CL<sub>50</sub> fueron de 3 980, 395, 255 y 238 mg Ba/l y 336, 258, 162 y 122 mg Ba/l, respectivamente, en agua eucálcica; y valores de la CL<sub>50</sub> en agua oligocálcica fueron 1 260, 533, 337 y 227 mg Ba/l y 308, 197, 151 y 129 mg Ba/l, respectivamente.

El resultado del análisis para la prueba con *C. calligraphus* por el modelo Probit para mortandad, estima el valor de la CL<sub>50</sub> de 7.5 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 10 días. La barita, bajo las condiciones de la prueba, no genera efectos letales de toxicidad sobre *C. calligraphus* a los 10 días para tratamientos menores a 2 g BaSO<sub>4</sub>/l.

El resultado del análisis para la prueba con *T. niger* por el modelo Probit para inhibición de fecundación,

estima el valor de la CE<sub>50</sub> de 6 171.788 g BaSO<sub>4</sub>/l. Este valor refleja que el sulfato de bario, bajo las condiciones de la prueba, no afecta a esta especie en esta etapa de desarrollo, considerándola según la normativa nacional (DCG, 1997) para contaminantes en mar una sustancia “no peligrosa”. Sin embargo, hay que considerar lo expuesto por Carballeira *et al.* (2010), quienes mencionan que algunos contaminantes no afectan la formación de la membrana de fecundidad o la denominada zona pelúcida en erizos, pero se registran efectos negativos en el desarrollo larval y puede producir malformaciones específicas. Por otro lado, Levitan *et al.* (1991) mostraron cómo el éxito de fecundación en otra especie de erizo (*Strongylocentrus franciscanus*) viene dado por la influencia relativa de la concentración de esperma, tiempo de contacto entre esperma y huevo y la edad del esperma. En el presente estudio no se apreciaron diferencias significativas en ninguno de los tratamientos respecto al blanco.

El resultado del análisis para la prueba con *O. regia* por el modelo Probit para mortandad, estimó los valores de la CL<sub>50</sub> de 1 150.4 g BaSO<sub>4</sub>/l a las 24 horas, 520 7491.7 g BaSO<sub>4</sub>/l a las 96 horas, 3 006 427.3 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 11 días y 89 581.5 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 21 días. Estos valores reflejan que la barita no podría afectar a esta especie, bajo las condiciones de la prueba, ni tampoco considerando la solubilidad del compuesto, valor que impediría encontrar al bario en forma soluble, quedando confinado al fondo de un cuerpo de agua de mar. Sin embargo, se desconoce cómo afectaría el flujo de liberación de bario biogénico con participación de bacterias en los fondos marinos y sus efectos en las comunidades bentónicas que incluso podrían acarrearlo a otros niveles tróficos, siguiendo el proceso de biomagnificación. Los valores obtenidos de la presente prueba reflejan que la barita no afecta al menos a esta especie, bajo las condiciones de la prueba, considerándola según la normativa nacional (DCG, 1997) para contaminantes en mar una sustancia “no peligrosa”.

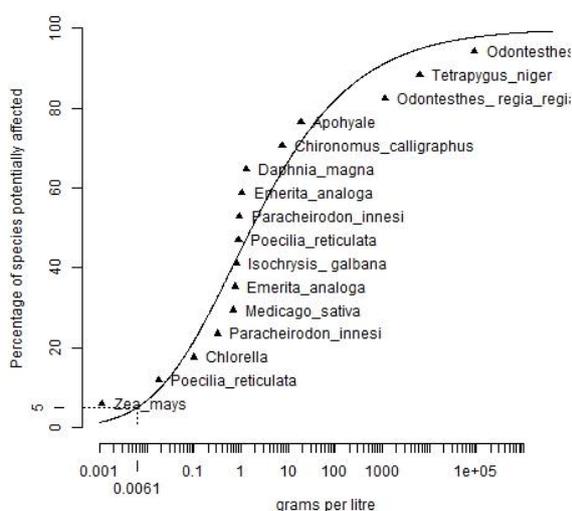
El resultado del análisis para la prueba con *P. reticulata*, por el modelo Probit para mortandad, estimó los valores de la CL<sub>50</sub> de 0.89 g BaSO<sub>4</sub>/l a las 96 horas, y 0.02 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 28 días. Se observa que se encuentra también sólo a la barita, debido a su baja solubilidad muy por debajo de este valor (0.002448 g Ba/l). El nivel de toxicidad que a pesar de ello sigue incrementándose en el tiempo. Se presume que el efecto crónico de las partículas en suspensión podría estar influyendo la reducción de áreas de intercambio gaseoso en las agallas del pez, o ingresando vía digestiva permitiendo la solubilización del bario en el organismo, por los niveles de pH bajo que estaría permitiendo la toxicidad del bario en su fisiología, mecanismos que no han evaluados en este estudio.

El resultado del análisis para la prueba con *P. reticulata* por el modelo Probit para mortandad, en el cual estimó los valores de la CL<sub>50</sub> de 0.92 g BaSO<sub>4</sub>/l a

las 24 y 96 horas, la CL<sub>50</sub> de 0.57 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 6 días, 0.32 g BaSO<sub>4</sub>/l y la CL<sub>50</sub> de 0.12 g BaSO<sub>4</sub>/l a los 14 días. Valores que indican sólo la presencia de la barita y no de bario soluble. Pruebas ecotoxicológicas en otras especies de peces expuestas a bario realizadas por Heitmüller *et al.* (1981) reportaron una CENO en *Cyprinodon variegatus* (Chordata: Cyprinodontidae) de 500 mg Ba/l.

Con los resultados obtenidos en las distintas pruebas ecotoxicológicas, y a fin de unificar los criterios, en la Tabla 1 se resumen los valores mediante la aplicación de las recomendaciones de la USEPA (Planes & Fuchs, 2015) con el empleo de factores de conversión y teniendo en cuenta los estudios a la fecha registrados sobre el efecto de la barita y sus formas solubles sobre los organismos y ecosistemas de potencial riesgo, muy asociados a la actividad hidrocarbúrfica.

Para el cálculo del riesgo, siguiendo el método determinista, la concentración que no causa efecto (CNE) se obtuvo con el valor de la menor toxicidad aguda (CE<sub>50</sub> o CL<sub>50</sub>) de las pruebas ecotoxicológicas llevadas a cabo, por lo cual se seleccionó el valor del tratamiento 1 de 0.0002 g Ba/l, el cual estaría formada por una solución de iones sulfato y bario. Este dato se seleccionó de los bioensayos a los 10 días con *Zea mays* (CE<sub>50</sub> = 0.0011 g Ba/l). En este caso, el valor de la NEC se dividió por el factor de seguridad 10, obteniéndose un valor de 0.00002 g Ba/l, que a fin de emplear unidades de suelo, serán el mismo valor de 0.00002 g de barita por kilogramo de suelo (0.02 mg BaSO<sub>4</sub>/kg), ya que no hubo drenaje en el sistema y además se emplearon unidades de prueba que contenían 1 kg de suelo artificial. Finalmente, para determinar el CR, se empleó el valor máximo (750 mg Ba/kg) del estándar nacional de contenido de bario total de bario en suelo de tipo agrícola (MINAM, 2013), obteniéndose un valor de CR de 37 500, lo que indica que existe riesgo ecológico alto para el bario a partir de la barita.



**Figura 1.** Distribución de sensibilidad de especies de datos de toxicidad para barita para determinar el riesgo ecológico por el método probabilístico.

Teniendo en cuenta el método SSD, se toma en consideración el valor máximo (750 mg Ba/kg) del estándar nacional de contenido de bario total de bario en suelo de tipo agrícola (MINAM, 2013) como CEE y de cociente el valor obtenido de CP<sub>5</sub> de 0.0061 g Ba/l (Figura 1) el que llevado a unidades de suelo sería 6.1 mg Ba/kg. Así obtenemos, el valor de riesgo, dividiendo el CEE con el valor de CP<sub>5</sub>, lo que da un valor de CR de 122.95, lo que indica que existe riesgo ecológico alto para el bario a partir de la barita.

Es decir, teniendo como premisa los posibles valores de la CEE y considerando las CENO para medios terrestres, se establece un nivel de alto riesgo ecológico para los ecosistemas terrestres expuestos a bario a partir del uso de barita.

Igualmente, para el cálculo del riesgo empleando el método determinista, si se asume que los valores de la

**Tabla 1.** Resumen de la Evaluación del Riesgo Ecológico por el método determinista de la barita (BaSO<sub>4</sub>) sobre doce organismos.

Taxa	Medio	Tipo	Periodo	CE <sub>50</sub> /CL <sub>50</sub> /CI <sub>50</sub> (g/l)	CENO (g/l)	Factor de seguridad	CNE	CEE	CR	Riesgo	
<i>Chlorella</i> sp.	Acuático	Continental	96 h	0.1	*	0.02					
<i>I. galbana</i>	Acuático	Marino	96 h	0.8	*	0.2					
<i>M. sativa</i>	Terrestre	Continental	10 d	0.67	*	0.2					
<i>Z. mays</i>	Terrestre	Continental	10 d	0.0011	**	0.0002	10	2E-05	0.75	37 500	Sí
<i>Daphnia magna</i>	Acuático	Continental	48 h	1.284	*	0.2					
<i>E. analoga</i>	Acuático	Marino	96 h	1.049	*	0.2					
			34 d	0.752	*	0.2					
<i>Apohyale</i> sp.	Acuático	Marino	10 d	18.753	*	> 2					
<i>C. calligraphus</i>	Acuático	Continental	10 d	7.502	*	> 2					
<i>T. niger</i>	Acuático	Marino	< 2 h	6 171.8	*	> 2					
			24 h	1 150.4	*	> 2					
<i>O. regia regia</i>	Acuático	Marino	17 d	89 581.445	*	> 2					
			96 h	0.887	*	0.2					
<i>P. reticulata</i>	Acuático	Continental	28 d	0.018	*	0.002					
			24 h	0.917	*	0.2					
<i>P. innesi</i>	Acuático	Continental	10 d	0.32	*	0.2					

CENO de todas las pruebas donde sólo se halla la barita en su forma insoluble, se tiene que el valor alcanzado por la *Chlorella* sp. a las 96 horas con una CE<sub>50</sub> de 0.1 g BaSO<sub>4</sub>/l y una CENO de 0.02 g BaSO<sub>4</sub>/l. Teniendo en consideración el valor de la CEE al valor extremo de su propia solubilidad en un medio acuático a 25 °C de 0.002448 g Ba/l, se obtiene un valor de una CNE de 0.002 g Ba/l, y por lo tanto, un CR de barita de 1.224, lo que indicaría también riesgo ecológico alto para el ecosistema acuático frente a la barita.

Para el método SSD, se consideró el valor extremo de su propia solubilidad en un medio acuático a 25 °C de 0.002448 g Ba/l, y como cociente el valor CP<sub>5</sub> de 0.0061 g Ba/l, valor obtenido del programa Burrlioz, lo que obtiene un valor de CR de 0.4, lo que indica para este caso que no hay riesgo ecológico para el ecosistema acuático frente a la barita. La diferencia con el resultado obtenido por el método determinista puede deberse al número de especies trabajadas para calcular la curva de sensibilidad. Uno de los criterios de este método es el de obtener suficiente información del ecosistema y de pruebas ecotoxicológicas con el mayor número de especies donde se aplica este cálculo, por el que se recomienda que ante esa falta de información es mejor aplicar el método determinista (Nugegoda & Kibria, 2013).

Teniendo en cuenta esto último, se demuestra que tanto para el bario a partir de la barita, como para la barita, propiamente dicha, la Ley General de Aguas y los Estándares de Calidad Ambiental en Suelos permite un claro riesgo ecológico en los ecosistemas relacionados a la eliminación de este compuesto en los ecosistemas naturales terrestres y acuáticos.

El cálculo del CR fue conservativo, ya que puede ser aplicado en investigaciones *in situ*, cambiando las concentraciones ambientales de exposición esperadas por valores reales en zonas de explotación y uso de barita y de sus formas solubles en los distintos ecosistemas acuáticos marinos y epicontinentales así como terrestres, obteniendo valores que muestren un mayor riesgo del uso de la barita en dichos ecosistemas.

A pesar de la aparente estabilidad de la barita en el medio ambiente, especialmente relacionado a las actividades hidrocarburíferas, y según los resultados (atóxico) refrendados por la USEPA (1999) sobre su aparente inocuidad, debe considerarse el transporte o dinámica a la que pudiera estar afectada la barita, que podrían incrementar su toxicidad.

El comportamiento de este compuesto en condiciones anóxicas comunes en los fondos oceánicos (Zona Mínima de Oxígeno - ZMO), especialmente del mar peruano, donde se estaría permitiendo su solubilidad en bario y sulfatos por acción principalmente bacteriana, podrían estar afectando a organismos bentónicos que acumularían cantidades importantes de bario a partir de barita.

Asimismo, en ambientes continentales, las plantas terrestres y otros invertebrados pueden adquirir el bario

a partir de barita, a lo que se sugiere realizar estudios que evalúen posibles daños ocasionados a nivel celular e inclusive estudios de biomagnificación a nivel de otros niveles tróficos superiores.

Rocha *et al.* (2011) mencionan que la toxicidad de las sustancias en los organismos acuáticos podría estar relacionada a las propiedades del suelo (pH, materia orgánica y óxido-reducción) y la reactividad de los elementos tóxicos potenciales en suelos.

Las metodologías de este estudio pueden ser ajustadas con valores de concentraciones de exposición reales tanto de barita como de sus formas solubles, que pueden medirse en campo, en un área específica.

El Perú, posee una tendencia al desarrollo y explotación de la industria hidrocarburífera como lo demuestra la distribución de áreas (lotes) de explotación en la Amazonía, así como en las zonas marino costeras norteñas, ambas con importantes niveles de biodiversidad a nivel mundial, por lo que se recomienda la implementación de medidas protectivas y normativa más estricta para el control y vigilancia de estos ecosistemas frente al empleo de la barita, a fin de proteger sus recursos naturales.

Es pertinente revisar, la Ley General de Aguas y los Estándares de Calidad Ambiental en Suelos y el Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos (EM, 2006) que en su artículo 73, permite que los lodos con base acuosa y las partículas contenidas en ellos, las que incluyen a la barita, puedan ser descargados sin tratamiento por debajo de los 10 metros de la superficie del mar o lago. Se desconoce cómo esas acumulaciones de barita o sus formas solubles puedan estar afectando las comunidades bentónicas.

A través del presente estudio se plantea el empleo de una herramienta ecológica que podrá ser aplicada y ampliada para la implementación de regulaciones de los niveles de barita asociado a las actividades hidrocarburíferas e incluso servir de modelo para su aplicación con otras sustancias que puedan estar ocasionando riesgos ecológicos en otros ecosistemas naturales donde se realizan actividades económicas que puedan afectar los ecosistemas naturales en el Perú.

### Conclusiones.

Mediante la evaluación de riesgo ecológico determinista se demuestra que existe riesgo ecológico alto de la barita y de sus formas solubles empleando la respuesta ecotoxicológica de doce organismos, obteniéndose los valores del CR de 1.224 y 37 500, respectivamente. Mientras que, que no existe riesgo ecológico de la barita, mas sí hay riesgo de sus formas solubles empleando la respuesta ecotoxicológica de doce organismos, obteniéndose los valores del CR de 0.4 y 122.95, respectivamente. Asimismo, la microalga epicontinental *Chlorella* sp. (96 h) registró una CI<sub>50</sub> de 0.1 g BaSO<sub>4</sub>/l y una CENO de 0.02 g BaSO<sub>4</sub>/l de barita, bajo las condiciones de la prueba, que fueron

detectados como los valores más bajos, y que fueron considerados para el cálculo del CR de la barita. Finalmente, la planta terrestre monocotiledónea *Zea mays* registró una CE<sub>50</sub> de 0.0011 g Ba/l y una CENO de 0.0002 g Ba/l que fueron detectados como los valores más bajos de todas las pruebas ecotoxicológicas, bajo las condiciones de la prueba, y que fueron también considerados para el cálculo del CR del bario para ecosistemas terrestres.

#### Literatura citada.

- Alayo M., Iannacone J. & Arrascue A. 2004. Sensibilidad al cromo: Microbiopruebas con las diatomeas marinas *Isochrysis galbana* Parke y *Chaetoceros gracilis* Schütt. *Ecología Aplicada*, 3(1,2), 2004. ISSN 1726-2216. Depósito legal 2002-5474.
- Albert L.A. 1997. Introducción a la Toxicología Ambiental. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. División de Salud y Ambiente. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. México, p. 108.
- Anderson N.R. & Hume DN. 1968. The strontium and barium content of sea water. In Trace organics in water. Washington, DC, American Chemical Society, p. 296 – 307 (Advances in Chemistry Series No. 73).
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 1996. Standard guide for conducting *Daphnia magna* life cycle toxicity tests. E 1193, Draft N° 9, pp 66.
- ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, US). 2016. Reseña Toxicológica del Bario y Compuestos de Bario (versión actualizada) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública. Disponible en [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts24.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts24.html).
- Australian and New Zealand Environment and Conservation Council. 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Volume 1. The Guidelines (Chapters 1 – 7).
- Barlow M.J. & Kingston P.F. 2001. Observations on the Effects of Barite on the Gill Tissues of the Suspension Feeder *Cerastoderma edule* (Linné) and the Deposit Feeder *Macoma balthica* (Linné). *Marine Pollution Bulletin*, Volume 42, Issue 1, January 2001, p. 71 - 76.
- Bernat M., Church T. & Allegre C.J. 1972. Barium and strontium concentrations in Pacific and Mediterranean sea water profiles by direct isotope dilution mass spectrometry. *Earth and planetary science letters*, 16:75 – 80.
- Biesinger K. & Christensen G.M. 1972. Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 29:1691 – 1700.
- Biesinger K., Williams L. & Van der Schalie J. 1987. Procedures for conducting *Daphnia magna* toxicity bioassays. EPA/600/8 - 87/011. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, p. 57.
- Bishop J.K.B. 1988. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter: *Nature*, V 332, p. 341 - 343.
- Bligh P.H. 1960. Metabolism of barium in the rat and man. PhD thesis, London University. Thesis DX203366, British Thesis Service, British Library.
- Bolze C.E., Malone P.G. & Smith M.J. 1974. Microbial mobilization of barite. *Chemical Geology*, 13 (1974) 141 - 143.
- Bradford G.R. 1971. Trace elements in the water resources of California. *Hilgardia*, 41(3):45 – 53.
- Brannon A.C. & Ranga R.K. 1979. Barium, strontium and calcium levels in the exoskeleton, hepatopáncreas and abdominal muscle of the grass shrimp, *Palaemonetes pugio*: Relation to molting and exposure to barite. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*, Volume 63, Issue 2, 1979, p. 261-274.
- Brumsack, J.H. & Gieskes, M.J. 1983. Interstitial Water Trace-Metal Chemistry of Laminated Sediments from the Gulf of California, Mexico. *Marine Chemistry*, 14 (1983) 89 – 106.
- Carballeira C., Martín-Díaz M.L. & DelVals T.A. 2010. Biomonitorización de los efluentes de piscifactorías marinas instaladas en tierra: Bioensayos con embriones de erizo, XII Foro dos recursos mariños e da acuicultura das rías galegas, O Grove.
- Castillo M.G. 2004. Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Instituto Mexicano de Tecnología del agua. México, p. 189.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2007. A Protocol for Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life 2007.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, BR). 1991. Agua-Teste de Toxicidade com *D. similis* Clauss 1876 (Cladocera, Crustacea), Metodo de ensaio, L5.018, agosto, 1991, CETESB.
- Cifuentes A.S., Silva J., Bay-Schmith E. & Larrain A. 1998. Selección de cepas de microalgas para ser utilizadas en bioensayos de toxicidad. *Rev. Gayana Oceanol.* 6: 1 - 9.
- Claval J.P., Lorillot M.L. & Buthiau D. 1987. Absorption intestinale du baryum lors d'explorations radiologiques. *Therapie* 42:239 - 243.
- Comunidad Económica Europea. 1992. Directiva 92/32/CEE del Consejo de 30 de abril de 1992 por la que se modifica por séptima vez la Directiva 67/548/CEE relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de sustancias peligrosas. *Diario Oficial n° L 154 de 05/06/1992 p. 0001 – 0029.* (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31992L0032:ES:HTML>) Revisado 16 de octubre 2013.
- Coscione A.R. & Berton R.S. 2009. Barium extraction potential by mustard sunflower and castor bean. *Scientia Agricola* 66:59 – 63.
- Dallas E.C. & Williams L.P. 2001. Barium: Rationale For A New Oral Reference Dose, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*, 4:4, 395-429, DOI: 10.1080/109374001753146216.
- Day K.E., Ongley E.D., Scroggins R.P. & Eisenhauer R.P. 1988. "Biology in the New Regulatory Framework for Aquatic Protection", *Proceedings for the Alliston Workshop*, National Water Research Institute (Burlington, Ontario) and Environment Canada (Ottawa).
- DCG (Dirección General de Capitanías y Guardacostas – Marina de Guerra del Perú). 1997. Resolución Directoral 127-97/DCG. Dictan disposiciones referidas al

- significado de los contaminantes del mar y los criterios establecidos para su identificación. Diario Oficial El Peruano. Normas legales. Lima, 11 de junio de 1997.
- Dehairs F., Chesselet R. & Jedwab J. 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean: Earth and Planetary Science Letters, V 49, p. 528 - 550.
- DelValls T.A., Forja J.M. & Gómez-Parra A. 1998. An integrative assessment of sediment quality in littoral ecosystems from the Gulf of Cádiz. Environ. Toxicol. Chem., 17(6): 1073 - 1084.
- DelValls T.A. & Conradi, M. 2000. Avances en ecotoxicología marina: Comparación entre tests de laboratorio y estudios in situ para la evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos. Ciencias Marinas (2000), 26 (1): 39 - 64.
- Durum W. 1960. Occurrence of trace elements in water. In Faber H., Bryson L., eds. Proceedings of the Conference on Physiological Aspects of Water Quality, Washington, DC, 8-9 September 1960. Washington, DC, Public Health Service, Division of Water Supply and Pollution Control, Research and Training Grants Branch.
- Dutka B.J. 1989. Short-Term Root Elongation Toxicity Bioassay. Methods for Toxicological Analysis of Waters, Wastewaters and Sediments. National Water Research Institute (NWRI). Environment Canada, Canadá.
- Dymond J. & Collier R. 1996. Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. Deep-Sea Res. II 43 (4-6), 1283 - 1308.
- Dymond J., Suess E. & Lyle M. 1992. Barium in deep sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. Paleoceanography, vol.7, no. 2, p. 163 - 181, April 1992.
- Eden W.R.A. 1997. Evaluación de riesgos. In Introducción a la Toxicología Ambiental. Cap. 22. Consultado 07 oct 2015. Disponible en <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-05a22.pdf>
- Edley M.T. & Law R. 1988. "Evolution of Life Histories and Yields in Experimental Population of *Daphnia magna*", *Biol. J. Limn. Soc.*, 34: 309 - 326.
- Elendt B.P. & Bias W.R. 1990. "Trace Nutrient Deficiency in *Daphnia magna* Cultured in Standard Medium for Toxicity Testing Effects of the Optimization of Culture Conditions on Life History Parameters of *Daphnia magna*", *Wat. Res.* 24 (9): 1157 - 1167.
- EM (Ministerio de Energía y Minas). 2006. Decreto Supremo N° 015-2006-EM. Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos. Diario Oficial El Peruano. Normas legales. Lima, 5 de marzo de 2006.
- European Community. 1991. Council Directive of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market (Directive 91/414/EEC). Consultado 12 nov 2015. Disponible en <https://www.pan-europe.info/old/Campaigns/pesticides/documents/loopholes/Directive%2091-414.pdf>
- European Community. 1992. Method for the determination of ecotoxicity, part C.2: Acute toxicity for *Daphnia* (Directive 92/69/EEC) Off. J. Eur. Comm. N°1 383:172-178.
- Forbes V.E. 1998. Sources and implications of variability in sensitivity to chemicals for ecotoxicological risk assessment. Arch. Toxicol. Suppl. 20: 407 - 418.
- Forget G., Sánchez A., Arkhipchuk V., Beuregard T., Blaise C., Castillo G., Díaz-Baez M.C., Pica Y.G., Ronco A., Srivastava R.C. & Dutka B.J. 2000. Preliminary data of a single-blind, multicountry trial of six bioassays for water toxicity monitoring. Environm. Toxicol. 15:362 - 369.
- French-McCay D.P. 2004. Oil spill impact modeling: development and validation. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 23, No. 10, p. 2441 - 2456, 2004.
- Girling A.E. & Garforth B.M. 1989. "Influence of Variations in Culture Medium on the Survival and Reproduction of *Daphnia magna*", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 42:119 - 125.
- Gonzea E.M. & Paytan A. 2006. Phase associations of barium in marine sediments. Marine Chemistry 100 (2006) 124 - 135.
- Goulden C.E., Comotto R.M., Hendrickson Junior J.A., Horning L.L. & Johnson K.L. 1982. Procedures and Recommendations for the Culture and Use of *Daphnia* in Bioassay Studies, Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fifth Conference, ASTM STP 766, JG. Pearson, RB. Foster & WE. Bishop, eds., American Society for Testing and Materials, p. 139 - 160.
- González-Muñoz, M.T, Martínez-Ruiz F, Morcillo F., Martín-Ramos J.D. & Paytan A. 2012. Precipitation of barite by marine bacteria: A possible mechanism for marine barite formation. Consultado 7 oct. 2015. Disponible en <http://www.geology.gsapubs.org>.
- Heitmuller P.T., Hollister T.A. & Parrish P.R. 1981. Acute toxicity of 54 industrial chemicals to sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*). Bulletin of environmental contamination and toxicology, 27:596 - 604.
- Herkovitz J. 2001. Toxicología y Química Ambiental. Contribuciones para un desarrollo sustentable. 4ta Reunión de SETAC LA, 22 al 25 de octubre de 2001. Buenos Aires, Argentina, p. 307.
- Hill I.A., Mathiessen, P. & Heimbach F. 1993. Guidance document on sediment toxicity tests and bioassays for freshwater and marine environments, p 105.
- Horning W. & Weber C. 1985. Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. EPA/600/4-85/014. Environmental monitoring and support laboratory, Cincinnati, OH, p. 162.
- ISO/6341. 1996. Water Quality - Determination of the inhibition of mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera - Crustacea) (E) 12 pp.
- Khangarot B.S. & Ray P.K. 1989. Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. Ecotoxicology and environmental safety, 18(2):109 - 120.
- Klüttgen B., Dülmer U., Engels M. & Ratte HT. 1994. "A Dam and Artificial Freshwater for the Culture of Zooplankton", *Water Research*, 28 (3): 743 - 746.
- Kopp J. & Kroner R.C. 1970. Trace metals in waters of the United States: A five-year summary of trace metals in rivers and lakes of the United States (1 October 1962 - 30 September 1967). Cincinnati, OH, US Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration, Division of Pollution Surveillance.
- Lamb D.T., Matanitobua V.P., Palanisami T., Megharaj M. & Naidu R. 2013. Bioavailability of Barium to Plants and Invertebrates in Soils Contaminated by Barite. Environmental Science & Technology. 5/7/2013, Vol. 47 Issue 9, p. 4670 - 4676.

- Le Blanc G.A. 1980. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). Bulletin of environmental contamination and toxicology, 24:684 – 691.
- Lee K., Gordon Junior D.C., Cranford P.J., Armsworthy S.L. & Tremblay G.H. 1999. Chronic toxicity and physical disturbance effects of water- and oil-based drilling fluids and some major constituents on adult sea scallops (*Placoepecten magellanicus*). Marine Environmental Research. Sep1999, Vol. 48 Issue 3, p. 225.
- Levitán D.R., Sewell M.A. & Chia F.S. 1991. Kinetics of fertilization in the sea urchin *Strongylocentrotus franciscanus*: Interaction of gamete dilution, age, and contact time. Biol. Bull 181:371 - 378.
- Lewis M.A. & Maki AW. 1981. "Effects of Water Hardness and Diet on Productivity of *Daphnia magna* Strauss, in Laboratory Culture", Hydrobiology, 85: 175 - 179.
- Lira V.F., Santos G.A.P., Deryckeá S., Larrazabal M.E.L., Fonsêca-Genevois V.G. & Moens T. 2011. Effects of barium and cadmium on the population development of the marine nematode *Rhabditis (Pellioiditis) marina*. Marine Environmental Research Volume 72, Issue 4, October 2011, p. 151 – 159.
- Lisk D.J., Bache C.A. & Essick L.A. 1988. Absorption and excretion of selenium and barium in humans from consumption of Brazil nuts. Nutr Rep Int 38:183 - 191.
- Llugany M., Poschenrieder C. & Barcelo J. 2000. Assessment of Barium Toxicity in Bush Beans. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39, 440 – 444 (2000).
- Mauras Y., Allain P. & Roques M.A. 1983. Etude de l'absorption digestive du baryum apres l'administration orale du sulfate de baryum pour exploration radiologique. Therapie 38:107 - 118.
- McBride M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford Univ., Press. New York, NY. USA.
- McCauley P.T. & Washington I.S. 1983. Barium bioavailability as the chloride, sulfate, or carbonate salt in the rat. Drug and chemical toxicology, 6:209 – 217.
- Menzie C.A., Southworth B., Stephenson G. & Feisthauer N. 2008. The Importance of Understanding the Chemical Form of a Metal in the Environment: The Case of Barium Sulfate (Barite), Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 14:5, 974-991, DOI: 10.1080/10807030802387622.
- Miglioranza S.B.K., Aizpún D.M.J.E. & Moreno V.J. 2003. Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a Southeastern region of Argentina. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 22, No. 4, p. 712 – 717, 2003.
- Miller R.E., Brobst D.A. & Beck P.C. 1977. The organic geochemistry of black sedimentary barite: significance and implications of trapped fatty acids. Organic Geochemistry, Volume 1, Issue 1, November 1977, p. 11 - 26.
- Miller R.W., Honarvar S. & Hunsaker B. 1980. Effects of drilling fluids on soils and plants: I. Individual fluid components. J Environ Qual 9 (4):547–52.
- MINAM (Ministerio del Ambiente). 2013. Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo. Diario Oficial El Peruano. Normas legales. Lima, 25 de marzo de 2013.
- MINAM (Ministerio del Ambiente). 2015. Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental para Agua. Diario Oficial El Peruano. Normas legales. Lima, 19 de diciembre de 2015.
- Nugegoda D. & Kibria G. 2013. Water quality guidelines for the protection of aquatic ecosystems. In J.-F. Féraud, C. Blaise (eds.), Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology, DOI 10.1007/978-94-007-5704-2, Springer Science+Business Media Dordrecht 2013.
- OECD (Organization for Economic Co-Operation and Development, CA). 1992. Guideline 203: Fish, Acute Toxicity Test. Consultado 07 oct. 2015. Disponible en <http://www.oecd.org>.
- OECD (Organization for Economic Co-Operation and Development, CA). 1993. *Daphnia* sp. acute immobilization test and reproduction test, Method 202, OECD Guidelines for Testing Chemicals.
- OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment, US). 2009. Soil Toxicity and Bioassessment Test Methods for Ecological Risk Assessment. Toxicity Test Methods for Soil Microorganisms, Terrestrial Plants, Terrestrial Invertebrates and Terrestrial Vertebrates. Integrated Risk Assessment Branch Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, p. 159.
- Oregon Department of Environmental Quality, US. 1998. Guidance for Ecological Risk Assessment: Levels I, II, III, IV.
- OSPARCOM (Oslo and Paris Commission). 1998. OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material, p. 32.
- Paredes E.C. 2016. Tesis para optar el grado de Magister Scientiae en Ciencias Ambientales: Riesgo ecológico del sulfato de bario. Universidad Nacional Agraria La Molina.
- PCM (Presidencia del Consejo de Ministros). 2007. Decreto Supremo N° 033-2007-PCM. Aprueban el Procedimiento para la aprobación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y Límites Máximos Permisibles (LMP) de Contaminación Ambiental. Diario Oficial El Peruano. Normas legales. Lima, 5 de abril de 2007.
- Phillips E.J.P., Landa E.R., Kraemer T. & Zielinski R. 2010. Sulfate-Reducing Bacteria Release Barium and Radium from Naturally Occurring Radioactive Material in Oil-Field Barite, Geomicrobiology Journal, 18:2, 167 - 182, DOI: 10.1080/01490450120549.
- Planes E. & Fuchs J. 2015. Cuáles son los aportes de la Ecotoxicología a las regulaciones ambientales. Ciencia e Investigación, Tomo 65 N°2, 2015.
- RACUA (Red de Acuicultura de las Américas, AR). 2012. Consultado 07 oct 2015. Disponible en [http://www.racua.org/fileadmin/templates/raa/content/publicaciones/Lab\\_extranjeros\\_veg\\_ARG.pdf](http://www.racua.org/fileadmin/templates/raa/content/publicaciones/Lab_extranjeros_veg_ARG.pdf).
- Rendina A. 2002. Distribución geoquímica de metales pesados en sedimentos del río Matanza y principales arroyos afluentes. Tesis de Magister, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- Repetto G., Del Peso A. & Repetto M. 2000. Alternative ecotoxicological methods for the evaluation, control and monitoring for environmental pollutants. Ecotoxicol. Environm. Res. 3: 47 - 51.
- Rocha L., Rodriguez S.M., Lopes I., Soares A.M.V.M., Duarte A.C. & Pererira E. 2011. The water-soluble fraction of potentially toxic elements in contaminated soils: Relationships between ecotoxicity, solubility, and geochemical reactivity.
- Sánchez P.A. 2002. Tesis doctoral: Valoración ecotoxicológica de la Contaminación de origen agrario:

- Incorporación de bioensayos en los protocolos de evaluación del riesgo ambiental. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Biológicas. ISBN: 84-669-1717-9, p. 136.
- Shroeder H.A., Tipton I.H. & Nason A.P. 1972. Trace metals in man: strontium and barium. *Journal of Chronic Disease*, 25:491 - 517.
- Senko M.J., Campbell S.B., Henriksen R.J., Elshahed M.S., Dewers A.T. & Krumholz R.L. 2004. Barite deposition resulting from phototrophic sulfide-oxidizing bacterial activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, N° 4, p. 773 - 780, 2004.
- Silbergeld E.K. 1990. Developing formal risk assessment methods for neurotoxicants: An evaluation of the state of the art. En *Advances in Neurobehavioral Toxicology*, dirigido por BL Johnson, WK Anger, A Durao y C Xintaras. Chelsea, Michigan: Lewis.
- Silva J., Torrejón G., Bay-Schmith E. & Larrain A. 2003. Calibración del bioensayo de toxicidad aguda con *Daphnia pulex* (Crustacea: Cladocera) usando un tóxico de referencia. *Gayana* 67 (1): 87 - 96, 2003.
- Stoewsand G.S., Anderson J.L. & Tutzke M. 1988. Deposition of barium in the skeleton of rats fed Brazil nuts. *Nutrition report international*, 38(2):259 - 262.
- Strachan M.F. & Kingston P.F. 2012. A comparative study on the effects of barite, ilmenite and bentonite on four suspension feeding bivalves. *Marine Pollution Bulletin* 64 (2012) 2029 - 2038.
- Sun W.P., Han Z.B., Hu C.Y. & Pan J.M. 2013. Particulate barium flux and its relationship with export production on the continental shelf of Prydz Bay, east Antarctica. *Marine Chemistry* 157 (2013) 86 - 92.
- Torres M.E., Brumsack H.J., Bohrmann G. & Emeis K.C. 1996. Barite fronts in continental margin sediments; a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts: *Chemical Geology*, v. 127, no. 1-3, p. 125 - 139.
- Tsai F., Buchanan E.B Jr. & Drake L. 1978. The analysis of sediments from the Iowa River. *The science of the total environment*, 9:277 - 285.
- Uchiyama K., Nakajima I. & Hayashi T. 1995. Influence of a barium sulfate preparation (BA147) on lungs of rabbits following single dose intratracheal administration. *Oyo Yakuri* 50:123 - 134. [Japanese; English abstract from TOXLINE database].
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1986. Quality criteria for water. Washington, DC: 17 Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/440/5-86/001.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1993. Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluent and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms. 4th edition. Weber, C.I., Ed., EPA-600/4-90-027.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1994a. Methods for assessing the toxicity of sediment associated contaminants with estuarine and marine amphipods. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-94/ 025.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1994b. Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. Report 600/ 4-91/002. EPA Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. USEPA Niveles Máximos de Contaminantes y Hoja de Datos. Consultado 07 oct 2015. Disponible en <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. Evaluation of dredge material proposed for discharge in waters of the US. Testing manual (The Inland Testing Manual). United States Environmental Protection Agency, EPA-823-F-98- 005.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1999. Environmental Assessment of Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for Synthetic-Based Drilling Fluids and other Non-Aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category. United States Environmental Protection Agency, EPA-821-B-98-019.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2005. Toxicological review of barium and compounds (CAS N° 7440 - 39 - 3). In support of summary information on the integrated risk information system (IRIS). EPA/635/R-05/001. Consultado 07 oct 2015. Disponible en <http://www.epa.gov/iris>.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2012. 850.4100: Seedling Emergence and Seedling Growth. United States Environmental Protection Agency Office of Chemical Safety and Pollution Prevention (7101) EPA 712-C-012 January 2012 Ecological Effects Test Guidelines OCSPP, p. 30.
- Veguería J.S.F., Godoy M.J. & Miekeley N. 2002. Environmental impact in sediments and seawater due discharges of Ba, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, V, Ni and Pb by produced water from Bacia de Campos oil field offshore platforms. *Environmental Forensics* (2002) no. 3, p. 115 - 123.
- Vincent M., Debord J. & Penicaut B. 1986. Action comparée de la toxicité de chlorures métalliques et d'un molluscicide organique de synthèse, la N-trityl-morpholine, sur deux amphipodes dulcaquicoles *Gammarus pulex* et *Echinogammarus berilloni*. *Annales de recherches vétérinaires*, 17(4):441 - 446.
- Washington State Department of Ecology. 2003. Sediment sampling and analysis plan. Appendix. Guidance on the Development of Sediment Sampling and Analysis Plans Meeting the Requirements of the Sediment Management Standards (Chapter 173 - 204 WAC).
- Wong P.T.S & Dixon D.G. 1995. Bioassessment of Water Quality. *Environmental Toxicology and Water Quality: An international Journal*, Vol. 10 (1995) 9 - 17.
- Wytenbach A., Tobler L. & Bajo S. 1991. Correlations between soil pH and metal contents in needles of Norway spruce. *Water Air Soil Poll* 57-58:217 - 226.
- Yamada F., Tsujimoto G. & Long B. 2011. Internal Sediment Density Structures around bars due to beach deformation using X-ray CT. *Journal of Coastal Research*, SI 64 (Proceedings of the 11th International Coastal Symposium), p. 716 - 720. Szczecin, Poland, ISSN 0749-0208.
- Zar J.H. 1996. *Biostatistical analysis*. Prentice-Hall. 3ed. New York, USA. p. 718.

---

<sup>1</sup> Instituto del Mar del Perú, Esquina Gamarra y General Valle s/n Chucuito, Callao, Lima-Perú, [cparedes@imarpe.gob.pe](mailto:cparedes@imarpe.gob.pe).

<sup>2</sup> Universidad Nacional Agraria La Molina, Avenida La Molina s/n, La Molina, Lima-Perú, [mcmiglio@lamolina.edu.pe](mailto:mcmiglio@lamolina.edu.pe).