



Universidad Austral de Chile

Facultad de Ciencias
Escuela de Química y Farmacia

Profesor Patrocinante: Dr. Eduardo Quiroz
Instituto de Química
Facultad de Ciencias

Determinación de elementos traza (Cd, Cu, Ni, Pb, Hg y As) en agua de mar y sedimento de la Bahía de Puerto Montt, año 2002

Tesis de Grado presentada como parte de los
requisitos para optar al Título de Químico
Farmacéutico.

Sandra Lorena Alarcón Vargas

Valdivia Chile 2003

Dedicado a mis Padres, Miriam y Víctor, a Miguel y a mis hermanos, Mabel, Víctor Andrés y María José.

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección de Investigación y Desarrollo (DID), de la Universidad Austral de Chile, proyecto S-200249.

A la Universidad de los Lagos por el apoyo Logístico con el Buque Melipulli.

Al Doctor Eduardo Quiroz, por su apoyo y confianza entregada durante el desarrollo de mi tesis, por confiar en mi capacidad para poder llevar a cabo su proyecto y por su buena disposición.

Al Profesor Bernardo Jara, por su ayuda incondicional, sus enseñanzas y sus consejos.

A la Profesora Benita Quilodrán, por su apoyo entregado en el trabajo de laboratorio y por ser un guía facilitador de un aprendizaje significativo.

A mis padres por su paciencia infinita, por su ayuda incondicional, por estar siempre presentes y entregarme sus apoyo en todo momento.

A Miguel, por estar siempre, por acompañarme en este largo camino el cual he culminado, gracias a tus palabras de animo y apoyo que día a día me brindaste. Infinitas gracias.

A mis hermanos, Mabel, Víctor Andrés y Maria José por ayudarme cuando los necesite.

INDICE

Abreviaturas y símbolos	1
Resumen	3
Summary	4
Introducción	5
Materiales y Métodos	18
Resultados	22
Discusión y Conclusiones	25
Bibliografía	35
Fotos	45
Tablas	48
Gráficos	59
Anexos	70
• Anexo 1: Mapa del lugar de Muestreo.	71
• Anexo 2: Análisis en Horno de Grafito.	72
• Anexo3: Preparación de soluciones.	74
• Anexo 4: Parámetros de análisis en Horno de Grafito.	76
• Anexo 5: Tablas	80
• Anexo 6: Tablas	83

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

APDC	Amonio pirrolidona ditiocarbaminato
As	Arsénico
Ba	Bario
Cd	Cadmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DDDC	Dietilamonio-N,N-dietilditiocarbaminato
DE	Desviación estándar
Fe	Fierro
Hg	Mercurio
Kg	Kilogramos
L	Litro
mg	Miligramos
Ni	Níquel
ng	Nanogramos
Pb	Plomo
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
μ L	Microlitros
Sr	Estroncio
V	Vanadio

USA

Estados Unidos

Zn

Zinc

RESUMEN

La calidad del agua en las zonas costeras y cercanas al litoral, constituye un motivo creciente de inquietud, debido a que la contaminación es el mayor problema que afecta a estas zonas.

Se determinó la concentración estacional de metales pesados: Cu, Cd, Ni, Pb, As y Hg en agua de mar y sedimento de la Bahía de Puerto Montt, correspondiendo a Otoño (primer muestreo), Invierno (segundo muestreo) y Primavera (tercer muestreo).

En el análisis de las muestras se utilizó Espectrometría de Absorción Atómica, en Horno de Grafito (Análisis electrotérmico) en muestras de Agua de mar, Llama en muestras de sedimento y Generador de Hidruros para As y “Cool Vapor” en el caso de Hg, en muestras de agua de mar y sedimento.

En agua de mar se encontraron concentraciones promedio de: Cu de 1,80 ($\mu\text{g/L}$), Cd de 0,03 ($\mu\text{g/L}$), Ni de 0,8 ($\mu\text{g/L}$), Pb de 0,59 ($\mu\text{g/L}$), As de 0,7 ($\mu\text{g/L}$) y para Hg de 0,24 ($\mu\text{g/L}$).

En las muestras de sedimento se encontraron concentraciones promedio de: Cu de 29,6 (mg/Kg), Cd de 0,06 (mg/Kg), Ni de 13,19 (mg/Kg), Pb de 2,07 (mg/Kg), As de 2,59 (mg/Kg) y Hg de 0,02 (mg/Kg).

Con este estudio se puede inferir que hay un efecto de las actividades producidas por el hombre, en las zonas cercanas a la Bahía de Puerto Montt, debido a las descargas de sus desechos directamente al mar, como las empresas salmoneras, astilleros, los emisarios del alcantarillado, etc. Además de la contaminación que produce el hombre con los vehículos motorizados, humo de las chimeneas, etc. Ya que, esto se demuestra con la elevada concentración de los metales especialmente en el punto de muestreo de Puerto Montt.

SUMMARY

The water quality in coastal zones or near to the coast, constitutes an increasing risk zone due to the human activities especially the pollution that concern this zones.

Seasonal sampling was used for determination of the heavy metals Copper (Cu), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Lead (Pb), Arsenic (As) and Mercury (Hg) in Sea Water and sediments of Puerto Montt Bay. Autumn 2002 for first sampling, Winter 2002 for second sampling and Spring 2002 for third sampling.

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) (Electro-thermal Analysis) was used for heavy metal analysis in water samples and Flame Atomic Absorption Spectrometry F-AAS for heavy metal analysis in sediments samples. As and Hg were determined by Hydride generation and Cool vapor, respectively.

The average concentrations in Sea water were. Cu 1.80 ($\mu\text{g/L}$); Cd 0,03 ($\mu\text{g/L}$); Ni 0.8 ($\mu\text{g/L}$); Pb 0.59 ($\mu\text{g/L}$); As 0.7 ($\mu\text{g/L}$) and Hg 0.24 ($\mu\text{g/L}$).

The average concentrations in sediments were: Cu 29,6 (mg/Kg); Cd 0,06 (mg/Kg); Ni 13.2 (mg/Kg); Pb 3.07 (mg/Kg); As 2.59 (mg/Kg) and Hg 0.02 (mg/Kg).

This study conclude that the human activities have a negative impact in the coastal zones near to the Puerto Montt Bay due to the liquid industrial residues to the Sea without treatment, such as Fishing and Shipping Factories, and domestic waste water, etc. Besides the other human pollution such as vehicles emissions, wood combustion, etc. Since that explain the high concentration of metals specially in the city of Puerto Montt.

INTRODUCCION

La contaminación del mar se entiende como la introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o energía a este ambiente (incluidos los estuarios) la que puede causar efectos perjudiciales tales como daños a los recursos vivos, peligros para la salud humana, obstáculos para las actividades marinas, incluida la pesca, el deterioro de la calidad del agua de mar y la reducción de los atractivos naturales (FAO/SIDA, 1983).

Existe contaminación del agua cuando se incorporan a su masa algunas sustancias, formas de energía o elementos ajenos a su composición natural, de forma que se restringen sus posibilidades de uso. Estos agentes contaminantes pueden proceder del propio medio natural, de la actividad metabólica humana, la industria, agricultura, ganadería, etc. La importancia de la presencia de los agentes contaminantes es tal que a través del agua se mide fundamentalmente el estado de equilibrio o desequilibrio existente en un medio como consecuencia de las actividades humanas (Chiang, 1988). Uno de los procesos de contaminación marina de mayor preocupación es la de carácter químico derivado del proceso de desarrollo, vía de industrialización o urbanización, debido a que se vierten a los cuerpos de agua desechos industriales cuya fabricación, procesado, distribución, uso y liberación representan un riesgo inaceptable para la salud humana y el medio ambiente. Estos contaminantes antropogénicos son productos químicos que penetran en el medio ambiente y persisten en él, durante largos períodos de tiempo (Chiang, 1988).

La contaminación química es provocada por la adición de sustancias de la más diversa composición, que en su conjunto alteran las propiedades que debe tener el agua para los distintos usos a que es destinada (López, 1994).

En una misma área pueden coexistir zonas de contaminación directa, con valores altos; zonas de

contaminación indirecta (corresponden a gradientes de concentración); y zonas no contaminadas, con valores de concentración bajos(Ahumada, 1995).

La calidad del agua en las zonas costeras y cercanas al litoral constituye un motivo creciente de inquietud, debido a que la contaminación es el mayor problema que afecta a estas zonas(Quilodrán, 2002).

La mayoría de las actividades desarrolladas actualmente en Bahías producen alteraciones y modificaciones del ambiente, pudiendo en su conjunto producir daños considerables en esta área (Ahumada, 1995).

En el mar penetran miles de sustancias a consecuencia de la utilización de materiales y de la producción de energía por la sociedad humana. Estas sustancias pueden provenir de forma natural o antropogénica, ya existentes en las aguas naturales, provenientes de la erosión y lixiviación de las rocas madres, deposito atmosférico, actividad volcánica que libera vapores y ceniza, o en forma directa o indirectamente materia o energía, como uso de combustibles fósiles, la minería y metalurgia, descargas industriales y urbanas, utilización de pesticidas, herbicidas, desechos de minería, aceite y productos del petróleo, solventes industriales, insecticidas, contenedores de gas, basura doméstica, desperdicios nucleares, aguas cloacales y otros materiales orgánicos, desechos de automóviles, aguas industriales, etc. Los cuales son transportados por los ríos y la atmósfera, pero sus concentraciones son alteradas por las actividades humanas, produciendo que las concentraciones sean superiores a las naturales. Ambos pueden producir daño a los recursos vivos, ser peligrosos para la salud humana, y obstaculizar las actividades marítimas causando deterioro de la calidad de las aguas y reducción de los atractivos naturales. Es decir, podemos hablar de contaminación cuando la carga de desechos vertidos al medio ambiente acuático supera la cantidad que este es capaz de reducir o depurar(Ramírez *et al*, 1994; Barnes *et al*, 1988;

FAO/SIDA, 1983; Chiang, 1988). Suele considerarse que las sustancias que participan en los procesos naturales de desgaste tienen concentraciones invariantes en el tiempo en las aguas oceánicas. Estos contaminantes tienen la capacidad de ser absorbidos por los sedimentos arcillosos, quedando en ellos los registros de cambios temporales de sus aportes (Horne, 1969; Ahumada, 1995; Ahumada *et al*, 1999; Chiang, 1988).

Entre los contaminantes más peligrosos están los metales pesados, que son introducidos en el medio ambiente marino por desechos y productos químicos. Estos metales pesados, están usualmente presentes en concentraciones muy bajas, del orden de un ppb, incluyendo elementos como Hg, Cd, Ni y Pb. En ciertas situaciones plantas y animales marinos se han encontrado altas concentraciones de estos metales que pueden producir problemas de salud y hasta envenenamiento (Horne, 1969).

El impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente, va aumentando globalmente, de manera unidireccional. Esto está relacionado con el crecimiento exponencial de la población mundial, que de manera inconsciente o deliberada esta modificando los sistemas naturales, incorporando contaminantes a la atmósfera, agua y suelo que se van acumulando en ellos hasta alcanzar concentraciones que limitan su uso y explotación (White y Rainbow, 1987).

Las actividades humanas, aunque pensadas para ser benéficas, frecuentemente afectan el ambiente físico de una manera adversa llevando a la producción y liberación de contaminantes, como los metales pesados que son peligrosos debido a su alta toxicidad y largo tiempo de residencia en sedimentos, flora y fauna, sin embargo, algunos de estos metales son esenciales para algunos organismos, tales como el aluminio, arsénico, cromo, cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, selenio, estaño, vanadio y zinc; y entre los no esenciales están el cadmio, oro, plomo, mercurio y plata. La fuente antropogénica de estos elementos proviene de

tuberías, baterías, cables, pigmentos (pinturas), gasolina, soldaduras y productos de acero. Muchos de estos contaminantes no son biodegradables y por lo tanto su permanencia en el ambiente plantea una amenaza a largo plazo para la salud pública y la vida silvestre. Los cambios biológicos debido a la contaminación, ocurren en todos los niveles de organización, desde molecular hasta nivel de comunidad (Paredes, 1988).

Los subproductos originados por las actividades humanas son la principal fuente de contaminación de las aguas, tanto continentales como marinas. Como se ha dicho, el agua es el vehículo de transporte de gran parte de los productos de desecho, que se vierten a los cauces directamente o después de un proceso de depuración. Entre las causas inmediatas de contaminación de las aguas por este tipo de actividades pueden señalarse las siguientes: vertidos de aguas residuales urbanas, vertederos, productos agrarios, fugas en conducción y depósitos (López, 1994).

Todos los metales pesados, ya sean biológicamente esenciales o no, son potencialmente tóxicos para los organismos a un umbral de biodisponibilidad. Entre los más tóxicos están el mercurio, cadmio, plata, níquel y plomo, son llamados metales traza cuando se presentan a bajas concentraciones en organismos, aunque dicho término puede simplemente implicar la presencia de un requerimiento esencial de un determinado metal en un organismo. Estos se encuentran naturalmente en el agua de mar en concentraciones traza (Paredes, 1998; Harrison *et al.*, 1980; Quilodrán, 2002).

La presencia en el agua de trazas de metales pesados, se debe a los residuos de la actividad industrial, además de las causas naturales. Elementos como el As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Hg, Cr o Zn, entre otros, son potencialmente peligrosos para la salud humana, por lo que se encuentran sometidos a control. La concentración se mide en $\mu\text{g/L}$ o ppb, situándose los valores máximos

recomendados por la CEE en umbrales muy bajos, 50 para el As y el Cr, 1 para Cd, 0.5 para el Hg, 1000 para el Cu y Fe, etc.(López, 1994).

De acuerdo a Ahumada (2002), en el norte chileno el enriquecimiento de metales pesados ha resultado preferentemente por la acción antropogénica, especialmente en lo relativo a la industria minera. Además señala la existencia de cambios geomorfológicos, como también los grandes efectos producidos en las comunidades marinas afectadas por desechos de la minería del Cu.

Los metales traza se encuentran en concentraciones naturales de 1 ppm o menos. Muchos de estos tienen una distribución en la columna vertical de agua, que es similar y esta correlacionada con los nutrientes de plantas (Horne, 1969).

Entre los procesos más comunes de depositación de metales pesados se encuentra la floculación de metales absorbidos a la superficie de las arcillas. Oros factores que favorecen la afiliación entre iones metálicos y las partículas de sedimento son: el aumento paulatino de la salinidad producto de la mezcla de aguas, la formación de óxidos, el pH (condiciones básicas en el agua y el fondo) y un alto contenido de materia orgánica como material biogénico y detrítico (Valette-Silver 1993).

En consideración de las interacciones de los metales traza con la biota acuática, tres niveles son identificados: a) interacciones del metal en el medio ambiente externo (principalmente química y físicamente), b) interacciones del metal con las estructuras biológicas de separación de organismos del medio ambiente (membranas, mucosas y células) y c) la participación del metal con el organismo y los efectos biológicos (Quilodrán, 2002).

El análisis del contenido de metales pesados en el agua para determinar el estado del ecosistema tiene algunas desventajas. Estos pueden estar en muy baja concentración en el agua, presentan gran variabilidad espacial y temporal, y muchas veces, su presencia no esta relacionada con la

disponibilidad para los organismos (Paredes, 1998).

Una manera de determinar el aumento de las concentraciones de los metales pesados por generación del hombre es compararlo con las concentraciones del océano abierto. Esta comparación sugiere que el aumento de las concentraciones de metales traídos introducidos por el hombre tiene pequeñas consecuencias: Pero existen otros casos, causados por una excesiva concentración de uno o más de estos metales pesados. Es el caso de la ribera de Quinteros en donde los bancos de moluscos desaparecieron después de comenzar las descargas de desechos con Cu al mar (Horne, 1969).

Los sedimentos marinos son una matriz ambiental, que con el tiempo integra los cambios geoquímicos que ocurren en la columna de agua, siendo el desagüero de las sustancias y elementos producidos en forma natural o por la actividad antropogénica. De esta manera la composición química de los sedimentos está influenciada por los procesos y equilibrios que ocurren en la columna de agua. Los procesos naturales de sedimentación y estratificación de sedimentos, permiten conocer la historia de las fluctuaciones de la concentración de metales en los ambientes sedimentarios, por lo tanto, en estos la tasa de acumulación de sedimentos es alta y la tasa de retención de numerosos elementos químicos es también incrementada por los cambios físico-químicos que se producen. Las partículas que se encuentran suspendidas, interactúan químicamente con los elementos disueltos en el agua, al sedimentar se disponen secuencialmente sobre el fondo, de esta manera la composición química de los sedimentos y los cambios de concentración por estrato, que han ocurrido en el tiempo, es posible conocer la historia de las fluctuaciones de concentración de metales en estos ambientes. Por lo tanto numerosos estudios han demostrado que el aporte de metales, se ve reflejado en la concentración de metales en el sedimento fino (Ahumada *et al.*, 2002; Paredes, 1998; Ahumada, 1994).

Dada la relación entre los metales traza y los sedimentos, estos últimos pueden usarse como registro de la evolución histórica de la contaminación de un sistema dado, ya que los sedimentos reflejan las condiciones químicas de las masas de agua sobre ellos (Ryan & Windom, 1988; Valette-Silver, 1993).

Para evaluar el impacto biogeoquímico de los metales traza en el medio ambiente, se puede llevar a cabo realizando estudios a los componentes físicos o formas químicas o especies de los elementos presentes en agua de mar y sedimento. (Turner *et al*, 1998).

Peces, agua y sedimento, pueden llegar a ser contaminados con metales pesados tales como Hg, Cd, Pb y Cu. Algunos de estos metales son tóxicos para todo sistema, y pueden causar serios daños a la salud del hombre dependiendo de sus niveles de contaminación. La tendencia de algunos metales tales como Cd, para concentrarse en sedimentos, puede resultar en una persistencia de los contaminantes en el medio acuático. La distribución de los metales pesados entre los sedimentos mayores del ecosistema acuático puede ser afectado por el área donde se encuentren. Por ejemplo, el área Mediterránea esta sujeta a descargas pesadas de contaminantes de numerosos procesos industriales, particularmente en España e Italia, donde estos tienen altas concentraciones en las fábricas. Entre estas industrias, están curtimientos de cuero, transformación metálica, refinerías de aceite y terminales de petróleo e industrias químicas orgánicas e inorgánicas que pueden producir la presencia de metales en esta área (Eisler, 2000).

Las características climáticas zonales y la circulación dominante producen modificaciones en las condiciones hidrográficas de las aguas que entran en el sistema, por ejemplo: Pacífico, Atlántico y Antártico. La circulación, profundidad e hidrografía de las cuencas modifican las condiciones químicas de las aguas costeras, generando condiciones locales en las cuencas interiores. Los cuerpos de agua con estructuras químicas propias, tiempos de residencia diferente y las tasa de

sedimentación propias, influyen en la geoquímica y distribución de los sedimentos (Ahumada, 2002).

El estudio de los efectos humanos sobre los ecosistemas marinos se complica por la dificultad de observar los sistemas biológicos a través del tiempo. Las series de tiempo en ecosistemas marinos son escasas por lo cual es difícil determinar si las variaciones que se observan son parte del ciclo natural o resultado de la influencia humana. Además, es difícil identificar la fuente específica de los contaminantes (Fuentes, 2000).

Sin embargo, una de las dificultades en la interpretación de este tipo de estudios reside en que el total de metales traza presente en los sedimentos contemporáneos está compuesto por una parte natural o fondo y otra antropogénica. La primera proviene, entre otras fuentes, de la meteorización de rocas, la actividad geotermal y la descomposición biológica; mientras que la segunda está relacionada al uso de metales y compuestos metálicos incluidos en aguas servidas, en la lixiviación desde vertederos de basura, procesos industriales, uso de combustibles, disipación de productos intermedios o finales en la elaboración de catalizadores, aditivos, pesticidas, fármacos, entre otras actividades (Bruland *et al.*, 1993; Krungalz, 1993; Valette-Silver, 1993; Salamanca & Caamaño, 1994).

Resulta difícil establecer la concentración de metales que podría considerarse normal o establecer que concentración de elementos traza está dentro de los requerimientos de los organismos. Se ha considerado que la costa Chilena presentaría naturalmente concentraciones relativamente más altas de algunos metales (Paredes, 1998).

El **Plomo (Pb)** y sus compuestos han sido conocidos por el hombre por más de 7000 años, y lo peligroso del Pb ha sido reconocido hace menos de 2500 años; siendo uno de los metales más tóxicos y estudiados por la Química ambiental y todas las evidencias indican que no es un

elemento esencial o beneficiosos para los organismos vivos y todos los efectos medidos son adversos, incluyendo aquellos de sobrevivencia, crecimiento y de metabolismos. Este es mutagénico y teratogénico cuando se absorbe en grandes cantidades y podría llegar a ser carcinogénico (Seki, 2002; Quilodrán, 2002; Eisler, 2000). Los compuestos orgánicos de Pb son generalmente de origen antropogénico y son concentrados frecuentemente en el medio acuático como contaminantes. Sin embargo, algunos complejos orgánicos se forman naturalmente, y sus velocidades de formación pueden ser afectadas por plomo contenido en artefactos creados por el hombre. La concentración de Pb ha aumentado, debido a su uso en antidetonantes en gasolinas para vehículos, los cuales producen plomo como producto de su combustión. Además, está en altas concentraciones en ecosistemas cercanos a minas de Pb, fundiciones y actividades de refinería; plantas de almacenaje de baterías de Pb recicladas; áreas urbanas e industrializadas; aguas cloacales y áreas de eliminación y zonas dragadas. (Horne, 1969; Frew *et al.*, 1995).

El Pb industrial que llega al medio marino es estimado en 10 veces más que el introducido por procesos naturales, de lluvia, aguas cloacales y aerosoles, son los principales orígenes (Frew *et al.*, 1995).

El **Cobre (Cu)** es un elemento esencial que es eficientemente regulado a bajas concentraciones, pero es rápidamente tóxico para organismos acuáticos, cuando aumenta la concentración en el ambiente. Es abundante en el medio ambiente y esencial para el crecimiento normal y metabolismo de todos los organismos vivos. Las descargas de Cu en la biosfera global son debidas principalmente a actividades humanas, especialmente minería, producción y refinería de Cu, y el tratamiento y reciclado de desechos industriales y desperdicios. Algunos compuestos de Cu, especialmente sulfato de Cu, también contribuyen al aumento de este elemento en el medio ambiente debido a que es usado intensamente en áreas geográficas determinadas para el control

de especies de mosquitos de plantas acuáticas e invertebrados, enfermedades de plantas terrestres y eoparasitos de peces y animales de consumo humano (Plasshe, 1997; Quilodrán, 2002; Eisler, 2002).

La concentración de Cu se encuentra generalmente en el rango de 0,1-2,0 $\mu\text{g/L}$ (promedio de 0,5) en lagos de Suiza, y en grandes Lagos mostraron concentraciones de 0,5-2,5 $\mu\text{g/L}$, altas concentraciones en riberas de los lagos (Borg, 1997).

En catastros sobre estudios de contaminantes marinos causados por la actividad minera de Chile, se detecta un claro predominio de los productos provenientes de los procesos y afluentes de la minería del Cu. La extracción de esta gran riqueza minera produce modificaciones en el ecosistema por la remoción de materiales, uso de aguas superficiales o subterráneas y descargas de desechos sólidos y líquidos. Estos desechos por lo general, son vertidos a aguas superficiales o al mar donde producen diversos efectos en el medio receptor, en la flora y la fauna (Rodríguez *et al.*, 1995).

Los compuestos de Cu son altamente usados como plaguicidas en el control de algas y macrófitos. También son usados en agricultura, en productos veterinarios y médicos, en la industria de alimentos y como preservantes de maderas y otros materiales (Eisler, 2000).

La contaminación por **Cadmio (Cd)** en el medio ambiente es especialmente severa en las vecindades de chimeneas y áreas urbanas industrializadas. No hay evidencia que el cadmio sea un elemento biológicamente esencial; por el contrario, el cadmio es conocido por tener propiedades carcinogénicas y teratogénicas y probablemente mutagénicas y se ha asociado a varios efectos de deterioro en peces y vida silvestre. En concentraciones altas, este es tóxico para todas las formas de vida, incluyendo microorganismos, plantas, animales y el hombre (Quilodrán, 2002; Eisler, 2000).

El cadmio es un elemento no necesario para el normal desarrollo de los organismos, su emisión global hacia el medio ambiente corresponde a un 90% a fuentes antropogénicas, está ligado a la producción del Zn y a desechos de la producción de plásticos, pinturas, aleaciones de diversos metales y a otras operaciones de tipo industrial, galvanización, en producción de pigmentos y en la manufactura de estabilizadores plásticos y baterías, además de polvo y humos de refinerías, los productos de incinerización de materiales relacionados con Cd y combustión de fósiles, fertilizantes y desechos municipales y descarga de sedimentos (Eisler, 2000).

Estas emisiones conducen a una amplia distribución del metal, produciendo una carga creciente en suelos, ríos y mares.(Rodríguez *et al.* , 1995).

El **Níquel (Ni)**se encuentra en el aire, suelo, agua, alimentos y utensilios domésticos, es un micro nutriente esencial para mantener la salud en ciertas especies de plantas y animales. La ingesta o inhalación de níquel es común, al igual que la exposición dérmica. La contaminación por Ni a partir de actividades antropogénicas ocurre localmente por emisiones de minas, procesos y operaciones de refinería, quema de combustibles fósiles, niquelado de metales y manufactura de aleaciones (Quilodrán, 2002).

Algunas formas de Ni son carcinogénicas para humanos y animales, pero solo cuando la exposición es por la vía respiratoria (Eisler, 2000).

El **Arsénico (As)** es un elemento que se encuentra comúnmente en aire, agua, suelo y es usado extensamente en medicina, agricultura e industrias. En aguas naturales este, es considerado importante mantenerlo en concentraciones bajas porque puede producir un significativo daño a la salud. Es un elemento teratogénico y carcinogénico que atraviesa la barrera placentaria y produce muerte fetal y malformaciones en varias especies de mamíferos. La mayor parte del As producido domésticamente proviene de la manufactura de productos agrícolas tales como insecticidas,

herbicidas, funguicidas, algicidas, agentes preservantes y estimulantes del crecimiento de plantas y animales. Y de otros orígenes antropogénicos, tales como emisiones atmosféricas de refinerías, plantas de poder y spray atmosféricos que contienen As; de aguas contaminadas provenientes de minas, aguas cloacales, y mineralización natural de aguas. Su biodisponibilidad y propiedades tóxicas son modificadas significativamente por numerosos factores biológicos y abióticos, incluyendo la forma física y química del arsénico controlado, la ruta de administración, la dosis, y la especie de animal. El mecanismo de toxicidad del Arsénico difiere grandemente entre las diversas especies, sin embargo todas causan signos similares de envenenamiento (Eisler, 2000).

El **Mercurio (Hg)** es usado en productos farmacéuticos, en fungicidas, en la industria de papel y en la producción de plásticos. El Hg se encuentra en sedimentos, particularmente en sedimentos acuáticos, donde el tiempo de retención puede ser estimado en 2000 años y donde puede producir la contaminación de organismos acuáticos (Eisler, 2000).

Para comprender la distribución y la abundancia actuales de contaminantes en el océano y predecir la distribución y la abundancia futura es necesario conocer las vías de los depósitos y las reacciones de la sustancia que se trate. Para cada contaminante hay muchos comportamientos e interacciones posibles con los compuestos vivos e inertes del medio marino. La evacuación de desechos domésticos e industriales se ha convertido en un problema ambiental que debe ser estudiado para ofrecer alternativas de mejorar las condiciones ambientales de la Bahía. La heterogeneidad de los contaminantes y su posible sinergismo determinan que debe hacerse una evaluación exhaustiva con el propósito de establecer estándares de control y protección ambiental y de esta forma lograr la mitigación de la contaminación del área (Horne, 1969; Ahumada, 1995).

Estos antecedentes llevan a plantear la siguiente hipótesis: “ Si las actividades humanas generan residuos líquidos industriales y domésticos que son descargados en la costa, generando niveles de

contaminación sobre el recurso agua; al analizar este recurso se debiera encontrar grados de contaminación al realizar un muestreo de metales traza en agua y sedimento comparados con niveles naturales y geoquímicas locales”.

Los objetivos generales de este trabajo son:

- Determinar la concentración de metales traza en las muestras de agua y sedimento en la Bahía de Puerto Montt.
- Determinar si los niveles encontrados pueden afectar toxicológicamente a la población humana residente de la zona.

Y dentro de los objetivos específicos están:

- Determinar los puntos de muestreo en la Bahía de Puerto Montt, de acuerdo a las zonas de mayor impacto por asentamiento humano y actividades industriales.
- Tomar muestras estacionalmente a tres profundidades, en los puntos determinados, en el objetivo 1.
- Tomar muestras de sedimento superficiales en los puntos determinados.
- Establecer la tendencia espacial de abundancia y biodisponibilidad de las metales traza propuestas en este estudio.
- Analizar y comparar los resultados del muestreo de las aguas y sedimento de la zona costera y puntos de control con niveles naturales y geoquímicas.

MATERIALES Y METODOS

AREA DE ESTUDIO

El área de estudio corresponde a la zona del Seno de Reloncavi, ubicado en la décima región, frente a la ciudad de Puerto Montt.

Los puntos de muestreo (Figura 1), corresponden a Metri (41°35'S y 72°43'O), Referencia (41°42'S y 72°52'O), Huito (41°43'S y 73°09'O), Ilque (41°36'S y 73°04'O), Huelmo (41°37'S y 73°06'O), Chiquihue (41°31'S y 73°02'O) y Puerto Montt (41°28'S y 72°57'O), que concentra un centro urbano importante y de gran actividad industrial y comercial.

MUESTREO

Los muestreos se llevaron a cabo en el Seno de Reloncavi, en la Bahía de Puerto Montt, en los 7 puntos mencionados anteriormente, recolectando muestras de agua de mar y sedimento superficial. Las fechas de recolección fueron de acuerdo a la estación del año, 11 y 12 de Abril del 2002 (Otoño), 13 y 14 de Agosto del 2002 (Invierno) y 23 y 24 de Noviembre del 2002 (Primavera).

Las muestras de agua superficial fueron tomadas con una botella de Cuarzo con armazón de Teflón, con una vara inerte y las muestras de profundidad media y fondo, con botella Niskin. Se tomaron dos replicas de cada muestra. Ambos tipos de muestras son filtradas en el lugar con filtro de 0.45 µm en un equipo de filtración de Teflón y luego son guardadas en botellas plásticas acidificadas con HNO₃ suprapur.

Para recolectar las muestras de sedimento superficial se utilizó una draga de aluminio con huinche oceanográfico de 500 m. , se tomaron dos replicas en cada lugar y fueron guardados en bolsas plásticas, para luego ser transportadas al laboratorio y ser analizadas.

METODOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR

Las muestras de agua de mar son analizadas usando la técnica de Sperling y Barh (1989) la cual fue modificada en el Laboratorio de Elementos Traza y nutrientes del Instituto de Química.

Esta técnica consiste en tomar una alícuota de 50 ml de agua de mar en duplicado extrayéndole los iones metálicos del tipo M(II) a pH controlado, con 2 ml de una solución extractante consistente en una mezcla de agentes quelantes APDC – DDDC en n-hexano, una vez separada la fase orgánica conteniendo los iones metálicos acomplejados, se liberan con ácido nítrico concentrado suprapur a 1 ml de solución acuosa. Finalmente, se hace la identificación y cuantificación por análisis electrotermico de los elementos traza (Cu, Ni, Cd y Pb).

El análisis de estas muestras se realiza ocupando el método de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS). Se emplearon dos diferentes técnicas: Horno de Grafito para los metales Cd, Ni, Cu y Pb, acoplado un generador de Hidruros para determinar As y “Cool Vapor AAS” para Hg. Para leer As y Hg, no se realizó ningún tratamiento a las muestras de agua ya que estos métodos son lo suficientemente buenos para detectar directamente la cantidad de metales pesados presentes.

El Horno de Grafito utilizado (análisis electrotermico) es Perkin Elmer modelo HGA-600 con autosampler AS-60. La curva de calibración fue hecha por el propio instrumento en base a diluciones sucesivas de los estándares Ni/Cu 30ppb-15ppb y Cd/Pb 5ppb-15ppb, como se describe en el anexo 1 donde además se detallan los parámetros utilizados en el Horno de Grafito.

METODOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE SEDIMENTO

De las muestras de Sedimento se separo la fracción fina (<63 μm) con una malla Nylon y luego se puso en la estufa a 60° C, hasta evaporación total del agua. Posteriormente, se pesan 2 gr. de la muestra en duplicado y se pone en digestión ácida, después de agregar 10 ml de mezcla Nitro sulfúrica (4 partes de HNO_3 y 1 parte de HSO_4) con el fin de digerir la materia orgánica y liberar los metales en el sedimento. El sistema se mantuvo sobre una placa térmica a unos 100^a C, por unas dos horas hasta que desaparecen los humos café del ácido; después se agregaron 10 ml de perhidrol 1:1(H_2O_2) para completar la digestión de la materia orgánica, se deja enfriar y luego se lleva a un volumen de 10 mL. La solución obtenida fue leída en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Unicam M-5 a la Llama para los metales de Cu, Cd, Ni y Pb, equipo Perkin-Elmer 3110 acoplado generador de hidruros MHS-10 para lectura de As y “Cool Vapor” para Hg. Los equipos fueron previamente calibrados para cada elemento y concentración.

ANÁLISIS DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR Y SEDIMENTO CON GENERADOR DE HIDRUROS PARA LA DETERMINACIÓN DE As.

En cada vaso de reacción se colocan 10 mL de HCl 1.5%, se le agregan 100 μ L de yoduro de Potasio al 20% V/V, mas 100 μ L de la muestra, se instala en el equipo, el Borhidruro se inyecta durante 9 segundos y el equipo lee la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de ($\lambda = 193,7\text{nm}$). Se lee un blanco y luego un vaso con el estándar.

ANÁLISIS DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR Y SEDIMENTO CON “COOL VAPOR” PARA Hg.

En cada vaso se agregan 10 mL de HCl 1.5% V/V, se le agregan 50 μ L de permanganato (solución saturada) en cada vaso. Se lee un blanco en el instrumento, luego se lee un estándar con 100 μ L de la solución estándar, de 1 ppm y se inyecta posteriormente Borhidruro por 6 segundos y luego el equipo lee la concentración del metal a una longitud de onda de ($\lambda = 253,7\text{nm}$).

RESULTADOS

Los resultados de concentración de metales Cu, Cd, Ni, Pb, Hg y As en agua de mar y sedimento, se encuentran en las tablas que se presentan en los anexos.

Los elementos traza que fueron determinados, son de la especie química M (II).

AGUA DE MAR

El Cu es el metal que presentó mayores concentraciones en todos los muestreos, con el valor más alto de 5,38 ($\mu\text{g/L}$) presentado en el tercer muestreo en Primavera, correspondiendo a Huito y su valor más bajo fue de 0,01 ($\mu\text{g/L}$) de Huelmo en Invierno. El Pb, Ni y As presentaron rangos similares en todos los muestreos, con concentraciones que oscilan entre los más bajos, 0,02 ($\mu\text{g/L}$) en Huito- primavera, 0,01 ($\mu\text{g/L}$) en Ilque – invierno y 0,48 ($\mu\text{g/L}$) en Puerto Montt – primavera y entre los más altos están 1,9 ($\mu\text{g/L}$) en Huelmo – otoño, 2,99 ($\mu\text{g/L}$) en Huelmo – otoño y 1,71 ($\mu\text{g/L}$) en Huelmo – invierno, respectivamente. El Cd y Hg mostraron valores bajos en los tres muestreos, entre los más bajos, valores no determinados para Referencia, Ilque y Huito, tanto en otoño, invierno y primavera y entre los valores más altos 0,08 ($\mu\text{g/L}$) para Ilque – primavera y 3,51 ($\mu\text{g/L}$) para Huelmo – otoño, respectivamente.

Entre las *muestras de superficie* de agua de mar, la estación de muestreo que presentó concentraciones altas de todos los metales fue Puerto Montt, en todos los muestreos (otoño, invierno y primavera). Las estaciones Referencia e Ilque, presentaron valores bajos para los muestreos de otoño e invierno, pero en primavera aumentó la concentración de metales, en una pequeña cantidad. Para Hg y As las concentraciones de todas las estaciones fueron bajas.

En las *muestras de profundidad media* de agua de mar, las concentraciones mayores se encontraron en los puntos de Chiquihue y Huelmo en otoño, pero sufrieron una disminución en

invierno, pero en primavera presentó mayoría Puerto Montt y Huelmo. En cambio, las menores concentraciones se encontraron en Huito. Para Hg, Referencia no mostró valores en ningún muestreo, lo mismo que Metri y para As, Puerto Montt presentó valores bajos en los tres muestreos.

En las *muestras de fondo*, Chiquihue y Puerto Montt presentaron concentraciones altas de todos los metales. En cambio, los más bajos fueron para Huelmo en los tres muestreos. Para Hg los valores más altos estuvieron en Huelmo en los tres muestreos y los más bajos Chiquihue y Referencia. Para As el más bajo fue para Metri en los tres muestreos y los más altos fueron para Huelmo.

- El Cu presentó diferencias significativas, en el tercer muestreo se produjo un alza significativa, con respecto a los dos primeros muestreos. Entre el primer y segundo muestreo se produjo una disminución del 94,3 % y entre el segundo y tercer muestreo se presentó un aumento de un 94,84 %.
- El Ni presentó diferencias significativas entre el primer y segundo muestreo con una disminución de un 81,46 % y entre el segundo y tercer muestreo un aumento del 45,1 %.
- El Pb presentó diferencias en el tercer muestreo; entre el primer y segundo muestreo se produjo una disminución del 47,5 %, pero entre el segundo y tercer se presentó un aumento leve de un 22,2% de la concentración.
- El Cd no presentó diferencias entre el primer y segundo muestreo, pero se produjo un aumento del doble de la concentración.
- El Hg presentó diferencias entre los tres muestreos, produciéndose una disminución de la concentración en cada muestreo, entre el primero y segundo una disminución del 6,82 % y entre el segundo y tercer muestreo de un 100 %, ya que en el segundo muestreo la

concentración fue indetectable por el equipo.

- El As presentó un aumento entre el primer y segundo muestreo, de un 90,1 %, en cambio entre el segundo y tercer muestreo se presentó una disminución del 36,4 % de la concentración del metal.

SEDIMENTO

Para las muestras de sedimento, la mayoría de las concentraciones de los metales pesados (Cu, Ni, Pb y Cd) fueron para Chiquihue y Puerto Montt y las más bajas fueron para Metri y Huito. En tanto, para Hg fue Huito e Ilque y para As fueron Huelmo y Huito, mientras que las más altas fueron para Chiquihue y Metri.

- El Cu tuvo diferencias significativas entre el primer y segundo muestreo. Se produjo una disminución de la concentración en el tercer muestreo con respecto al segundo muestreo. Los valores entre el primer y tercer muestreo fueron similares.
- El Ni presentó una variación notable en los tres muestreos, produciéndose una disminución marcada en el segundo muestreo y una leve en el tercer muestreo.
- El Pb presentó variación entre el primer y segundo muestreo, mostrando un aumento de la concentración. Entre el segundo y tercer muestreo se produce una pequeña disminución de la concentración.
- El Cd presentó una concentración similar entre los dos primeros muestreos, sin embargo se produjo una disminución con respecto al último muestreo.
- El Hg mostró valores de concentración similares entre los tres muestreos.
- El As presentó valores similares, entre los tres muestreos, entre el primero y segundo se produjo una pequeña disminución de la concentración, y entre el segundo y tercero se produjo un aumento de la concentración de As.

DISCUSION

En el estudio realizado por Ahumada (1995) en Caleta Coloso de los metales estudiados Cd y As presentaron valores de concentración bajo el límite de detección del método de análisis usado, en todas las campañas realizadas. El Cu, Pb y Hg presentaron concentraciones dentro del límite de detección. En playa Amarilla los valores promedio de concentración de metales fue de 8,37 ppm para Pb y 0,06 ppm para Hg, y en los sedimentos submareales fueron de 9,53 (mg/Kg) para Pb y 0,08 (mg/Kg) para Hg. El Cu presenta las mayores concentraciones en la zona litoral y mostró una distribución espacial heterogénea. Los valores más altos están centrados en la zona cercana del muelle mecanizado de embarque de concentrado de Coloso, lo que sugiere que estos incrementos en la concentración pueden deberse a polvo fugitivo y/o derrames registrados durante los embarques de concentrado y los más bajos en Playa Amarilla, en el intermareal (Seki *et al.*, 2002).

Según Ahumada (2002), El Fiordo Eyre presentó los valores de concentración más bajos de Ni. En cambio, el Fiordo última Esperanza, ubicado en el extremo sur, presentó los valores de concentración más altos de Cd, Cu, Ni. En relación a los valores de concentración promedio de los metales analizados, canal Concepción presentó en los sedimentos menores concentraciones de Cu y Pb, y mayores concentraciones de Cd, respecto a la zona de fiordos (Zúñiga *et al.*, 1999).

Según Zúñiga (1999) en el fiordo Sanguenay, las concentraciones medidas de Ni y Cu serían menores a las determinadas como nivel pre-industrial.

Según Ahumada (2002), el Golfo Xaultegua posee las concentraciones más altas de Co, Cr, Ni y Pb; Almirantazgo las mayores concentraciones de Cu, Sr y V y canal Agostini las mayores concentraciones de Ba y Zn. El patrón de abundancia de los metales en el sedimento, en relación a sus promedios de concentración fue:

Ba >> Sr >> V > Zn > Cr >> Ni > Pb > Cu > Co >>>Cd

En cambio en la boca oeste del estrecho de Magallanes el ranking de abundancia fue:

Ba >> Sr > V >> Zn > Cr >> Ni >> Pb > Co > Cu >>> Cd (Ahumada, 2002).

Según Ahumada (1995), los elementos Cd, y As presentaron valores de concentración en el umbral o bajo el límite de detección del método de análisis usado, en todas las campañas realizadas. El Cu, Pb y Hg presentaron concentraciones dentro del límite de detección. Sin embargo, tres de ellos muestran concentraciones bajas para los sedimentos marinos. Esto puede ser ratificado al comparar los valores promedio obtenidos en Coloso, con información de otras localidades.

De los metales estudiados en sedimento de Caleta Coloso, el que presenta mayores concentraciones y una alteración evidente es el Cu.(Ahumada, 1995).

Según Ahumada (1995), Los metales presentes en la bahía de San Vicente se presentan en la siguiente secuencia: Pb>Zn>Cu>Cr>Ni>Cd. Con diferencias significativas para la concentración de plomo y zinc que son aproximadamente tres veces superiores a los otros metales.(ver tabla 2).

En los sedimentos del Complejo Estuarial Valdiviano los metales Hg, Cd, Cr y Zn presentan diferencias significativas en sus concentraciones entre los sectores intermareales y submareales (Nelson, 1996). De estos metales mencionados, los tres primeros presentan sus mayores concentraciones en el sector submareal, mientras que el metal Zn presenta las mayores concentraciones en el sector intermareal. No se encontró presencia de Hg. Se encontró As en el sector de Chumpullo con concentraciones de 2,60 µg/g y de Cadmio con 3,12 µg/g. El plomo se presentó en el sector de Condell con una concentración de 11,37 µg/g. En los Pelues se encontró cobre con una concentración de 263,1 µg/g (Nelson, 1996).

Según Fuentes (2000) en el río Valdivia, existe variación temporal de los metales traza en cada estación. En la estación de Huellethue los metales As, Hg, Pb y Zn presentan aumentos y disminuciones significativas en los niveles inferiores, sin que estos sean sincrónicos. En los Pelues se presentan diferencias significativas en la concentración de As, Ni, Cu, Hg y Pb y en la estación Canal San Francisco no se aprecian en general variaciones en la concentración de metales pesados que denotan un comportamiento homogéneo, salvo la concentración de As y Cu que evidencian variaciones en algunos niveles (Fuentes, 2000).

En agua y sedimentos la concentración de Plomo es intermedia, entre los elevados niveles de cobre, cromo y zinc, y los bajos niveles de cadmio y mercurio para la zona urbana del Río Valdivia (Quiroz *et al.*, 1992; Nelson, 1996; Villalobos, 1997) y el cobre está presente en el estuario de Valdivia en niveles altos en agua y sedimentos. (Paredes, 1998).

El efecto de los metales pesados en el ambiente no solo reviste importancia desde el punto de vista de la salud humana sino también en relación al medio ambiente y la vida de especies marinas (Paredes, 1998).

Según Ahumada (1999), existe una asociación particular de metales, que caracterizaría a los fiordos y estaría conformada por Zn, Co, Ni, Ba, Cr, V, Cu y Pb, cuyo ordenamiento secuencial según su abundancia sería: Ba>V>Zn>Cr>Ni>Pb>Cu>Co. Esta ordenación constituye un patrón característico independiente de la concentración absoluta de los metales en el sedimento, tanto en la zona de Fiordos como en canal Concepción.

Según Carrera *et al* (1993) la concentración promedio de metales en agua de mar en la Bahía de Concepción fue para Cadmio de 0,11 ppb, cobre 2,00 ppb, níquel 0,35 ppb y plomo 3,25 ppb. En sedimento las concentraciones fueron las siguientes: cadmio 2,20 ppm, cobre 28,2 ppm, níquel 11,50 ppm y plomo 20,80 ppm. En la bahía de San Vicente la concentración de metales en el

agua fue de cadmio 0,07 ppb, cobre 3,02 ppb, mercurio 0,83 ppb, níquel 1,46 ppb y plomo 0,80 ppb. En tanto que en sedimento fue de cadmio 5,42 ppm, cobre 64,73 ppm, níquel 44,56 ppm y plomo 49,09 ppm .

Al comparar los niveles de metales traza en sedimento en el área de estudio con los criterios de calidad de los sedimentos de Estados Unidos y Canadá (Senten & Charlier, 1991) (Anexo 4), se detectaron que el cobre está dentro del rango según USA/EPA, el Ni, As y Pb están bajo los niveles entregados por ésta, lo que quiere decir que las concentraciones de estos elementos quedarían aprobados por el grupo de calidad ambiental de la contaminación, queriendo decir que los sedimentos tienen poca presencia de estos elementos traza, por lo tanto, no hay una contaminación marcada del sistema. (Senten & Charlier, 1991).

En el anexo 4, se incluyen datos de sedimentos contaminados por industrias y descarga de emisarios urbanos para Inglaterra y USA, cuya comparación con los sedimentos de la Bahía de Puerto Montt indica que en la mayoría de los elementos las concentraciones son inferiores, lo que indicaría una baja contaminación de los sedimentos en nuestra área de estudio.

Las concentraciones determinadas, sugieren que las estaciones mas afectadas en el sistema estudiado son las mas cercanas a la ciudad, con altos contenidos de Cu y Ni, en Puerto Montt (punto 7) en los tres muestreos, donde se encuentra los emisarios de aguas servidas y en Chinquihue, donde los astilleros, Salmoneras, Esqueletos de buques anclado muestran concentraciones altas de cobre y Ni. La estación de Referencia muestra concentraciones altas de As, Cu, Ni y no se conocen las fuentes de emisión cercanas a ella.

Al comparar los valores obtenidos con los Criterios de contaminación de metales en sedimentos establecida por la agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1991), los metales mercurio, cadmio y plomo están bajo el nivel de contaminación para todas las estaciones,

en cambio el cobre presenta un valor de concentración elevada que sobrepasa los rangos establecidos en las estaciones de Huito, Puerto Montt y Metri. Según los criterios de contaminación de metales en sedimento, establecida por el Ministerio de Ontario, Canadá (OME, 1991) los metales mercurio, cadmio y plomo están bajo estos niveles en todas las estaciones. En cambio el cobre presentó una alta contaminación para la estación de Chiquihue. Y en relación con los resultados obtenidos por Quiroz *et al.* (1992) (Anexo 5), la mayoría de los metales analizados se encuentran dentro de los rangos resumidos en la tabla. El mercurio está bajo el rango de este en todas las estaciones. Lo mismo para el plomo y el cadmio. En cambio el arsénico, esta en el rango obtenido por éste y en todas las estaciones.

Con respecto a lo anterior y relacionado con los datos obtenidos por García y Ojeda (1995), no se observa un patrón definido entre la distribución irregular de sedimentos finos y las concentraciones mayores de metales pesados, a través de las estaciones muestreadas. Este hecho puede estar asociado al proceso de absorción de metales por los sedimentos que depende de la temperatura, pH, salinidad y de varias propiedades como la composición, textura y tamaño del grano del sedimento (Luana & Davis, 1993).

El cobre y el níquel presentan las mayores concentraciones, sobrepasando para los sedimentos los límites internacionales establecidos. Un aumento continuo de sus concentraciones puede generar problemas sobre el ecosistema, ya que sus altos niveles entrarían en la cadena alimenticia acuática. Por esta razón, es que se debe mantener una posición de permanente alerta sobre la concentración de los metales mencionados, monitoreando continuamente los rangos y límites máximos permitidos según la Norma Técnica relativa a descargas de residuos industriales evacuados (Departamento de Normalización y Control, 1992), ya que al parecer serían la principal fuente de contaminación.

Según Sañudo *et al.* (1991), se encontró Cd en el sur de Nueva Zelanda en un rango de 0,0013 a 0,0066 $\mu\text{g/L}$. La concentración promedio de Cd en la superficie de agua fue de 0,0041 $\mu\text{g/L}$, en el mismo rango fue conocido en el Océano Indico, pero menor que los resultados en aguas del Pacífico Norte. Concentraciones elevadas en la columna de agua ha sido observada en estudios previos y atribuido a orígenes continentales que incluyen las riberas y orígenes sedimentarios (Eisler, 2000).

En agua y sedimento la concentración de Pb es intermedia, entre los elevados niveles de Cu, Cr, Zn y los bajos niveles de Cd y Hg, para la zona urbana del Río Valdivia (Quiroz *et al.*, 1992; Nelson, 1996; Villalobos, 1997).

En los metales pesados los cambios de condiciones ambientales (salinidad y temperatura) pueden determinar procesos que modifiquen su biodisponibilidad. Santamarina (1991) concluye que existen diferencias de temperatura y salinidad, tanto en la columna de agua como en un transecto (entre Niebla y Punta Carboneros) en el Río Valdivia, para un ciclo mareal en época de lluvia escasa.

La medición de las especies de Ni disuelto y particulado en el Estuario de Beaulieu (Inglaterra) ha mostrado que el Ni no es reactivo en los estuarios. Esto podría deberse a que la interacción entre partículas y agua son inhibidas por una combinación de sedimento suspendido en el estuario y la baja afinidad de las partículas por el Ni, lo que es debido principalmente a la asociación con materia orgánica disuelta (Turner, 1998).

En el mar Báltico la concentración de Cd en la Costa esta influenciada por factores costeros específicos, incluyendo, localización, causada por la variabilidad. En contraste, con las condiciones oceánicas, la producción biológica y remineralizada no son espacialmente separadas y procesadas en la interfase sedimento / agua, también actúan directamente en la columna de

agua completamente mezclada (Schneider, 1996).

En el ecosistema acuático Egipcio se encontraron concentraciones típicas de metales pesados en sedimento, Pb 2-7 (mg/Kg), Cr 0-4 (mg/Kg), Zn 4-91 (mg/Kg) y Cu 1-4 (mg/Kg), en Invierno y Otoño, en cambio en Primavera Cd 1-2 (mg/Kg), Mn 2-40 (mg/Kg) y Fe 47-0 (mg/Kg). La menor concentración de Pb 1-0 (mg/Kg) y Zn 3-4 (mg/Kg) fueron detectados en primavera, para Cu 0-4 (mg/Kg) en verano. En agua de mar la concentración de Cd y Cu fueron altas en Primavera (0-3) y (0-5) $\mu\text{g/L}$ respectivamente y bajas concentraciones fueron detectadas en otoño. La máxima concentración de Pb fue de 0-5 en verano y 0-95 ($\mu\text{g/L}$) en otoño. En el río Nilo (Egipto), el sedimento mostró la máxima concentración de Cu (1-0) mg/Kg. Sin embargo, el mar rojo, mostró la máxima concentración de Pb (1-9) y Cd (2-3) mg/Kg (Gamaa, 1995).

Los niveles de metales en muestras marinas son afectadas por procesos biológicos, actividades antropogénicas y variación estacional y espacial (Arbab-Zavar, 1980).

En Punta Baída la concentración mínima de Cd fue de 0,0038 $\mu\text{g/L}$ y el máximo de 0,0191 $\mu\text{g/L}$ y en San Diego California fue de 0,0179 $\mu\text{g/L}$. Y en California fue de 0,0044 a 0,0056 $\mu\text{g/L}$. El Pb tuvo concentraciones entre 0,0036 $\mu\text{g/L}$ y 0,0118 $\mu\text{g/L}$, en el sur de California fue de 0,013 $\mu\text{g/L}$, en las costas de California estuvo entre 0,0049 –0,0119 $\mu\text{g/L}$ (Sañudo, 1991).

Resulta difícil establecer la concentración de metales que podría considerarse normal, o cual dentro de los requerimientos de los organismos para metales esenciales. Se ha considerado que la costa chilena presentaría naturalmente concentraciones relativamente más altas de algunos metales. La mayor concentración de metales podría estar asociado a procesos de surgencia (Gutiérrez *et al.*, 1991; Quiroz *com. Pers.*, 1998); o al aporte de fuentes naturales como escurrimiento de aguas superficiales, lavado de rocas, escape desde volcanes y contribuciones de la corteza terrestre (Nelson, 1996).

Tal como detectaron Nelson (1996) y Villalobos (1997) en el estuario de Valdivia, en esta zona no se observó ninguna relación entre el tipo de sedimento de las estaciones y los niveles de metales traza en ellos, lo que puede significar que la distribución de estos contaminantes depende de otros factores como las fuentes puntuales de emisión y los patrones de circulación del estuario. Según Guieu *et al.* (1996), en el río Lena (Finlandia), el Ni tiene una concentración de $0.256 \pm 0.14 \mu\text{g/L}$, el Pb con $0,0621 \pm 0.09 \mu\text{g/L}$, el Cd $0,006 \pm 0.047 \mu\text{g/L}$ y el Cu $0,876 \pm 1.6 \mu\text{g/L}$.

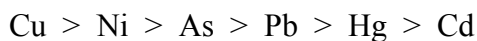
En la zona urbana del Estuario del Río Valdivia los estudios (Quiroz, 1992; Nelson, 1996), encontraron altas concentraciones de metales traza en sedimentos, concluyendo que algunos de estos metales en el mismo Estuario, presentan altas concentraciones en sedimento y biota, sobrepasando incluso algunos límites internacionales establecidos.

De esta manera es posible concluir:

En agua de mar de la Bahía de Puerto Montt:

- Existe variación temporal de los metales traza, las mayores concentraciones de los metales se produjeron en Otoño, para los metales Pb, Ni, Hg y As, en cambio para la mayoría de los metales las concentraciones bajas estuvieron en Invierno.
- Los metales pesados que tuvieron mayores concentraciones fueron Cu, Ni y As, en cambio los metales pesados con menores concentraciones fueron Pb, Hg y Cd.
- El Cu fue el metal que se presentó con mayores concentraciones en todos los lugares de muestreos.
- El Cd fue el metal pesado que se presentó con más bajas concentraciones en todos los lugares de muestreos.
- En Puerto Montt, se presentaron concentraciones elevadas de varios metales, como el Cu, Ni, Cd y Pb.

- La estación de Huito fue la que presentó bajas concentraciones de varios elementos pesados como Ni, Cd y Pb.
- También se puede concluir, que las diferencias entre la concentración de metales entre una capa y otra de la columna de agua, se puede deber a la lenta sedimentación que pueden tener los elementos en ella, o sea que en la superficie y fondo halla menos cantidad de un elemento que en la capa media de un determinado punto, debido a que con el tiempo estos van bajando en la columna de agua hasta llegar al fondo y sedimentar. Por ejemplo, para Ni en Chinquihue en el muestreo de Otoño, se encuentra una concentración de 0.67 ($\mu\text{g/L}$) en superficie y en profundidad media hay una concentración de 3,40 ($\mu\text{g/L}$), esto afirma lo anteriormente comentado.
- Existen diferencias de temperatura y salinidad que pueden influir en la biodisponibilidad de los elementos traza en el agua de mar. En otoño e invierno, las temperaturas y la salinidad es más baja, en cambio, en primavera las temperaturas del agua son mayores y la salinidad es mas baja, lo que implica que la biodisponibilidad de estos sea menor, ya que estas variables influyen en determinados procesos, los cuales producen una disminución de la presencia de los M (II) en las muestras (Ver Tabla de condiciones ambientales de los muestreos).
- El pH fue similar en los tres muestreos, manteniendo un rango entre 8,0-9,0 (Ver tabla de condiciones ambientales de los muestreos).
- Según la concentración promedio de metales, en agua de mar se puede ver el siguiente orden (en forma decreciente):



En sedimento de la Bahía de Puerto Montt:

- Se encontraron concentraciones altas de Cu, Ni y Pb, en cambio los metales pesados con bajas concentraciones fueron As, Cd y Hg.
- Las mayores concentraciones de metales se encontraron en época de Invierno, luego en Otoño y las concentraciones más bajas en Primavera.
- En Puerto Montt se presentaron las mayores concentraciones de todos los metales, en los tres muestreos.
- Según la concentración promedio en sedimento, se puede ver el siguiente orden (en forma decreciente): $Cu > Ni > Pb > As > Cd > Hg$
- El punto de Referencia , no fue un buen punto de control, ya que tuvo concentraciones elevadas de algunos metales, pero se puede deber a movimiento de aguas y de sedimento, lo que provocaría que en esta área se encuentre presencia de metales..
- Los valores encontrados en agua de mar y sedimento, dan a conocer concentraciones elevadas de los metales, esto debido al gran área urbanizada e industrializada, correspondiente a la zona de Puerto Montt, debido a la presencia de vertederos de aguas servidas, centros de cultivo, astilleros, esqueletos de barcos en el agua, sobrepasando las concentraciones establecidas como normales, por organismos nacionales e internacionales.

Por lo tanto, se puede concluir que la hipótesis planteada en este trabajo es aceptada, ya que hay muestras de contaminación por elementos traza pero en bajas cantidades, debiendo quedar como precedente para las autoridades, para que tomen medidas a futuro y evitar que las costas de nuestro país se contaminen hasta un punto en que sea irreversible.

BIBLIOGRAFIA

Ahumada, R. 1993. Distribución espacial de metales traza (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en una Bahía de uso múltiple: San Vicente. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales de la Universidad de Concepción.

Ahumada, R. 1994. Herramientas conceptuales para la conservación del ambiente costero: criterios para evaluar los impactos ambientales en los sistemas marinos. Tercer curso de Contaminación Marina: “Marco Conceptual y Criterios Científicos- Técnicos para Establecer normas de emisión de Contaminantes”. Comité Oceanográfico Nacional, CONA.

Ahumada, R. 1995. Programa de vigilancia del contenido de metales traza (As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, Se y Zn) en los sedimentos marinos de Caleta Coloso. Ciencia y Tecnología del mar.(Nº especial): 89-100.

Ahumada, R. 1995. Bahías: áreas de uso múltiple, un enfoque holístico del problema de la contaminación. Ciencia y tecnología del mar (Nº especial): 59-68.

Ahumada, R.; Contreras, S. 1999. Contenido de metales (BA, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en sedimentos de los fiordos y canales adyacentes a campos de Hielo Sur. Ciencia y Tecnología del mar. 22: 47-58.

Ahumada, R.; Rudolph, A.; Contreras, S. 2002. Contenido de metales (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en los sedimentos marinos de la región patagónica (52°-56° S), Chile. *Ciencia y Tecnología del mar*. 25: 77-86.

Alexander, J.; Smith, R.; Calder, F.; Schropp, S. & Windom, H. 1993. The historical record of metal enrichment in two Florida estuaries. *Estuaries* 16: 627-937.

Allen, H. 1997. Evaluating Copper's fate and effects in continental waters. *Advances in Risk assessment of Copper in the Environment*. Pág. 73-83.

Arbab-Zavar, M.; Howard, A. 1980. Automated Procedure for the determination of soluble Arsenic using Hydride generation Atomic-absorption Spectroscopy. *Analyst* 105: 744-750.

Barnes, R. S. K. & Hughes, R. N. 1988. *An introduction to Marine Ecology*. Oxford: Blackwell, 351 pp.

Borg, H. 1997. Copper in Swedish Lakes – occurrence, fate and biological effects. *Advances in Risk assessment of Copper in the Environment*. Pág. 151-159.

Bruland, K.; Bertine, K.; Koide, M. & Goldberg, E. 1974. History of metal pollution in southern California, coastal zone. *Environ. Sci. Tech.* 8: 425-432.

Carrera, M. E.; Rodríguez, V; Ahumada, R. & Valenta, P. 1993. Metales Trazas en la columna de agua y sedimentos blandos en Bahía de Concepción, Chile. Determinación mediante voltametría de redisolución. *Rev. Biol. Mar. Valparaiso*, 28(1): 151-163.

Chiang, J. 1988. Niveles de metales pesados en organismos, agua y sedimentos marinos recolectados en la V región de Chile. *Memorias del Simposio Internacional de los Recursos Vivos y las Pesquerías en el Pacífico Sudeste Chile, Viña del Mar, 9-13 mayo*, Pág. 205-215.

Chiffolleau, J.F.; Cossa, D. 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 47: 145-158.

Correa, J. & Ojeda, P. 1997. Effects of Copper on Aquatic Biota: a look from and regulatory perspectives. *Advances in Risk assessment of Copper in the Environment*. Pág. 103-141.

Departamento de Normalización y Control, 1992. Norma Técnica Relativa a descargas de residuos industriales líquidos (RIL). Norma provisoria de la Superintendencia de Servicios Sanitarios 02/10/92.

Eisler, R. 2000. *Handbook of Chemical Risk Assessment. Health, Hazard to Humans, Plants and Animals*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 650 pp.

FAO/SIDA. 1983. Manual de métodos del medio ambiente acuático. Parte 9. Análisis de la presencia de metales y organoclorados en los peces. FAO, Documento técnico de pesca / 212, 35 pp.

Featherstone, A. & O'Grady, B. 1997. Removal of dissolved Copper and Iron at the Freshwater-Saltwater interface of an acid mine stream. *Marine Pollution Bulletin* (34) número 5, Pág: 332-337.

Fernandez, F.; Stripeikis, J.; Tudino, M. & Troccoli, O. 1997. fully automatic on-line separation preconcentration system for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Determination of Cadmium and Lead in Seawater.

Frew, R; Hunter, K. 1995. Cadmium-phosphorus cycling at the subtropical convergence south of New Zealand. *Marine Chemistry* 51: 223-237.

Fuentes, N. 2000. Variación temporal y espacial de la concentración de metales traza en el estuario medio y superior del Rio Valdivia. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 38 pp.

Gamaa, M.N.E. 1995. Recycling study of some heavy metals in the Egyptian aquatic ecosystem. *Food Chemistry* 54: 297-303.

García, V. A., y Ojeda, C. R. 1995. Estructura del bentos en áreas con enriquecimiento orgánico en el Complejo Estuarial de los ríos Calle- Calle, Valdivia y Cruces. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 31 pp.

Golberg, E. 1979. La salud de los océanos. Madrid: UNESCO. 194 pp.

Grant, A. & Middleton, R. 1990. An assessment of metal contamination of sediments in the Humber estuary, U.K. Est., Coast. Shelf Science 31: 71-85.

Guieu, C.; Huang, W.; Martin, J.M.; Young, Y.Y. 1996. Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River. Marine Chemistry 53: 255-267.

Gutiérrez, E. A., Flores, G., R., Villaescusa, J. A. & González, J. A. 1991. Metales pesados en tejidos y en biodepositos sedimentarios del ostión *Crassostrea gigas* de la zona de cultivo de Bahía San Quintín, Baja California, México. Invest. Mar. CICIMAR, Vol. 6 (1): 176-186.

Harrison, P and Hoare, R. 1980. Metals in Biochemistry, Chapman and Hall, London, Chap. 1.

Horne, R. A. 1969. Marine Chemistry: the structure of water and the chemistry of the hydrosphere. New York; Wiley-Interscience. Cap. 13.

Krumgalz, B. 1993. "Fingerprints" approach to the identification of antropogenic trace metals sources in the near shore and estuarine environments. *Estuaries* 18: 488-489.

Luoma, S. N. and Davis, J. 1983. Bioavility of trace metals to aquatic organisms- a review, *Sci. Total Environment*, 28: 1-12.

López, D., 1994. *El Medio Ambiente*. Madrid: Cátedra. 385 p.

Mcmanus, J. & Prandle, D. 1996. Determination of source concentrations of dissolved and particulate trace metals in the southern north sea. *Advances in Risk assessment of Copper in the Environment*.

Morrison, R.: Gangaiya, P.; Naqasima, M.& Naidu, R. 1997. Trace metal studies in the Great Astrolabe Lagoon, Fiji, a Pristine Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*(34) número 5: pp 353-356.

Nelson, P. 1996. Concentración de metales pesados en el complejo estuarial Valdiviano. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 52 pp.

OME (Ontario Ministry of the Environment) 1991. Criteria for sediment concentration of metals
*In: Heavy metal contamination in the Upper Connecting Channels of the Great Lakes (Nichols, S.
J. et al. 1991) Hydrobiology 219: 307-315.*

Paredes, M. T. 1998. Determinación de metales pesados en dos especies de Bivalvos del estuario de Valdivia y la Bahía de Corral (X región) mediante análisis electrotermico. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 52 pp.

Perkins, E.J. 1974. The biology of estuaries and coastal waters. London: Academic, 670 pp.

Plassche, E. 1997. Environmental Risk assessment for Copper in the Netherlands. Advances in Risk assessment of Copper in the Environment. Pag. 49-55.

Quilodrán, B. 2002. Síntesis y Caracterización de resinas con capacidad extractivas de iones metálicos con impacto en el medio ambiente”. Tesis de Magíster en Ciencias, mención Química, Universidad de Concepción.

Quiroz, E.; Jara, B. & Aguilera, A. 1992. Metales en el área Estuarial de Valdivia. Cuarto Encuentro Científico del Medio ambiente. Tomo II, 786.

Ramírez, M. & Reyes, G. 1994. Uso y evaluación preliminar de un sustrato artificial indicado para estudios de impacto ambiental acuático. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 82 pp.

Rodríguez, L.; Rivera, D. 1995. Effects of Copper and Cadmium on the growth of *Tetraselmis suecica* (Kylin) butcher and *Dunaliella salina* Teodoresco. *Studios Oceanographic* 14: 61-74.

Ryan, J. & Windom, H. 1988. A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. *In* V. Seeliger, L. de Lacerda & S. Patchinelam (Eds.). *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 567 pp.

Salamanca, M. ? Caamaño, A. 1994. Historia de la contaminación por metales traza en dos áreas costeras del norte y centro-sur de Chile. *Gayana Oceanol.* 2: 31-48.

Santamarina, P. 1991. Flujos residuales en el Estuario Valdivia, sur de Chile: diseño instrumental e informático. Tesis, Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile:3-26.

Sañudo, S.; Flegal A. R. 1991. Trace element distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes v/s anthropogenic inputs. *Marine Chemistry* 33: 371-392.

Schneider, B.; Pohl, C. 1996. Time series for dissolved Cadmium at a coastal station in the western Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 9: 159-170.

Seki, T.; Hiramio, Y. 2002. On line preconcentration and determination of traces of Lead in River-water and Seawater by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry and ICP-Mass Spectrometry. *Analytical Sciences* 18: 351-354.

Senten, J. & Charlier, R. 1991. Heavy metal sediment pollution in estuarine and coastal waters: corrective measures for existing problems. *Intern. Journal of Environmental Studies* 37, 79-96.

Turner, A.; Nimmo, M. 1998. Speciation and sorptive behaviour of Nickel in an organic-rich estuary (Beaulieu, UK). *Marine Chemistry* 63: 105-118.

USEPA. 1991. Criteria for sediment concentration of metals *In: heavy metal contamination of sediments in the upper connecting channels of the Great Lakes* (Nichols, S. J. et al. 1991. *Hydrobiology* 219: 307-315).

Valette-Silver, N. 1993. The use of sediment testigoss to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries* 16: 577-588.

Ville, N. 1988. Spatial distribution of heavy metals in seawater and sediments from coastal areas of the south-eastern Buenos Aires Province, Argentina. *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Berlin: Springer, 297 pp, 30-45.

Villalobos, S. 1997. Distribución espacial y temporal de metales traza en los sedimentos del sistema estuarial Valdivia. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 41 pp.

White, S. L. & Rainbow, P. S. 1987. Heavy metal concentration and size effects in the mesopelagic decapods crustacean *Systellaspis debilis*, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 37: 147.

Zúñiga, M.; Espinosa, C.; Caamaño, A. 1999. Evaluación de la calidad acuática de Bahía San Jorge a través de ensayos de toxicidad crónica con gametos del erizo de mar *Arbacia spatullgera*. *Ciencia y Tecnología del mar.* 22: 59-74.



FOTO N°1: Equipo de Filtración de teflón que se utilizó para filtrar las muestras de agua de mar luego de ser tomadas en los lugares de muestreo.



FOTO N°2: Equipo de Espectrometría de Absorción Atómica **Unicam**, modelo m-5.



FOTO N°3: Cámara de Flujo Laminar, donde se preparaban las muestras de agua de mar.



FOTO N°4: Equipo de Purificación de agua, para obtener agua Suprapur, libre de iones y minerales.



FOTO N°5: Botella Niskin, con la cual se tomaron las muestras de agua de mar de profundidad media y fondo.

TABLAS DE DATOS**TABLA N°1:CONCENTRACIÓN DE METALES (Cu, Pb, Ni, Cd) EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT (OTOÑO)**

Estaciones de muestreo	Localización	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Ni (µg/L)	Cd (µg/L)
Chinquihue	<i>Superficie</i>	2.40	0.26	0.67	0.08
	<i>Medio</i>	4.58	0.59	3.40	0.02
	<i>fondo</i>	2.76	0.64	4.13	0.01
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	2.68	0.60	2.14	0.01
	<i>Medio</i>	2.34	1.37	0.87	0.02
	<i>fondo</i>	2.88	0.43	1.07	0.06
Huelmo	<i>Superficie</i>	0.82	2.21	4.0	0.013
	<i>Medio</i>	2.77	2.39	1.62	0.022
	<i>fondo</i>	0.84	1.10	3.35	ND
Referencia	<i>Superficie</i>	0.82	0.56	0.80	ND
	<i>Medio</i>	1.30	1.53	0.67	ND
	<i>fondo</i>	3.40	0.90	1.67	ND
Ilque	<i>Superficie</i>	0.53	0.66	0.8	ND
	<i>Medio</i>	2.50	0.82	1.07	0.01
	<i>fondo</i>	1.25	0.84	0.07	ND
Metri	<i>Superficie</i>	2.62	0.91	1.8	0.03
	<i>Medio</i>	4.80	ND	1.89	0.03
	<i>fondo</i>	3.38	0.02	0.73	0.05
Huito	<i>Superficie</i>	2.55	0.02	0.14	0.04
	<i>Medio</i>	ND	0.56	0.2	0.04
	<i>fondo</i>	3.57	0.55	0.8	0.04

TABLA N°2: CONCENTRACIÓN DE METALES (Hg y As) EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT (OTOÑO)

Estaciones de muestreo	Localización	Hg (µg/ml)	As (µg/ml)
Chinquihue	<i>Superficie</i>	ND	ND
	<i>Medio</i>	ND	ND
	<i>fondo</i>	ND	ND
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	1.75	ND
	<i>Medio</i>	ND	ND
	<i>Fondo</i>	ND	ND
Huelmo	<i>Superficie</i>	ND	ND
	<i>Medio</i>	ND	ND
	<i>fondo</i>	3.51	ND
Referencia	<i>Superficie</i>	2.19	ND
	<i>Medio</i>	ND	ND
	<i>fondo</i>	ND	ND
Ilque	<i>Superficie</i>	ND	ND
	<i>Medio</i>	1.76	ND
	<i>fondo</i>	ND	ND
Metri	<i>Superficie</i>	ND	ND
	<i>Medio</i>	ND	ND
	<i>fondo</i>	ND	ND
Huito	<i>Superficie</i>	ND	2.43
	<i>Medio</i>	ND	ND
	<i>fondo</i>	2.19	ND

TABLA N°3: CONCENTRACIÓN DE METALES (Cu, Cd, Ni, Pb) EN MUESTRAS DE SEDIMENTO DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT (OTOÑO).

Estaciones de muestreo	Cu(mg/Kg)	Cd(mg/Kg)	Ni(mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Huelmo	7.037	0.087	21.88	ND
Pto Montt	19.278	0.195	19.29	1.257
Huito	7.592	0.051	29.73	ND
Ilque	18.675	0.056	19.44	ND
Metri	9.001	0.075	29.62	ND
Referencia	8.910	0.022	19.99	ND
Chinquihue	120.0	ND	20.26	ND

TABLA N°4: CONCENTRACIÓN DE METALES (Hg Y As) EN MUESTRAS DE SEDIMENTO DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT(OTOÑO).

Estaciones de Muestreo	Hg (mg/g)	As (mg/g)
Huelmo	10.24	173.06
Pto Montt	80.11	343.21
Huito	7.79	160.79
Ilque	ND	210.31
Metri	2.40	406.93
Referencia	32.37	204.46
Chiniquihue	14.04	456.05

TABLA N°5: CONCENTRACIÓN DE METALES (Cu, Cd, Ni, Pb) EN MUESTRAS DE SEDIMENTO DE PUERTO MONTT (INVIERNO).

Estaciones de muestreo	Cu (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Ni(mg/Kg)	Pb(mg/Kg)
Huelmo	7.71	0.07	8.86	0.23
Pto Montt	32.45	0.29	7.85	20.46
Huito	10.25	0.01	9.07	0.73
Ilque	25.00	ND	5.12	1.12
Metri	8.60	ND	12.72	1.49
Referencia	13.57	0.09	9.59	0.85
Chiniquihue	143.70	0.05	7.97	0.74

TABLA N°6: CONCENTRACIÓN DE METALES (Hg y As) EN MUESTRAS DE SEDIMENTO DE PUERTO MONTT(INVIERNO).

Estaciones de muestreo	Hg (mg/g)	As (mg/g)
Huelmo	ND	136.98
Pto Montt	121.86	283.78
Huito	ND	150.03
Ilque	ND	230.94
Metri	ND	354.36
Referencia	ND	194.60
Chiniquihue	ND	350.56

TABLA N°7: CONCENTRACIÓN DE METALES (Hg y As) EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR DE PUERTO MONTT (INVIERNO).

Estaciones de muestreo	Localización	Hg (µg/ml)	As (µg/ml)
Chiniquihue	<i>Superficie</i>	0.70	1.13
	<i>Medio</i>	0.86	1.09
	<i>fondo</i>	ND	1.11
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	ND	1.19
	<i>Medio</i>	ND	1.07
	<i>fondo</i>	0.81	1.19
Huelmo	<i>Superficie</i>	ND	1.62
	<i>Medio</i>	ND	1.28
	<i>fondo</i>	0.58	1.71
Referencia	<i>Superficie</i>	ND	0.95
	<i>Medio</i>	ND	1.34
	<i>fondo</i>	ND	1.16
Ilque	<i>Superficie</i>	ND	1.22
	<i>Medio</i>	0.52	1.57
	<i>fondo</i>	0.47	1.13
Metri	<i>Superficie</i>	0.81	0.94
	<i>Medio</i>	ND	1.16
	<i>fondo</i>	1.16	1.01
Huito	<i>Superficie</i>	0.23	1.04
	<i>Medio</i>	ND	1.34
	<i>fondo</i>	ND	1.16

TABLA N°8: CONCENTRACIÓN DE METALES (Cu, Pb, Ni, Cd) EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT (INVIERNO)

Estaciones de muestreo	Localización	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Ni (µg/L)	Cd (µg/L)
Chinquihue	<i>Superficie</i>	0.09	0.32	0.14	0.03
	<i>Medio</i>	0.14	ND	0.01	0.02
	<i>fondo</i>	0.13	3.75	0.05	0.02
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	1.06	0.44	0.23	0.05
	<i>Medio</i>	1.05	0.91	0.24	0.03
	<i>fondo</i>	0.03	ND	0.08	0.03
Huelmo	<i>Superficie</i>	ND	0.19	1.0	0.02
	<i>Medio</i>	ND	0.33	0.34	0.02
	<i>fondo</i>	0.03	0.28	0.53	0.01
Referencia	<i>Superficie</i>	0.16	0.19	2.4	0.02
	<i>Medio</i>	ND	0.21	0.13	0.02
	<i>fondo</i>	0.05	ND	0.14	0.03
Ilque	<i>Superficie</i>	0.21	0.16	ND	0.01
	<i>Medio</i>	0.84	0.33	0.04	0.02
	<i>fondo</i>	0.54	0.30	ND	0.01
Metri	<i>Superficie</i>	0.06	ND	0.16	0.03
	<i>Medio</i>	0.03	0.52	0.05	0.02
	<i>fondo</i>	0.06	ND	ND	0.04
Huito	<i>Superficie</i>	0.08	0.05	ND	0.02
	<i>Medio</i>	0.05	0.45	0.07	0.01
	<i>fondo</i>	0.07	0.33	0.02	0.01

TABLA N°9: CONCENTRACIÓN DE METALES (Cu, Pb, Ni, Cd) EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT (PRIMAVERA)

Estaciones de muestreo	Localización	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	Ni (µg/L)	Cd (µg/L)
Chiniquihue	<i>Superficie</i>	3.02	0.27	ND	0.02
	<i>Medio</i>	1.74	ND	ND	0.02
	<i>fondo</i>	2.76	ND	ND	0.09
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	3.85	0.65	2.4	0.07
	<i>Medio</i>	4.73	1.81	2.35	0.04
	<i>fondo</i>	1.77	ND	1.15	0.02
Huelmo	<i>Superficie</i>	1.53	ND	0.95	0.02
	<i>Medio</i>	2.93	0.89	1.07	0.05
	<i>fondo</i>	2.17	0.82	0.2	0.05
Referencia	<i>Superficie</i>	1.23	0.44	0.74	0.02
	<i>Medio</i>	1.25	0.19	ND	0.02
	<i>fondo</i>	1.08	0.42	0.27	0.03
Ilque	<i>Superficie</i>	1.47	1.17	3.25	0.09
	<i>Medio</i>	0.84	1.21	ND	0.12
	<i>fondo</i>	2.13	ND	ND	0.02
Metri	<i>Superficie</i>	3.03	0.79	ND	0.15
	<i>Medio</i>	2.75	1.23	0.34	0.03
	<i>fondo</i>	2.49	1.47	ND	0.04
Huito	<i>Superficie</i>	7.14	ND	ND	0.01
	<i>Medio</i>	6.01	0.06	ND	0.03
	<i>fondo</i>	3.0	ND	ND	0.03

TABLA N°10: CONCENTRACIÓN DE METALES (Cu, Cd, Ni, Pb) EN MUESTRAS DE SEDIMENTO DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT (PRIMAVERA).

Estaciones de muestreo	Cu(mg/Kg)	Cd(mg/Kg)	Ni(mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Huelmo	6.28	ND	7.74	ND
Pto Montt	19.03	0.11	8.25	14.16
Huito	7.49	0.02	9.05	ND
Ilque	21.96	0.03	5.86	ND
Metri	6.47	0.03	9.95	ND
Referencia	10.55	0.03	8.31	ND
Chiniquihue	117.73	0.02	6.35	2.33

TABLA N°11: CONCENTRACIÓN DE METALES (Hg Y As) EN MUESTRAS DE SEDIMENTO DE LA BAHIA DE PUERTO MONTT(PRIMAVERA).

Estaciones de Muestreo	Hg (ng/g)	As (ng/g)
Huelmo	ND	1.46
Pto Montt	161.42	3.12
Huito	ND	1.79
Ilque	ND	2.41
Metri	ND	3.05
Referencia	4.13	1.78
Chinquihue	10.69	4.79

TABLA N°12: CONCENTRACIÓN DE METALES (Hg y As) EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR DE PUERTO MONTT (PRIMAVERA).

Estaciones de muestreo	Localización	Hg (µg/ml)	As (µg/ml)
Chinquihue	<i>Superficie</i>	ND	0.61
	<i>Medio</i>	ND	0.56
	<i>fondo</i>	ND	0.66
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	ND	0.67
	<i>Medio</i>	ND	0.5
	<i>fondo</i>	ND	0.48
Huelmo	<i>Superficie</i>	ND	0.89
	<i>Medio</i>	ND	0.47
	<i>fondo</i>	ND	0.71
Referencia	<i>Superficie</i>	ND	0.77
	<i>Medio</i>	ND	0.58
	<i>fondo</i>	ND	0.69
Ilque	<i>Superficie</i>	ND	1.61
	<i>Medio</i>	ND	1.03
	<i>fondo</i>	ND	0.85
Metri	<i>Superficie</i>	ND	0.63
	<i>Medio</i>	ND	0.89
	<i>fondo</i>	ND	1.27
Huito	<i>Superficie</i>	ND	0.61
	<i>Medio</i>	ND	0.85
	<i>fondo</i>	ND	0.82

TABLA N°13: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 1 (METRI), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	0.04	3.6	1.47	0.31	ND	ND
	<i>Rango</i>	0.03-0.05	2.62-4.80	0.73-1.89	ND-0.91	ND	ND
	<i>D.E.</i>	0.009	0.9	0.5	0.42	0	0
2	<i>Promedio</i>	0.03	0.05	0.07	0.17	0.66	1.04
	<i>Rango</i>	0.02-0.04	0.03-0.06	ND-0.52	ND-0.52	ND-0.81	0.94-1.16
	<i>D.E.</i>	0.008	1.8	0.35	0.35	0.47	0.09
3	<i>Promedio</i>	0.07	2.76	1.16	1.16	ND	0.93
	<i>Rango</i>	0.03-0.15	2.49-3.03	0.79-1.47	0.79-1.47	ND	0.63-1.27
	<i>D.E.</i>	0.05	0.22	0.55	0.55	0	0.26

TABLA N°14: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 2 (REFERENCIA), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	ND	2.76	1.05	1.0	ND	ND
	<i>Rango</i>	ND	0.82-3.40	0.67-1.67	0.56-1.53	ND	ND
	<i>D.E.</i>	0	1.12	0.44	0.4	0	0
2	<i>Promedio</i>	0.02	0.07	0.89	0.13	ND	1.15
	<i>Rango</i>	0.02-0.03	ND-0.16	0.13-2.4	ND-0.21	ND	0.95-1.34
	<i>D.E.</i>	0.005	0.07	1.1	0.09	0	0.16
3	<i>Promedio</i>	0.02	1.19	0.34	0.35	ND	0.68
	<i>Rango</i>	0.02-0.03	1.08-1.25	ND-0.74	0.19-0.44	ND	0.58-0.77
	<i>D.E.</i>	0.005	0.08	0.31	0.11	0	0.08

TABLA N°15: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 3 (HUITO), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	0.04	2.04	0.38	0.38	0.73	0.81
	<i>Rango</i>	0.04-0.04	ND-3.57	0.14-0.80	0.02-0.56	ND-2.19	ND-2.43
	<i>D.E.</i>	0	1.5	0.3	0.25	0.81	0.85
2	<i>Promedio</i>	0.01	0.07	0.05	0.28	0.08	1.18
	<i>Rango</i>	0.01-0.02	0.05-0.08	ND-0.07	0.05-0.45	ND-0.23	1.04-1.34
	<i>D.E.</i>	0.005	0.01	0.03	0.17	0.68	0.12
3	<i>Promedio</i>	0.02	5.38	ND	0.02-0.56	ND	0.76
	<i>Rango</i>	0.01-0.03	3.0-7.14	ND	ND-0.06	ND	0.61-0.85
	<i>D.E.</i>	0.009	1.75	0	0.03	0	0.11

TABLA N°16: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 4 (ILQUE), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	ND	1.43	0.65	0.77	0.6	ND
	<i>Rango</i>	ND	0.53-2.50	0.07-1.07	0.66-0.84	ND-1.79	ND
	<i>D.E.</i>	0	0.81	0.47	0.08	0.84	0
2	<i>Promedio</i>	0.01	0.53	0.01	0.26	0.68	1.31
	<i>Rango</i>	0.01-0.02	0.21-0.84	ND-0.04	0.16-0.30	ND-0.47	1.13-1.57
	<i>D.E.</i>	0.005	0.75	0.02	0.07	0.23	0.53
3	<i>Promedio</i>	0.08	1.48	1.08	0.79-1.47	ND	1.16
	<i>Rango</i>	0.02-0.12	0.84-2.13	ND-3.25	ND-1.21	ND	0.85-1.61
	<i>D.E.</i>	0.04	0.53	1.53	0.56	0	0.32

TABLA N°17: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 5 (HUELMO), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	0.01	1.48	2.99	1.9	1.17	ND
	<i>Rango</i>	ND-0.02	0.82-2.77	1.62-4.0	1.1-2.39	ND-3.51	ND
	<i>D.E.</i>	0.008	0.91	1.0	1.15	1.65	0
2	<i>Promedio</i>	0.02	0.01	0.62	0.27	0.19	1.54
	<i>Rango</i>	0.01-0.02	ND-0.03	0.34-1.0	0.19-0.33	ND-0.58	1.28-1.71
	<i>D.E.</i>	0.78	0.98	1.39	0.06	1.28	0.19
3	<i>Promedio</i>	0.04	2.21	0.74	0.57	ND	0.69
	<i>Rango</i>	0.02-0.05	1.53-2.93	0.20-1.07	ND-0.89	ND	0.47-0.89
	<i>D.E.</i>	0.86	0.57	1.26	0.33	0	0.46

TABLA N°18: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 6 (CHINQUIHUE), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	0.04	3.25	2.73	0.5	ND	ND
	<i>Rango</i>	0.01-0.08	2.4-4.58	0.67-4.13	0.26-0.64	ND	ND
	<i>D.E.</i>	0.03	0.95	1.49	0.17	0	0
2	<i>Promedio</i>	0.02	0.12	0.06	1.36	0.99	1.11
	<i>Rango</i>	0.02-0.03	0.09-0.14	0.01-0.14	ND-3.75	ND-0.86	1.09-1.13
	<i>D.E.</i>	0.005	0.02	0.05	1.7	1.1	0.016
3	<i>Promedio</i>	0.04	2.51	ND	0.09	ND	0.61
	<i>Rango</i>	0.02-0.09	1.74-3.02	ND	ND-0.27	ND	0.56-0.66
	<i>D.E.</i>	0.03	0.55	0	1.36	0	0.04

TABLA N°19: CONCENTRACIÓN PROMEDIO (mg/L), RANGO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE METALES TRAZA EN ESTACIÓN 7 (PUERTO MONTT), HG Y AS (ng/mL).

Muestreo		Cd	Cu	Ni	Pb	Hg	As
1	<i>Promedio</i>	0.03	2.63	1.36	0.8	0.58	ND
	<i>Rango</i>	0.01-0.06	2.34-2.88	0.87-2.14	0.43-1.37	ND-1.75	ND
	<i>D.E.</i>	0.02	0.22	1.42	1.31	1.2	0
2	<i>Promedio</i>	0.04	0.71	0.28	0.45	0.27	1.15
	<i>Rango</i>	0.03-0.05	0.03-1.06	0.08-0.24	ND-0.91	ND-0.81	1.07-1.19
	<i>D.E.</i>	0.02	0.48	1.56	1.28	1.18	0.06
3	<i>Promedio</i>	0.04	3.45	0.97	0.82	ND	0.55
	<i>Rango</i>	0.02-0.07	1.77-4.73	1.15-2.4	ND-1.81	ND	1.2-0.66
	<i>D.E.</i>	0.02	1.24	1.39	1.23	0	0.88

TABLA N°20: CONDICIONES AMBIENTALES DE CADA MUESTREO.

Estación de muestreo	Localización	PRIMER MUESTREO			SEGUNDO MUESTREO			TERCER MUESTREO		
		Temperatura del agua (°C)	pH	Salinidad S‰	Temperatura del agua (°C)	pH	Salinidad S‰	Temperatura del agua (°C)	pH	Salinidad S‰
Metri	Superficie	12	8,18	34	11,7	7,85	26	14,6	8,1	25
	<i>Medio (5 mt)</i>	11,4	8,10	35	11,0	7,92	34	14,2	8,0	29
	<i>Fondo (10 mt)</i>	11,1	8,00	35	11,1	7,96	33	14,3	8,0	30
Referencia	<i>Superficie</i>	11,1	8,36	33	10,6	7,94	34	20,3	8,21	27
	<i>Medio (50 mt)</i>	10,9	8,06	33	10,6	7,91	35	17,8	7,87	33
	<i>Fondo (110 mt)</i>	10,6	8,12	34	10,3	7,90	35	19,6	7,88	33
Huito	<i>Superficie</i>	15,8	8,15	35	10,01	7,90	34	22,0	8,18	23
	<i>Medio (5 mt)</i>	15,8	8,14	35	9,8	7,94	34	22,3	7,97	23
	<i>Fondo (10 mt)</i>	16,0	8,15	35	10,2	7,93	34	22,0	8,0	26
Ilque	<i>Superficie</i>	11,6	8,29	33	12,8	7,77	35	16,2	8,17	23
	<i>Medio (5 mt)</i>	12,0	8,28	35	12,8	7,84	35	15,6	8,17	23
	<i>Fondo (10 mt)</i>	11,6	8,27	35	12,8	7,82	34	15,6	8,13	26
Huelmo	<i>Superficie</i>	12,3	8,4	32	11,7	7,77	33	15,5	8,04	26
	<i>Medio (5mt)</i>	11,6	8,17	34	11,5	7,81	34	15,5	8,20	30
	<i>Fondo (10 mt)</i>	11,5	8,16	35	12,2	7,79	35	16,4	8,1	31
Chinquihue	<i>Superficie</i>	12,5	8,27	34	12,9	7,71	34	15,3	8,1	25
	<i>Medio (5 mt)</i>	12,2	8,3	34	12,3	7,75	34	14,9	8,22	25
	<i>Fondo (10 mt)</i>	12,1	8,20	34	13,1	7,69	34	13,7	8,09	30
Puerto Montt	<i>Superficie</i>	13,8	8,22	33	13,3	7,70	34	16,0	8,1	27
	<i>Medio (5 mt)</i>	13,1	8,26	34	13,1	7,82	34	16,0	8,11	27
	<i>Fondo (10 mt)</i>	13,0	8,30	34	13,2	7,76	34	14,6	8,03	30

GRAFICOS

CONCENTRACION DE METALES EN LA COLUMNA DE AGUA.

FIGURA N°1: Metales en Puerto Montt.

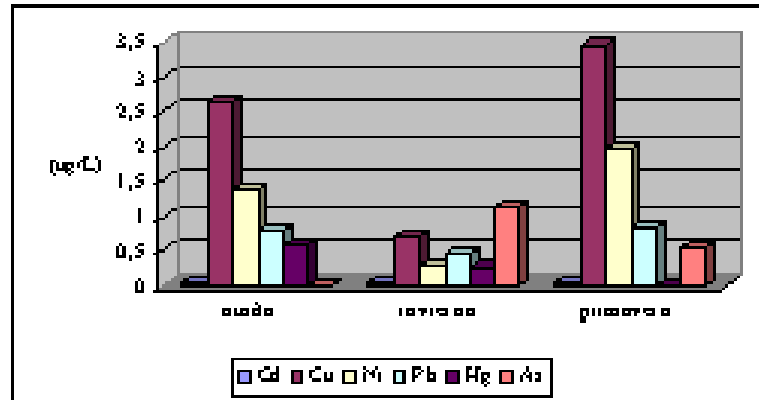


FIGURA N°2: Metales en Puerto Montt en Otoño.

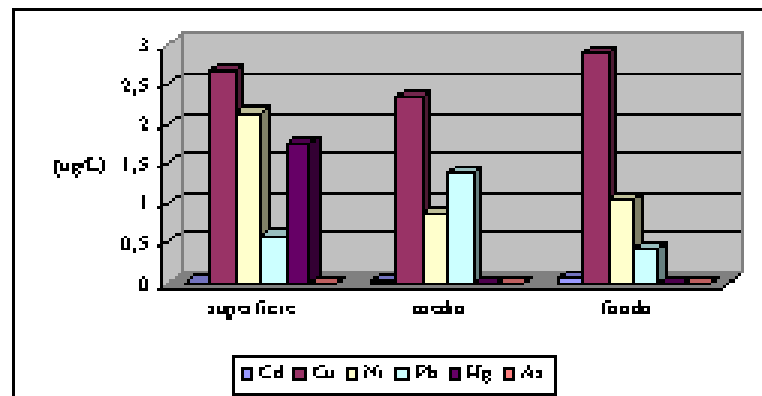


FIGURA N°3: Metales en Puerto Montt en Invierno.

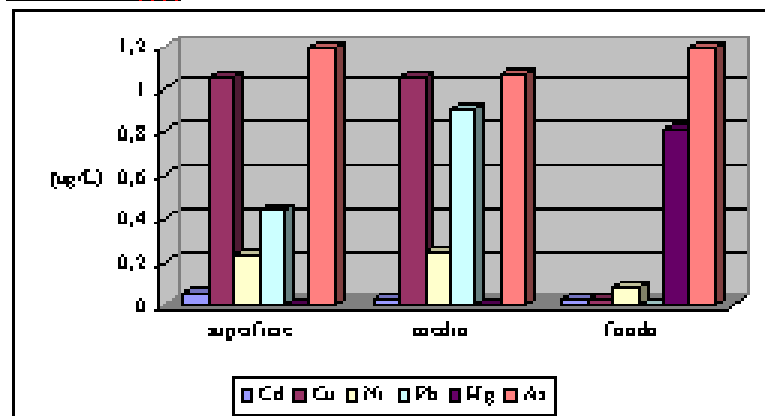


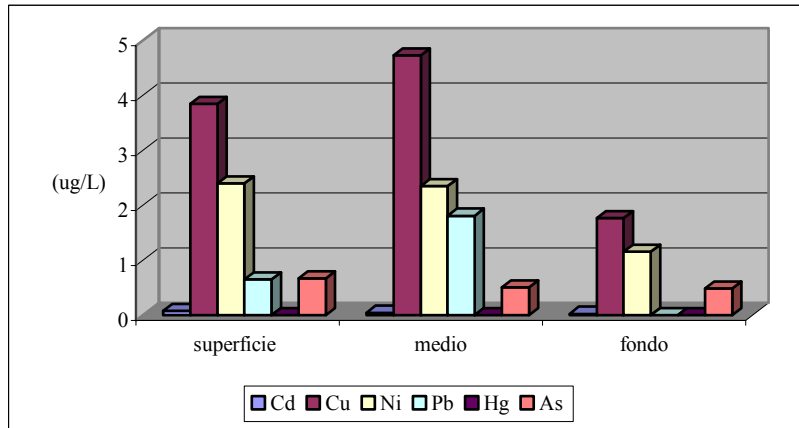
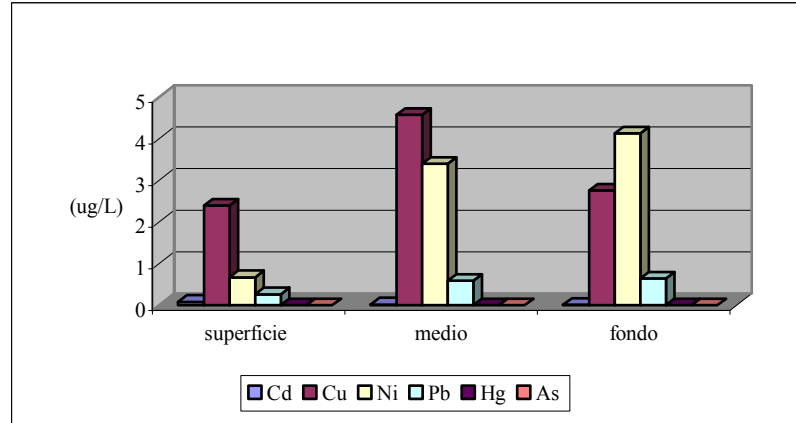
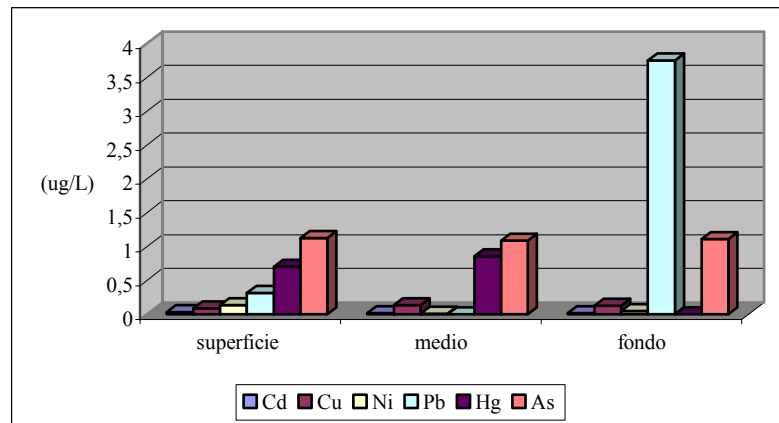
FIGURA N°4: Metales en Puerto Montt en Primavera.**FIGURA N°5:** Metales en Chiquihue en Otoño.**FIGURA N°6:** Metales en Chiquihue en Invierno.

FIGURA N°7: Metales en Chiquihue en Primavera.

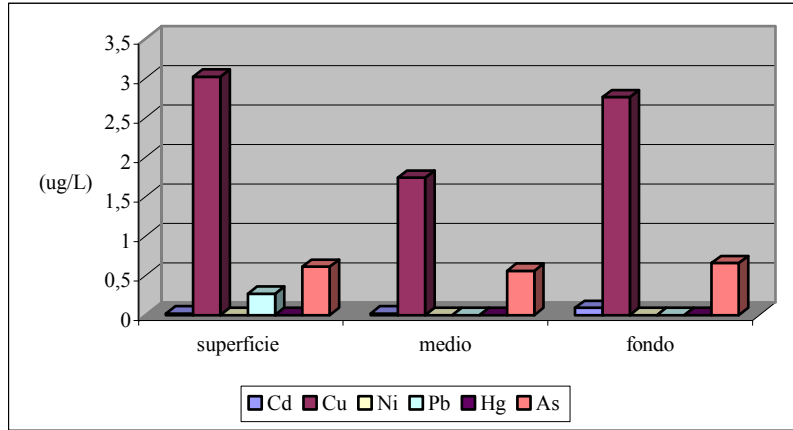


FIGURA N°8: Metales en Ilque en Otoño.

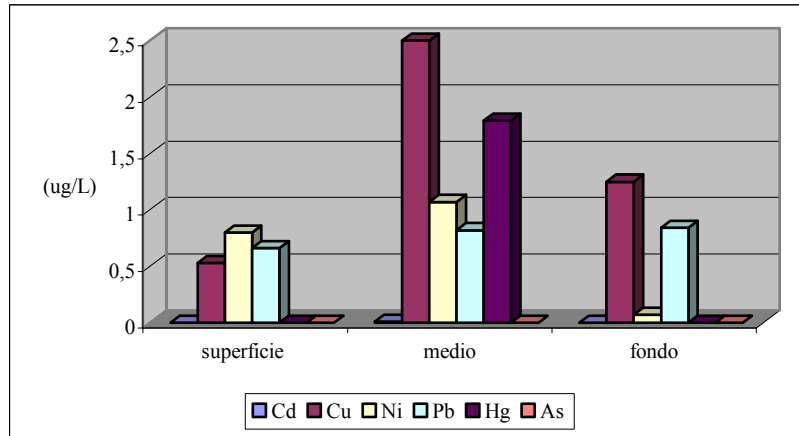


FIGURA N°9: Metales en Ilque en Invierno.

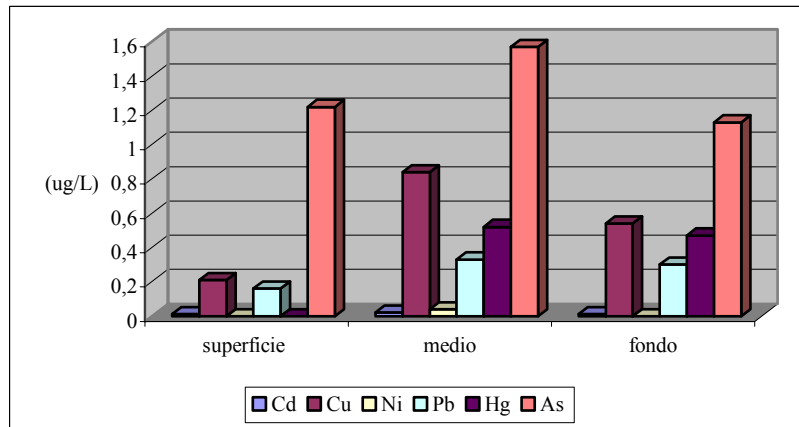


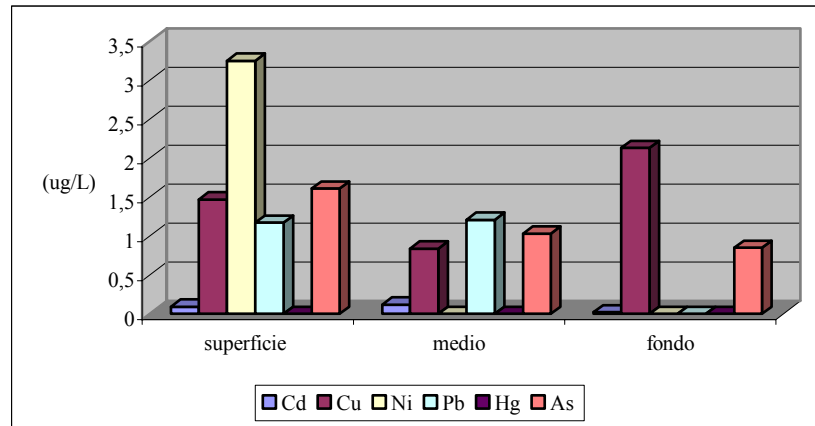
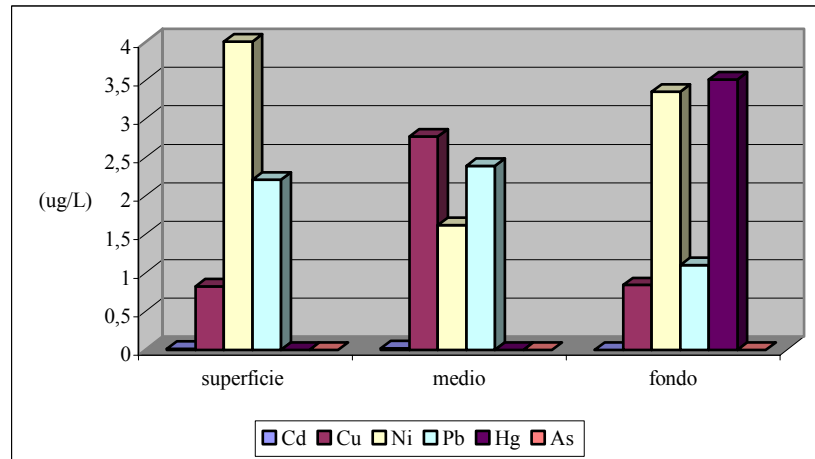
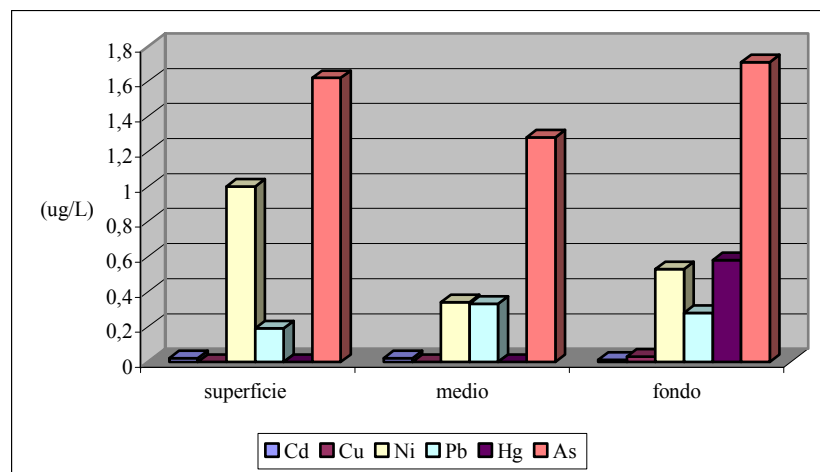
FIGURA N°10: Metales en Ilque en Primavera.**FIGURA N°11:** Metales en Huelmo en Otoño.**FIGURA N°12:** Metales en Huelmo en Invierno.

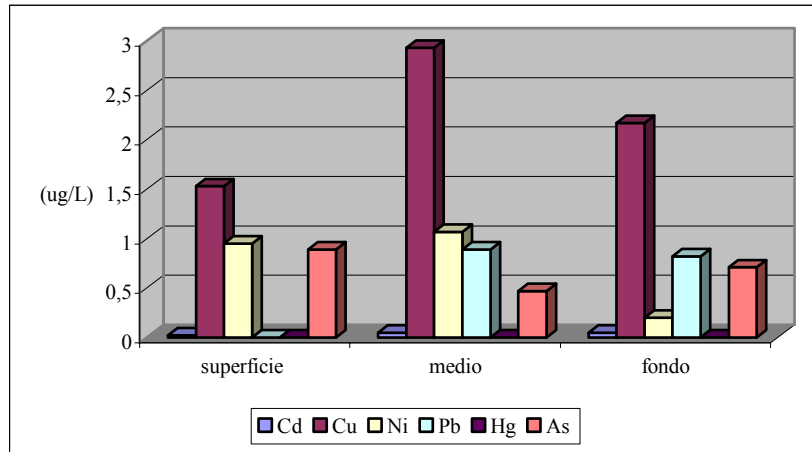
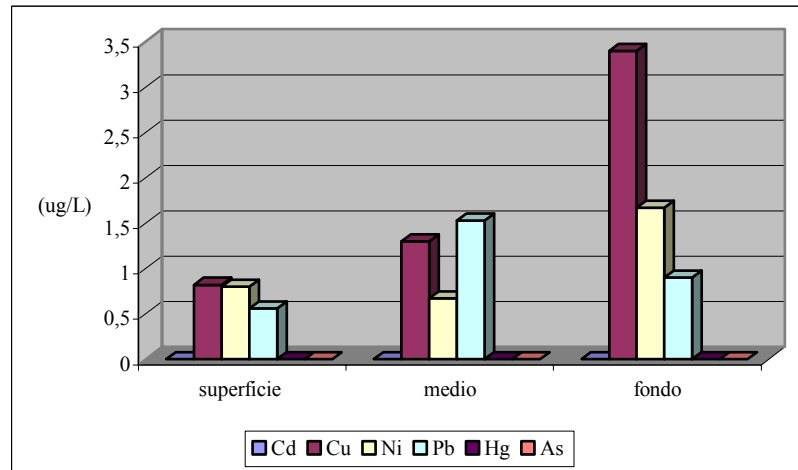
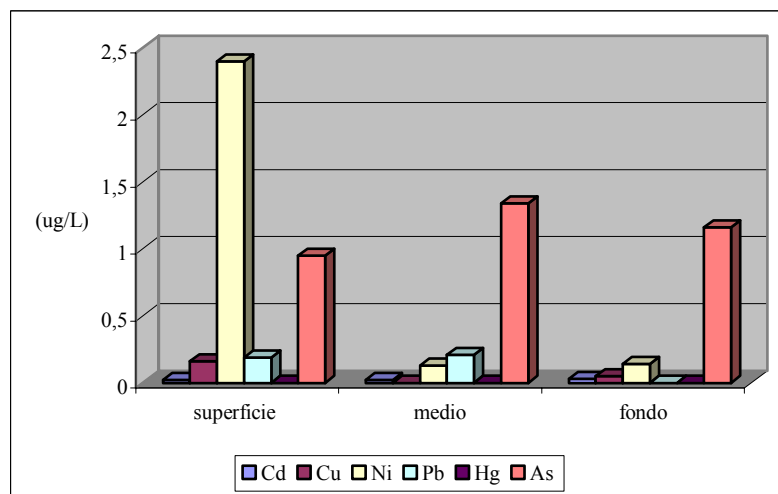
FIGURA N°13: Metales en Huelmo en Primavera.**FIGURA N°14:** Metales en Referencia en Otoño.**FIGURA N°15:** Metales en Referencia en Invierno.

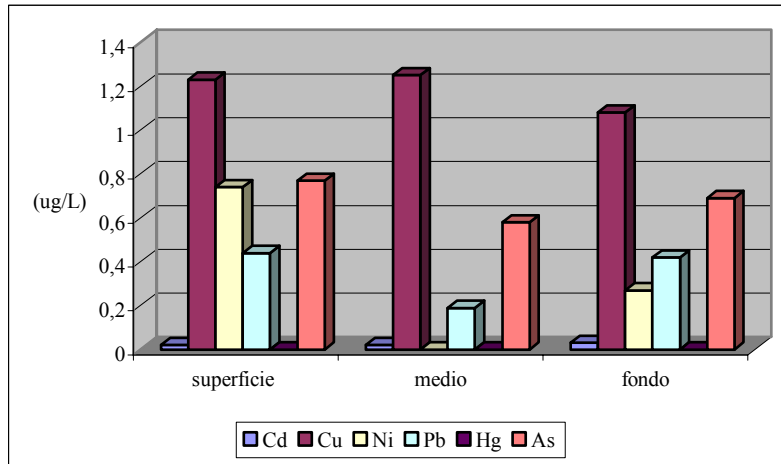
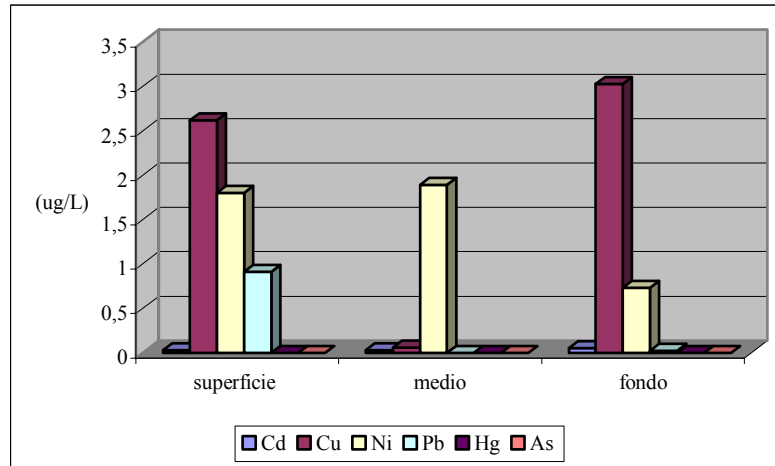
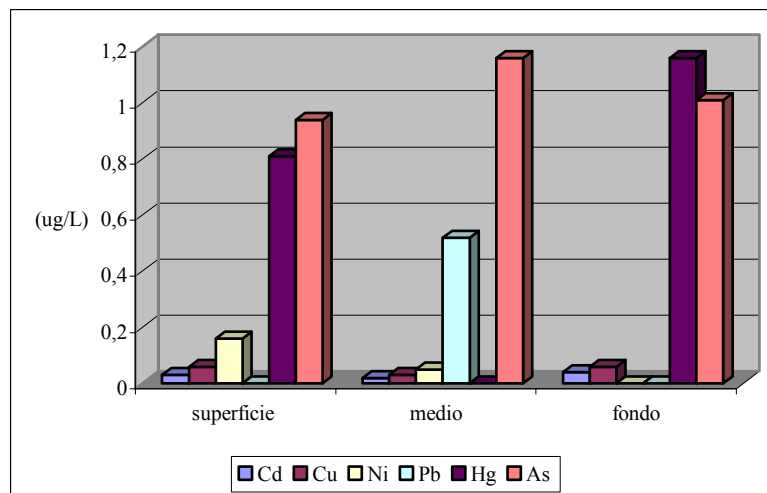
FIGURA N°16: Metales en Referencia en Primavera.**FIGURA N°17:** Metales en Metri en Otoño.**FIGURA N°18:** Metales en Metri en Invierno.

FIGURA N°19: Metales en Metri en Primavera.

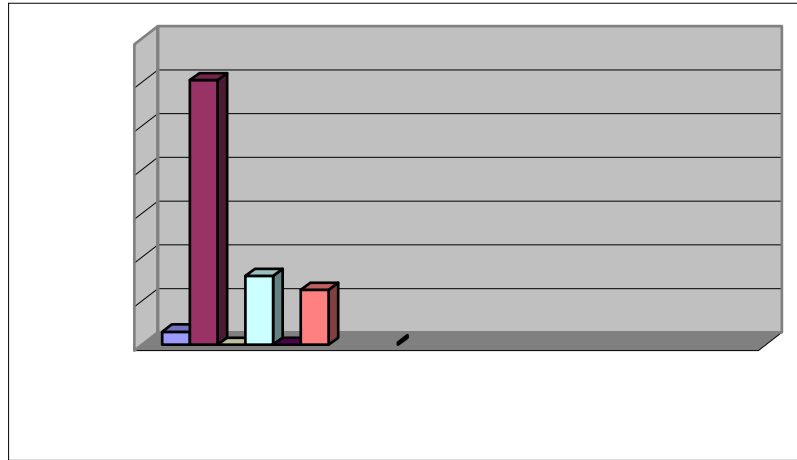


FIGURA N°20: Metales en Huito en Otoño.

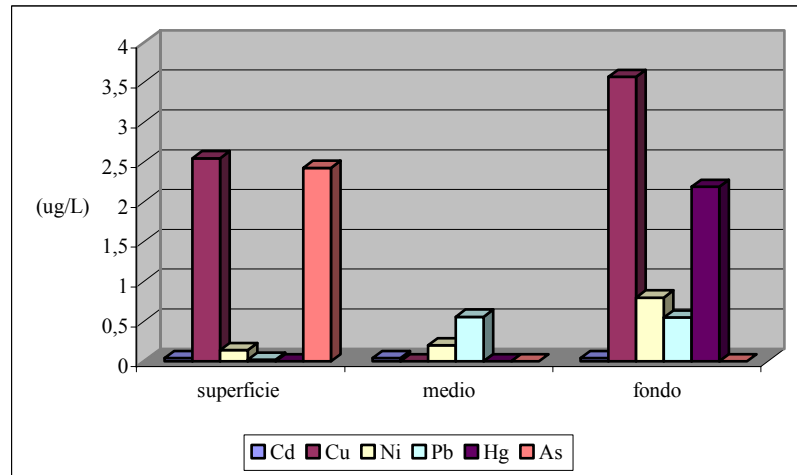


FIGURA N°21: Metales en Huito en Invierno.

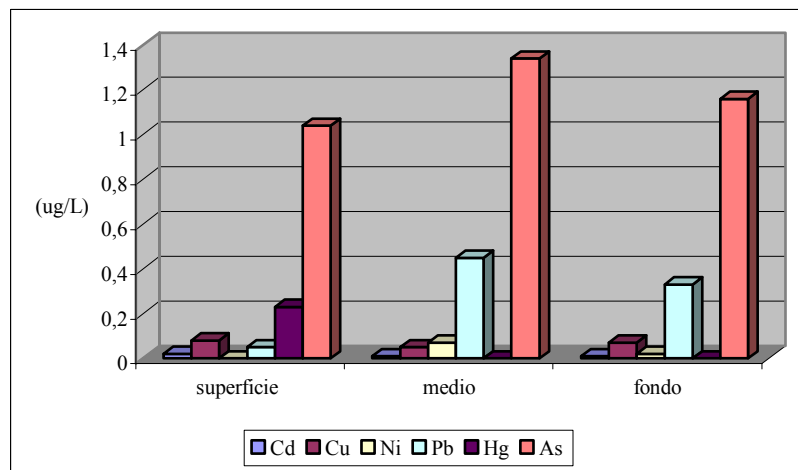
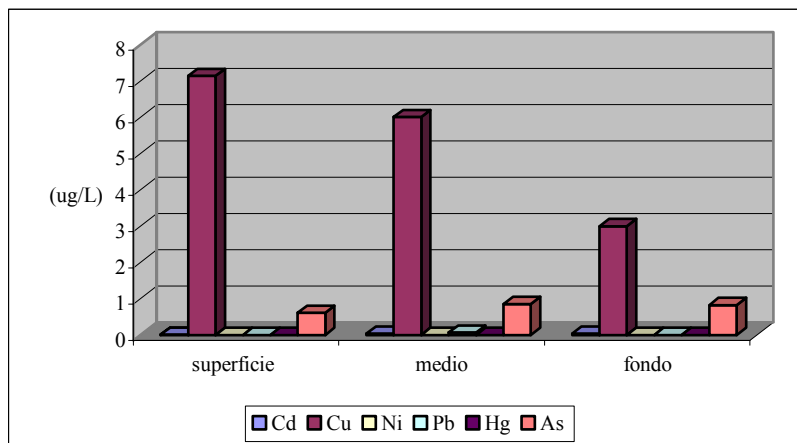


FIGURA N°22: Metales en Huito en Primavera.

CONCENTRACION DE METALES EN SEDIMENTO

FIGURA N°23: Metales en Puerto Montt.

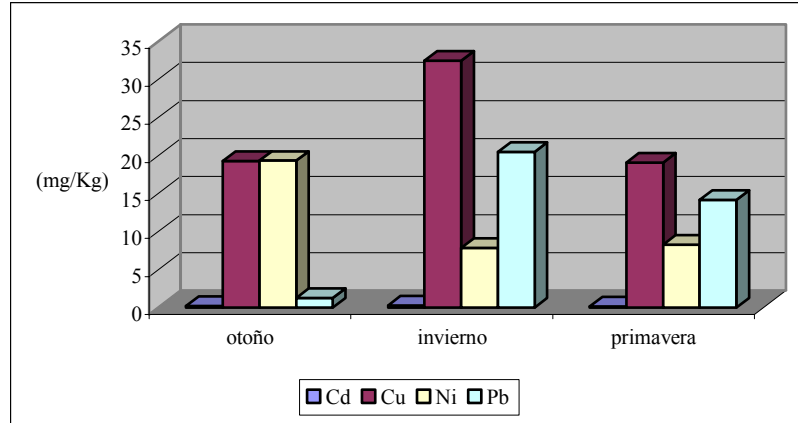


FIGURA N°24: Metales en Chiquihue.

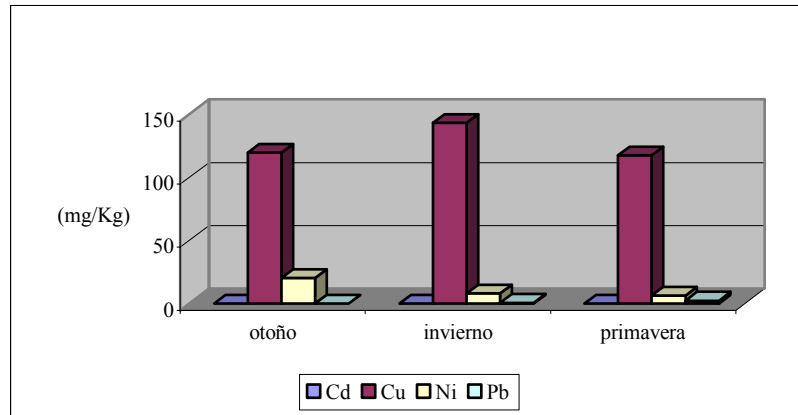


FIGURA N°25: Metales en Huelmo.

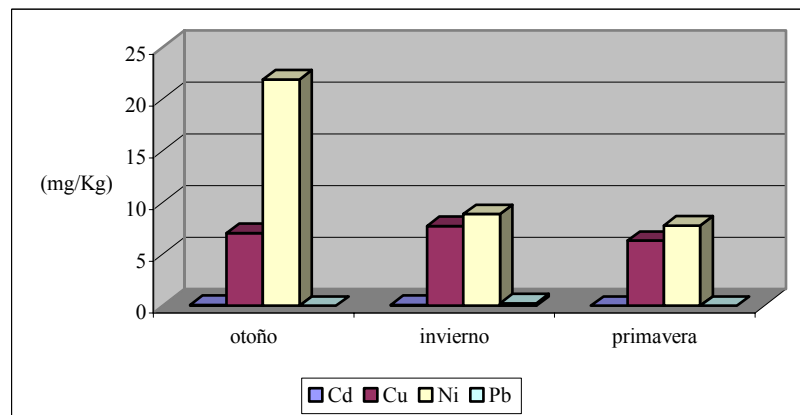


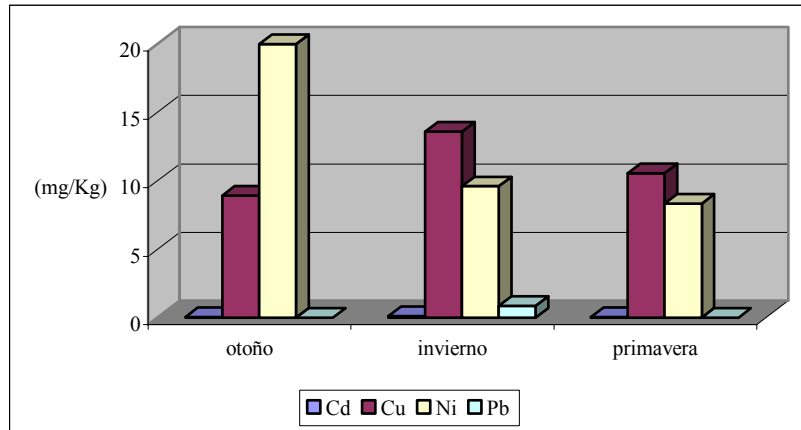
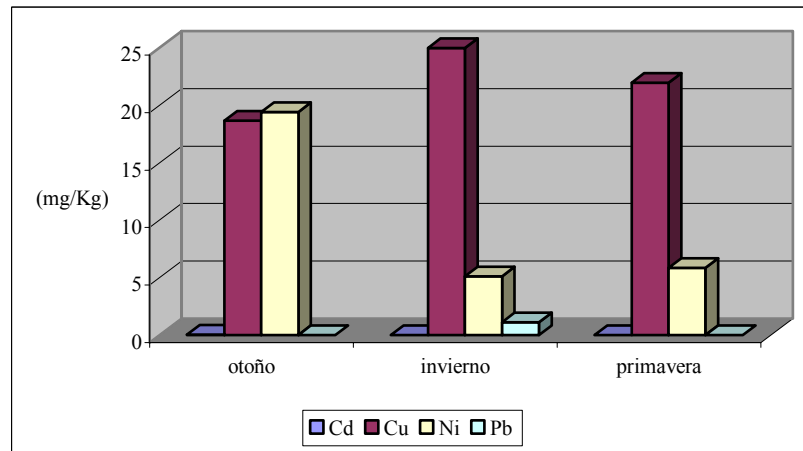
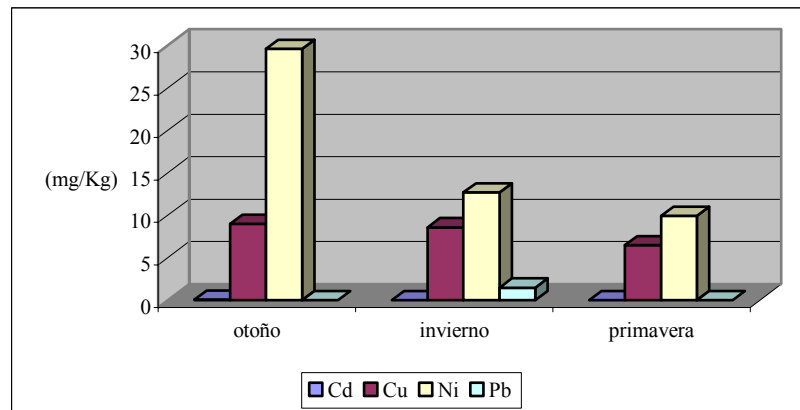
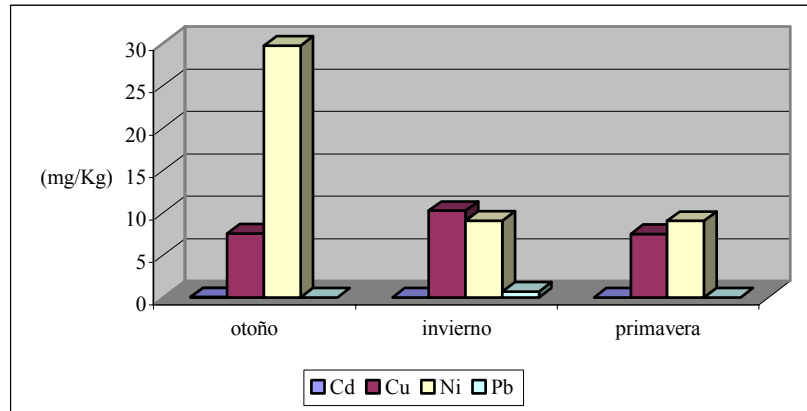
FIGURA N°26: Metales en Referencia.**FIGURA N°27:** Metales en Ilque.**FIGURA N°28:** Metales en Metri.

FIGURA N°29: Metales en Huito.

ANEXOS

ANEXO 1 . MAPA DEL LUGAR DE MUESTREO

CHILE



X REGION



Zona de Muestreo:

ANEXO 2.**1.- Análisis en Horno de Grafito****REACTIVOS**

Los reactivos utilizados en la digestión de las muestras y preparación de los estándares fueron ultra puros. Toda el agua usada fue desionizada (18 mΩcm).

- Ácido Nítrico (HNO₃), Suprapur, Merck, d = 1,4 g cm⁻¹
- APDC (Amonio Pirrolidona Ditiocarbaminato)
- DDDC (Dietilamonio-N,N-dietilditiocarbaminato), Riedel de Hein.
- N-hexano, Merck, 99% pureza
- Solución de amonio (25%), Merck.

Preparación de los estándares

Para obtener una solución mixta de Ni/Cu (30 ppb y 15 ppb, respectivamente) se tomaron 150 µL de solución de Ni⁺² 10 ppm, mas 75 µL de solución de Cu⁺² 10 ppm, junto con 5 mL de HNO₃ Suprapur y se completa a volumen final de 50 mL con agua desionizada.

La solución mixta de Cd/Pb (5 ppb y 15 ppb, respectivamente) se prepara usando 1250 µL de Cd⁺² 200ppb y Pb 600 ppb, mas 5 mL de HNO₃ Suprapur, aforando a 50 mL con agua desionizada.

El solvente se prepara con 5 ml de HNO₃, aforando a 50 mL con agua desionizada.

2.- Análisis a la Llama**Preparación de los estándares.**

Se preparan tres estándares con tres concentraciones diferentes para cada elemento. Para el Cadmio se usan 0,5 ml de Cd 10 ppm, obteniéndose 10 mL de una concentración de 0,05 ppm; se toma 1 ml de cadmio 10 ppm, obteniéndose 10 mL de una concentración de 0,1 ppm y 2,5 ml de cadmio 10 ppm, para 10 mL con una concentración de 0,25 ppm.

El cobre, níquel, cromo y plomo, se preparan todos en un mismo matraz, para el estándar 1, se toman 0,5 mL de cobre 100 ppm, 0,5 mL de níquel 100 ppm y 0,5 mL de plomo 100 ppm y se colocan en un matraz de 100 mL, aforando con solución de digestión, obteniéndose una concentración de cada elemento de 0,5 ppm. Para el segundo estándar se toma 1 mL de cada solución del metal, obteniéndose una concentración de 1,0 ppm, en cada uno de ellos, y para el tercer estándar se tomaron 2 mL de cada solución del metal, obteniéndose una concentración de 2,0 ppm.

3.- Análisis usando Generador de Hidruros

Preparación de estándar de Arsénico (As) de 1 ppm

Se toman 0,75 mL de HNO₃ concentrado, se le agregan 5 mL de solución que contiene 10 ppm de Arsénico y se aforan a 50 mL con agua deionizada.

4.- Análisis usando “Cool Vapor” para Hg

Se toman 10 mL de una solución que contiene Hg²⁺ 1000.8 ppm, y se aforan a 1000 mL con agua desionizada, obteniéndose una concentración de 10 ppm, luego se toman 0,75 mL de HNO₃ concentrado, se le agregan 5 mL de solución que contiene 10 ppm de mercurio, se agrega 1 mL de solución saturada de KMnO₄ y se aforan a 50 mL con agua deionizada, obteniéndose una solución de Hg de 1 ppm.

ANEXO 3

Preparación de soluciones para el análisis químico

Buffer citrato

Se disuelven 62.5 g de Diamonio hidrógeno citrato en 125 mL de agua deionizada, adicionando 60 mL de solución de amonio, calentando a alrededor de 45° C y completando a 250 mL con agua desionizada. Aparte se disuelven 2 g de Amonio Pirrolidona Ditiocarbaminato (APDC) y 2 g de Dietilamonio-N,N-dietilditiocarbaminato (DDDC) en la solución buffer citrato (moderado calentamiento) y completar a 100 mL de solución. Finalmente, se realiza un procedimiento de limpieza de la solución, por tres veces, agitando con CCl_4 por 20 minutos y antes de separar en un embudo de decantación de Teflón esperar 20 minutos.

Preparación del modificador de matriz para medición de Cd en Horno de Grafito

Reactivos: 2,5 mL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 2,5 mL HNO_3 , 1,0 mL de ácido bórico.

Se agregan 5 mL de solución $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 15 %, luego se agregan 5 mL de ácido nítrico monohidratado (10%), se agrega 2 mL de solución saturada de ácido bórico Suprapur (alrededor de 50 g/L) .

Preparación de modificador de matriz para medición de Pb en Horno de Grafito

Se utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ al 50 %, se preparan 50 mL (2,5 g en 50 mL de solución), se afora con agua desionizada.

Estándar de 1 ppm de Hg (Uso en “Cool Vapor” para determinación de Hg)

Se utilizan 5 mL de Hg 10 ppm, mas 1 mL de permanganato y 750 μ L de ácido nítrico, aforando a 50 mL con agua desionizada.

Solución de Borhidruro de Sodio (Uso en Generador de Hidruros y Cool Vapor)

Se pesan 5 gramos de hidróxido de sodio y 15 gramos de Borhidruro en un vaso de precipitado, se coloca la mezcla en un poco agua desionizada en el sonicador, para que la mezcla se disuelva lo mas posible. Se filtra con papel Watman y se coloca el filtrado en un matraz aforado de 500 mL, completando a volumen con agua desionizada.

Solución de Ácido Clorhídrico 1.5%

Se utiliza para la lectura de As y Hg. Se prepara midiendo 34 mL de HCl concentrado en una probeta convenientemente lavada y cebada , los que luego se vierten en un matraz aforado de 1 litro. Se llena hasta l aforo con agua deionizada y se agita.

ANEXO 4. Parámetros de Análisis en Horno de Grafito***CADMIO**

Longitud de onda : 228.8 nm.

Slit : 0.7 Low

Tipo de señal : AA – BG

Curva de calibración.

Solución	concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volumen tomado (μL)		
		Solvente	Solución	Modificador de Matriz
Blanco	0	20	0	10
Estándar 1	2	15	5	10
Estándar 2	4	10	10	10
Estándar 3	6	5	15	10
Estándar 4	8	0	20	10

El modificador de matriz utilizado fue el PdNO_3 . El límite de detección del equipo se calculo en $0.1 \text{ Cd } \mu\text{g L}^{-1}$.

Parámetros del Horno.

Step	Temp.	Ramp	hold	Gas Flow	Read
1	100	5	5	300	
2	110	20	20	300	
3	900	30	30	300	
4	2000	0	5	0	▲
5	2200	4	4	300	
6	30	5	5	300	

***COBRE**

Longitud de onda : 324.8 nm.

Slit : 0.7 Low

Tipo de señal : AA

Curva de calibración.

Solución	concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volumen tomado (μL)	
		Solvente	Solución
Blanco	0	20	0
Estándar 1	10	15	5
Estándar 2	20	10	10
Estándar 3	30	5	15
Estándar 4	40	0	20

El limite de detección del equipo se calculo en $0.4 \mu\text{g Cu L}^{-1}$.

Parámetros del Horno.

Step	Temp.	Ramp	hold	Gas Flow	Read
1	100	5	5	300	
2	110	20	20	300	
3	1050	10	20	300	
4	2400	0	5	0	▲
5	2400	1	3	300	
6	30	1	40	300	

***NIQUEL**

Longitud de onda : 232.0 nm.

Slit : 0.2 Low

Tipo de Señal : AA-BG

Curva de calibración.

Solución	concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volumen tomado (μL)	
		Solvente	Solución
Blanco	0	20	0
Estándar 1	10	15	5
Estándar 2	20	10	10
Estándar 3	30	5	15
Estándar 4	40	0	20

El limite de detección del equipo se calculo en $1.0 \mu\text{g Ni L}^{-1}$.

Parámetros del Horno.

Step	Temp.	Ramp	hold	Gas Flow	Read
1	100	5	5	300	
2	110	20	20	300	
3	1400	5	20	300	
4	2600	0	5	0	▲
5	2700	1	3	300	
6	30	1	30	300	

***PLOMO**

Longitud de onda : 283.3 nm.

Slit : 0.7 Low

Tipo de señal : AA- BG

Curva de calibración.

Solución	concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volumen tomado (μL)		
		Solvente	Solución	Modificador de Matriz
Blanco	0	20	0	10
Estándar 1	2	15	5	10
Estándar 2	4	10	10	10
Estándar 3	6	5	15	10
Estándar 4	8	0	20	10

El modificador de matriz utilizado fue $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. El limite de detección del equipo se calculo en $0.7 \mu\text{g Pb L}^{-1}$.

Parámetros del Horno.

Step	Temp.	Ramp	hold	Gas Flow	Read
1	100	5	5	300	
2	110	20	20	300	
3	900	30	30	300	
4	2000	0	5	0	▲
5	2200	4	4	300	
6	30	5	5	300	

ANEXO 5

TABLA N°1: Criterios de concentración de metales en sedimento por el Ministerio Ambiental de Notario (OME, 1991). Todas las unidades se expresan en µg/g. (Comisión Unión International,1982).

Metal	Concentración de Contaminantes
Mercurio (Hg)	0,3
Cadmio (Cd)	1,0
Cromo (Cr)	25,0
Cobre (Cu)	25,0
Plomo (Pb)	50,0
Zinc (Zn)	100,0

TABLA N°2: Criterio para concentración de metales en sedimento establecida por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1991). Todas las unidades se expresan en µg/g. (Comisión Unión International, 1982).

Metal	<u>No contaminado</u>	Contaminación moderada	Contaminación alta
Hg	<1.0	-	>1,0
Cd	-	-	>6,0
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Pb	<40	40-50	>60
Zn	<90	90-200	>200

TABLA N°3: Concentración de metales pesados en sedimentos en áreas representativas del río Calle-Calle (Quiroz *et al.*, 1992).

Metal	Concentración (µg/g)
As	0,05-9,10
Cd	0,12-2,70
Cr	0,7-937
Cu	2,0-50
Hg	0,7-2,16
Pb	2,5-15
Zn	5,8-213

TABLA N°4: Concentración de metales traza, expresadas en ppm en sedimentos no contaminados según USA/EPA y Canada/OME. En el caso de Holanda: B= bueno, E= evaluación, A= alarma (Senten & Charlier, 1991).

Metal	USA/EPA	Canada/OME	Holanda(Soil <u>Anality</u> Note)		
			B	E	A
As	3-8	8	85	85	150
Cr	25-75	25	480	480	100
Cu	25-50	25	35	90	400
Ni	20-50	25	35	45	200
Pb	40-60	50	530	530	100
Zn	90-200	100	480	1000	2000

TABLA N°5: Concentración en ppm de metales traza en sedimentos contaminados por la industria y la actividad urbana en Inglaterra y USA (Langston, 1990).

Metal	Severn (UK)	California (USA)
As	8	71
Cr	-	-
Cu	54	940
Ni	33	130
Pb	88	580
Zn	255	43

TABLA N°6: Características de los elementos metálicos presentes en agua de mar. (Según Ripley y Chester, 1971).

Elemento	Agua Oceánica (µg/L) para S = 35 ‰	Tiempo de residencia oceánica (años)	Especie (s) disuelta (s) mas probable (s)
Ni	2	$1,8 \times 10^4$	Ni^{+2}
Cu	3	5×10^4	Cu^{+2} , CuOH^+
Zn	5	$1,8 \times 10^5$	Zn^{+2}
Cd	5×10^{-2}	5×10^5	CdCl^+ , Cd^{+2}
Pb	3×10^{-2}	2×10^3	Pb^{+2} , PbOH^+ , PbCl^+
Hg	5×10^{-2}	$4,2 \times 10^4$	HgCl_4^{-2}
Cd	0.08	$1,8 \times 10^4$	Co^{+2}
Na	$1,1 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$	Na^+
Cl	1.99×10^7	-	Cl^+

ANEXO 6

TABLA N°7: Valores de Referencia para la concentración de metales ($\mu\text{g/g}$) en sedimentos del área (concentraciones máximas) y otros sitios geográficos, presentados con propósitos comparativos.

Metales	1	2	3*	4	5	6	7	8
[Cd]	ND	ND	0,6-9,5	3,1	2,2	2,4	5,8	2,2
[Cu]	49,00	29,2	35-125,9	27,7	23,6	29,4	67,0	31,5
[Zn]	28,55	25,0	88-285	77,6	53,9	81,1	257,5	**
[Pb]	10,73	10,0	11-80	17,4	14,7	12,0	54,6	22,2
[Hg]	0,08	0,03	**	0,38	0,25	**	**	**

Áreas geográficas:

1. Caleta Coloso. Este estudio, valor línea base (Sublitoral).
2. Caleta Coloso. Este estudio (intermareal)
3. Bahía Valparaíso.*valores extremos
4. Bahía San Vicente. Salamanca et al. 1988
5. Golfo de Arauco. Salamanca
6. Bahía San Vicente

TABLA N°8: Concentraciones de referencia para metales establecida por la Environmental Protection Agency.(4)

Metales	Agua de mar µg/L	Sedimentos mg/Kg	Organismos mg/Kg
Cadmio	9,30	1,60	1,9
Cobre	2,90	29,30	13,0
Cromo	50,0	104,70	0,1
Mercurio	0,025	-	0,4
Níquel	8,3	77,27	4,4
Plomo	8,5	11,11	1,0
Zinc	86,0	75,90	75,0