



Universidad Austral de Chile  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química y Farmacia

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

**DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN BIOTA (*Mytilus chilensis*) Y  
SEDIMENTOS DE LA BAHÍA DE CORRAL, PROVINCIA DE VALDIVIA, X REGIÓN.**

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

DOMINGO MARCELO VELÁSQUEZ HERNÁNDEZ

VALDIVIA – CHILE

AÑO 2005

A mis padres Omar y Sylvia, a mi hermano Mito,  
mi sobrina Cecita y en forma muy especial a  
Loreto y a nuestro pequeño hijo Matías.

## AGRADECIMIENTOS

Especialmente le agradezco a Dios, por caminar siempre a mi lado en los momentos buenos y llevarme en sus hombros en los momentos más difíciles de mi vida.

A la municipalidad de Corral por la ayuda financiera otorgada a través del convenio UACH – Municipalidad de Corral del 01-06-04.

A la dirección de investigación y Desarrollo (DID), de la Universidad Austral de Chile, por la ayuda financiera para realizar la investigación.

Al Dr. Eduardo Quiroz, por su apoyo, confianza, enseñanzas y buena disposición durante el desarrollo de esta tesis.

Al profesor Bernardo Jara, por su ayuda en los procedimientos, disposición, consejos y voluntad para el trabajo.

A los profesores Hernán Palma y Carlos Bertrán, por la corrección de los manuscritos.

A la tía Patricia por su paciencia y cariño, y al Dr. Dölz por su ayuda y apoyo en los momentos más difíciles de este camino.

A mis padres por su gran amor, infinita paciencia, por el respaldo en los momentos difíciles, por sus consejos y vivencias, y por apoyarme en este ciclo de vida.

A mi hermano por su amor, apoyo, amistad y lealtad.

A Loreto por su ejemplo, paciencia y amor, a sus padres Edgardo y María Inés por el apoyo y cariño, y a sus hermanos Axel, Cristian y Camila.

A Lidia Inés (Gordis) por su cariño, apoyo y paciencia.

A mi mentor Sergio Reyes, por su ejemplo y a su familia por el cariño y apoyo.

A Juan Carlos Toloza, por sus consejos y apoyo a lo largo de este camino.

A don Luis y la tía Mirta, por el cariño, apoyo, y por abrirme las puertas de su hogar.

A la familia Soto Matus, por su gran paciencia y apoyo, a la tía Ximena y a Juanito, y en especial a la abuelita Suny (Q.E.P.D.), por su cariño y buenos deseos.

A Evelyn, Ximena, Mauricio y Patricio, por los momentos buenos que vivimos y los no tan buenos.

A Jorge por su tiempo y disposición en los comienzos de este camino. A Luis Alberto por recibirme en Santiago y por toda su buena onda.

Y a todas aquellas personas que estuvieron junto a mí, y me apoyaron en este sueño, de corazón muchas gracias.

## INDICE

Resumen	5
Summary	6
Introducción	7
Materiales y Métodos	22
Resultados	24
Discusión y Conclusiones	28
Bibliografía	47
Tablas	60
Gráficos	68
Anexos	
Anexo 1: Metodología de Tratamiento de Muestras	76
Anexo 2: Análisis de Arsénico en Generador de Hidruros	79
Anexo 3: Digestión Ácida en Horno Microondas	82
Anexo 4: Análisis a la Llama	85
Anexo 5: Reactivos y Soluciones	87
Figuras	88
Fotografías	90

## RESUMEN

La actividad humana produce gran variedad de compuestos que son liberados a los ambientes terrestres, aéreos y acuáticos. Esta situación es atribuida a la existencia de variadas fuentes productoras de sustancias contaminantes en la zona costera, representada principalmente por residuos industriales líquidos y sólidos, y descargas de aguas servidas de origen urbano directamente al mar. Debido a este hecho, es que la contaminación del ambiente costero se ha elevado y en muchos casos ha excedido los puntos críticos, originando extensas áreas nocivas por la flora y fauna marina, muchas veces provocada por metales pesados. Por estos motivos nace el interés de determinar los niveles de algunos metales en biota y sedimentos de la bahía.

El área de estudio comprende al complejo estuarial valdiviano, más específicamente a la desembocadura de los ríos Valdivia y Tornagaleones y la Bahía de Corral.

Se utilizó Espectrometría de Absorción Atómica a la Llama para la determinación de Cr, Cu, Mn, Fe y Pb, y Generador de Hidruros para la determinación de As.

Las concentraciones promedios más altas detectadas fueron de 88,2 µg de Fe/ g de *Mytilus chilensis* (b.h.) en la estación de muestreo La Escuelita; en tanto que se detectaron  $4,2 \times 10^4$  µg de Fe/ g de sedimento (b.s.) en la estación de muestreo Las Coloradas y 352 µg de Mn/ g de sedimento en la estación de muestreo Carboneros.

Las altas concentraciones de estos elementos concuerdan con los resultados arrojados en el santuario de la naturaleza Carlos Anwandter, estudio realizado por la Universidad Austral de Chile.

## SUMMARY

The human activity generates a great variety of components that are released to terrestrial, aquatic and aerial ambient. This situation is attributed to the existence of a variety of substances that contaminate in the outward zone, mainly represented by solid and liquid industrial residues, and unloading contaminated water from cities directly to the sea. Due to this, pollution of outward ambient has increased and in most cases it has exceeded critic points, originating extensive noxiuos areas to marine flora and fauna, many times it is provoked by heavy metals. For these motives appears the interesting of specifying levels of some metals in "biota" and sediments in the bay.

The studied area includes the estuarial complex of Valdivia, more specifily the mouth of Valdivia and Tornagaleones rivers and the bay of Corral.

Flame Atomic Absorption Spectrometry (F-AAS) was used to analyze Cr, Cu, Mn, Fe, Pb and Hydride Generator to analyze As.

The higher average concentrations detected were of 88,2 µg of Fe/ g of *Mytilus chilensis* (b.h.) in the sample station "La Escuelita", when  $4,2 \times 10^4$  µg of Fe/ g of sediment were detected in sample station "Las Coloradas" and 352 µg of Mn/ g of sediment in the sample station "Carboneros".

High concentration of these elements accord with thrown results by the nature sanctuary "Carlos Anwandter", study made by "Universidad Austral de Chile".

## INTRODUCCIÓN

La actividad humana produce gran variedad de compuestos que son liberados a los ambientes terrestres, aéreos y acuáticos. La introducción de un determinado producto antropogénico puede o no introducir desequilibrios en un ecosistema que conduzcan a su deterioro (Tortorelli & Hernández, 1995).

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; Alarcón, 2003).

Según White & Rainbow (1987) esta situación es atribuida a la existencia de variadas fuentes productoras de sustancias contaminantes en la zona costera, representada principalmente por residuos industriales líquidos y sólidos, y descargas de aguas servidas de origen urbano directamente al mar. Debido a este hecho, es que la contaminación del ambiente costero se ha elevado y en muchos casos ha excedido los puntos críticos, originando extensas áreas nocivas para la flora y fauna marina (Díaz, 1993; Nelson, 1996).

Los cambios biológicos debidos a la contaminación, ocurren en todos los niveles de organización, desde molecular hasta nivel de comunidad (Paredes, 1998; Alarcón, 2003; Figueroa, 2004). De acuerdo a Waldichuck (1974) y Ahumada (1994) dentro de los contaminantes tenemos los denominados metales pesados que son peligrosos debido a su alta toxicidad y largo período de residencia en suelos, sedimentos, flora y fauna (Paredes, 1998).

Los metales pesados se definen arbitrariamente como aquellos metales cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Dichos metales se encuentran en forma natural en la corteza terrestre en diferentes concentraciones (PNUMA, 1980). Estos elementos también son llamados “metales trazas” que 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 (Nelson, 1996; Rozas, 2001).

Para llevar a cabo sus funciones, los organismos vivos requieren de diversos iones inorgánicos esenciales como son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Otros iones, que también se hallan en el ambiente son ya sea tóxicos y sin alguna actividad biológica asociada (por ejemplo, los metales pesados  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ), o bien, son esenciales, pero son tóxicos cuando se encuentran en concentraciones relativamente elevadas (tal como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) (Moreno & Devars, 1999).



Todos los metales se transportan en forma cíclica a través del medio ambiente (ver figura 1). Los procesos de erosión facilitan su eliminación de las rocas, posteriormente los metales emitidos son transportados siguiendo distintos mecanismos, algunos de estos incluyen ingesta y transformación por parte de plantas y microorganismos. Los ciclos biogeoquímicos naturales de los metales se ven frecuentemente alterados por las actividades del hombre (Spiro & Stigliani, 2004).

La contaminación por metales pesados puede ser de origen natural o antropogénico. Estos entran a los diferentes ambientes provenientes de fuentes como depositación atmosférica, actividad volcánica, que libera vapores y ceniza, uso de combustibles fósiles, la minería y metalurgia, descargas industriales y urbanas, utilización de pesticidas y herbicidas. Muchos metales pesados son muy usados en tuberías, baterías, cables, pigmentos (pinturas), gasolina, soldaduras y productos de acero (Paredes, 1998)

La erosión de la línea divisoria de aguas constituye una contribución significativa de metales a la bahía, sin embargo, la concentración de contaminantes metálicos en el área sugiere, que los desperdicios industriales y urbanos son las fuentes más importantes de metales (Sericano & Pucci, 1982).

Los sedimentos de un ecosistema acuático reflejan la calidad de sus aguas (Azevedo *et al.*, 1988). Después de ingresar los metales pesados al ambiente marino a

través de fuentes naturales y/o antropogénicas, son distribuidos a través del agua, hacia la biota y sedimentos (Soto, 2001).

El perfil de sedimentos, no la columna de agua, refleja mejor “el clima de contaminación” de metales en el cuerpo de agua costero (Ryan & Windom, 1988).

Según Ahumada (1994) los sedimentos marinos y estuariales son una matriz ambiental que por su origen integra en el tiempo los cambios geoquímicos que ocurren en la columna de agua. De tal forma que estudios de mediano y largo plazo pueden aportar interesantes antecedentes en la historia de alteración de un área (Nelson, 1996). Las concentraciones de metales pesados en sedimentos generalmente son más altas que las encontradas en el agua, razón por la cual son ampliamente utilizados como indicadores de la contaminación que han sufrido los ecosistemas marinos (Soto, 2001).

Por lo tanto, los metales pesados que son inmovilizados en los sedimentos constituyen un riesgo potencial en la calidad del agua y la biota debido a que pueden ser liberados de nuevo a la fase acuosa (Soto, 2001).

La ingesta de metales pesados en los organismos acuáticos puede depender del hábitat y hábitos alimenticios. Las especies filtradoras y organismos planctónicos están más expuestos a los metales pesados disueltos en el agua, o asociados a partículas. Los sedimentívoros y la meiofauna por otra parte, captan los metales al ingerir

partículas sedimentarias y las aguas asociadas a los poros del sedimento, así como los metales presentes en las bacterias que viven asociadas al sedimento (Salomons *et al.*, 1988).

Conforme a Waldichuck (1974) Langston (1990) Fortoul *et al.* (1996) la exposición a concentraciones muy altas de metales pesados puede llevar a la muerte de los individuos, así como, la exposición a concentraciones más bajas por periodos prolongados produce el mismo efecto letal (Paredes, 1998). Los efectos subletales de los metales pesados, en una gran variedad de organismos, conducen a cambios en su morfología o histología; fisiología (crecimiento, desarrollo, capacidad de nado, respiración y circulación); bioquímica (química sanguínea, actividades enzimáticas), y endocrinología, conducta y reproducción (Bryan, 1976). El incremento de metales pesados en sistemas marinos (esteros, lagunas, bahías) ha provocado la degradación del ecosistema produciendo mortandad principalmente en los estadios larvales y juveniles de aquellas especies que tienen la propiedad de ser organismos filtradores (Soto, 2001).

Según Paredes (1998) 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 (Alarcón, 2003).

El **arsénico** es un elemento que se encuentra comúnmente en aire, agua, suelo y es usado extensamente en medicina, agricultura e industrias (Alarcón, 2003). En determinadas zonas del planeta y por causas de origen natural o antropogénico, los niveles de As pueden llegar a ser muy elevados como en Argentina, Bangladesh, Chile, China, India y Taiwán. Los habitantes de estos países, presentan graves patologías asociadas a una exposición crónica a arsénico inorgánico, que mayoritariamente suele realizarse a través del agua de bebida. Para el resto del planeta, el mayor aporte de arsénico para el hombre se realiza a través de los alimentos de origen marino. (Díaz & García, 2003).

La mayor parte del arsénico producido domésticamente proviene de la manufactura de productos agrícolas tales como insecticidas, herbicidas, fungicidas, 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 arsénico; de aguas contaminadas provenientes de minas, aguas cloacales, y mineralización natural de aguas. Es un elemento teratogénico y carcinogénico que atraviesa la barrera placentaria y produce muerte fetal y malformaciones en varias especies de mamíferos (Alarcón, 2003).

Los síntomas de intoxicación por arsénico en seres humanos, pueden ser agudos o crónicos. Ambos producen alteraciones en el sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular y nervioso. Los efectos descritos, pueden ser variables y en caso extremo producir cáncer gastrointestinal, respiratorio o de vejiga (Díaz & García, 2003).

El **cobre** 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. La toxicidad acuática debida al cobre está bien estudiada, y hay evidencia experimental de que un considerable número de especies son sensibles a concentraciones disueltas tan bajas como 1 – 10 µg/L (Bryan & Langston, 1992). Este elemento es abundante en el medio ambiente y esencial para el crecimiento normal y metabolismo de todos los organismos vivos. Las descargas de cobre en la biosfera global son debidas principalmente a actividades humanas, especialmente minería, producción, refinería y el tratamiento y reciclado de productos industriales y desperdicios. Algunos compuestos, especialmente sulfato de cobre, 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 ecoparasitos de peces y animales de consumo humano (Plassche, 1997; Quilodrán, 2002; Eisler, 2002; Alarcón, 2003).

Los compuestos de cobre 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; Alarcón, 2003).

El **romo** de origen antropogénico proviene principalmente de la utilización en la elaboración de pigmentos, baterías de alta temperatura, fungicidas, curtidos de pieles,

tratamiento de superficies, industrias papeleras (ejemplo: pulpa y cartón), química orgánica e inorgánica y factorías de textiles. El cromo también se utiliza en las industrias productoras de cemento. Además, se utiliza para producir ferro-cromo y cromo metálico que usualmente son aleados con Fe y Ni. Más del 60% del cromo utilizado por la industria metalúrgica lo es para la fabricación de acero inoxidable (Cr, Fe y Ni). También interviene en la tinción de fibras y textiles, en litografía y como recubrimiento protector de utensilios sometidos a intenso desgaste (Rozas, 2001).

El cromo trivalente es un elemento traza importante para el metabolismo insulínico, ya que estabiliza los niveles de azúcar en la sangre, al activar la producción de insulina, además reduce los niveles de colesterol y triglicéridos, tanto en el ser humano como en los animales. Sin embargo, los compuestos de cromo hexavalente son altamente tóxicos y se ha demostrado que poseen gran capacidad carcinogénica. Los diversos compuestos de este elemento, pueden atravesar la placenta, lo cual representa un alto riesgo para los embriones y fetos. La intoxicación aguda con compuestos del cromo hexavalente, se manifiesta por ejemplo, en lesiones renales, mientras que la intoxicación crónica, puede producir mutaciones en el tracto gastrointestinal, así como acumulación del elemento en el hígado, riñón, glándula tiroidea y en la médula ósea (Díaz & García, 2003).

Se ha mostrado que el cromo (III) y (VI) se acumulan en muchas especies, especialmente en peces que se alimentan en el fondo, como el *Ictalujrus nebulus*; y

en bivalvos como la ostra (*Crassostrea*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de concha suave (*Mya arenaria*) (Kimbrough *et al.*, 1999).

La toxicología acuática de cromo también depende según la especificación, siendo el cromo (III) mucho menos disponible biológicamente y tóxico que el cromo (VI). Esto se ha observado en percebes, *Balanus sp.*, y en el poliqueto *Neanthes arenaceodentata*. Los experimentos han mostrado que el número de descendencia producido por el *Neanthes arenaceodentata* estuvo reducido por la exposición a 39µg/L de cromo (VI) disuelto (Bryan & Langston 1992).

La deficiencia de **hierro** aumenta la absorción de algunos metales tóxicos, como el cadmio. El consumo excesivo de hierro absorbible durante largos períodos puede causar trastornos de la corriente sanguínea y cirrosis hepática. Así ha ocurrido en el África meridional, donde la cerveza local tenía un elevado contenido de hierro, y los utensilios de cocina añadían más hierro al régimen alimentario. La ingestión accidental de grandes cantidades de hierro ha causado también casos de envenenamiento grave de niños. Todos estos efectos son mucho más comprobables que las informaciones sobre la influencia del óxido de hierro en la aparición de cáncer de pulmón en obreros expuestos al hierro en su puesto de trabajo (PNUMA, 1980).

El **manganeso** es uno de los elementos más abundantes en la corteza de la Tierra y en los suelos, las aguas y los seres vivos. La extracción de los minerales de manganeso, los procesos metalúrgicos y otras utilidades industriales del metal

pueden causar contaminación por humos, polvo y aerosoles, principalmente de óxidos de manganeso. También puede haber cierta contaminación del medio ambiente debido a la utilización de compuestos de manganeso para fabricar linóleo, cerillas, material pirotécnico y pilas secas, la adición a los combustibles de aditivos de manganeso orgánico y la introducción del metal en fertilizantes y fungicidas (PNUMA, 1980).

El envenenamiento por manganeso, especialmente como resultado del taladrado de aleaciones a gran velocidad, que produce grandes cantidades de polvo de dióxido de manganeso, constituye un posible peligro industrial. Se han registrado más de 400 casos de envenenamiento crónico por manganeso. La inhalación excesiva ha sido causa de neumonía entre los trabajadores, se ha informado que la inhalación y la ingestión de agua altamente contaminada han dado lugar a trastornos cerebrales crónicos irreversibles similares a la enfermedad de Parkinson (PNUMA, 1980).

Las causas de origen natural, originan una contaminación por **plomo** muy baja. Las actividades industriales son las mayores fuentes del contaminante. Las actividades de la minería del plomo son las fuentes de exposición más conocidas, aunque otras actividades humanas pueden contribuir a la presencia de plomo en el ambiente (Díaz & García, 2003). En los países donde se continúa usando el petróleo con plomo, la mayor parte de las emisiones son de fuentes móviles y fuentes estacionarias de combustión de petróleo (Figuroa, 2004).



El daño ocasionado por plomo en el ser humano, se centra en varios sistemas, siendo los más importantes el nervioso, hematopoyético y renal (Díaz & García, 2003). Este elemento penetra en el organismo fundamentalmente por vía digestiva, no descartándose la absorción cutánea ni la entrada a las vías respiratorias por inhalación, produce una enfermedad conocida como saturnismo profesional, también llamada plumbosis, la cual se caracteriza por una acumulación crónica de este metal. Se acumula en los huesos lentamente, impidiendo el crecimiento y deteriorando el cerebro. En niveles muy altos puede causar ataques epilépticos, estado de coma e incluso la muerte. Los síntomas que pueden presentarse como resultado del envenenamiento por plomo, además de la reducción de las funciones mentales, son dolor de cabeza, náuseas, hiperirritabilidad, pérdida del apetito y debilidad general (Figuroa, 2004).

Los lactantes y niños en edad preescolar, constituyen un grupo muy expuesto en lo que concierne a la absorción y toxicidad del plomo. Uno de los primeros y más importante efecto del plomo en el organismo humano, es la alteración de la síntesis del grupo HEM (Díaz & García, 2003).

El plomo es también tóxico a toda la biota acuática, y aunque no se le considera uno de los metales más móviles, existe evidencia apreciable que muestra biodisponibilidad de plomo asociado a sedimentos hacia las especies que habitan el fondo (Bryan & Langston, 1992).

Estudios que involucran invertebrados (ostiones, erizos, caracoles, copépodos y pulgas de agua) frecuentemente reportan una reducción en el crecimiento, fertilidad y supresión de la reproducción, así como mortalidad a concentraciones de ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) (WHO, 1989).

Los metales pesados anteriormente mencionados, muchas veces son utilizados como indicadores de contaminación ambiental. Así, por ejemplo, la presencia de ciertos metales pesados en algunas especies de algas, moluscos o peces, se usan para establecer el grado de contaminación del ambiente acuático (Díaz, 1993).

En Chile los estudios sobre acumulación de metales pesados en sedimentos y organismos han sido más bien escasos y dispersos, citándose entre los primeros el de Hoffman (1978), quien analizó la distribución de mercurio en agua, sedimento y organismos del Estuario Lengua (Concepción, Chile). También se han realizado estudios en la bahía de San Vicente, (Concepción, Chile) por Gallardo (1984), Chuecas (1989), Ahumada (1993) y Díaz (1993), donde existe un alto volumen de desechos domésticos e industriales y de actividades portuarias (Nelson, 1996; Rodríguez *et al.*, 1995; Villalobos, 1997).

En la X Región se han realizado algunos estudios de acumulación de metales pesados. Entre ellos se cuenta con el de Koch (1986), quien determinó los niveles de mercurio en *Mytilus chilensis* (choritos) en el Golfo de Corcovado y estuario de Reloncaví, el de Adriazola (1985), en cuatro bancos de choritos en la Bahía de Corral y

el de Mera (1985), en tres especies de peces en la misma bahía (Nelson, 1996; Alarcón, 2003; Paredes, 1998).

Estudios llevados a cabo por Quiroz *et al.* (1992), en el ecosistema estuario del río Calle-Calle demuestran la presencia de metales pesados en la columna de agua y sedimento de esta zona, siendo alguno de ellos de una concentración relativamente alta (Nelson, 1996; Contreras, 1998).

Durante los últimos años el ecosistema estuarial de Valdivia se ha visto afectado por una tasa creciente de alteraciones antropogénicas, que dicen relación especialmente con la contaminación por aguas servidas, desechos industriales y domésticos, y la actividad agrícola y ganadera. Por muchos años el sistema estuarial ha constituido un vertedero natural para residuos domiciliarios e industriales líquidos, semisólidos y sólidos. La concentración medioambiental de metales pesados ha aumentado debido a la intensificación de la urbanización, desarrollo industrial y utilización de nuevos compuestos químicos con diversas aplicaciones, especialmente en la agricultura y forestación (Palma, 2004).

Datos sobre la densidad de la población de choritos en la zona de Carboneros, Puerto Claro, Punta Castillito y Las Coloradas son antiguos (Deppe, 1975), y actualmente sólo se posee información sobre navajuela y huepo (Jaramillo *et al.*, 1995), sin embargo, encuestas hechas a los pescadores, que han sido afectados durante los últimos tres años por una creciente merma en la producción, revela que las semillas

sembradas en esta zona no alcanzan a crecer más de un par de centímetros, observándose una pronta mortalidad. La repoblación de esta especie resulta imposible, y mucho menos con juveniles traídos de otras zonas (Palma, 2004).

## **HIPOTESIS DE TRABAJO**

Estos antecedentes llevan a plantear una de las muchas hipótesis que explicarían la problemática planteada: “La disminución de la población de *Mytilus chilensis*, en la zona de la desembocadura del Estuario del Río Valdivia, se debe a contaminación provocada por metales pesados como As, Cr, Cu, Fe, Mn y Pb”.

**Objetivos generales:**

Determinar la concentración de metales traza en muestras de Biota (*Mytilus chilensis*) y Sedimento de la Bahía de Corral.

Determinar posible relación causa-efecto entre las concentraciones medidas y la mortalidad observada de esta especie y como pudiera afectar a la población humana que está en contacto con ellos.

**Objetivos específicos:**

Detectar y cuantificar As, Cr, Cu, Fe, Mn y Pb en sedimento de los puntos de muestreo.

Detectar y cuantificar As, Cr, Cu, Fe, Mn y Pb en *Mytilus chilensis* de los puntos de muestreo.

Determinar el posible origen del o los tóxicos encontrados en las matrices analizadas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

El estuario de Valdivia se ubica aproximadamente en 39° 50' S y 73° 20' W, drena al mar una superficie total de 11.119 Km<sup>2</sup> correspondiente a la cuenca del Río Valdivia (Paredes, 1998). Está conformado por los estuarios mayores de los ríos Valdivia, Tornagaleones y Cruces, los estuarios menores de los ríos Guacamayo, Cantera y Angachilla, y los canales mareales Cantera y Cau-Cau (Montgomery & Dietrich, 1988). El ancho promedio es de 700 m, con una profundidad promedio de 3 a 5 m. La desembocadura se localiza entre la Punta de Niebla y Punta Carboneros, en la Bahía de Corral (Paredes, 1998). Todo el sistema estuarial de Valdivia es de tipo mezcla parcial, es decir, existe una gradación paulatina de salinidad de fondo a superficie, y de boca a cabecera (Pino *et al.*, 1994).

## Muestreo

Los muestreos se llevaron a cabo en el estuario de Valdivia y en la Bahía de Corral, se recolectaron muestras de sedimentos y de la especie *Mytilus chilensis* (Molusco, Bivalvo). Las fechas de recolección fueron: Octubre de 2003 (muestreo 1), Enero de 2004 (muestreo 2), Septiembre de 2004 (muestreo 3) y Enero de 2005 (muestreo 4).

Las muestras de *Mytilus chilensis* fueron extraídas de las estaciones de muestreo: Punta Castillito, Las Coloradas, La Escuelita y Las Canteras, mediante buceo autónomo. Sin embargo, en la estación de muestreo Las Coloradas en lugar de obtener *Mytilus chilensis* se encontró *Choromytilus chorus* (Molusco, Bivalvo), al cual se sometió al mismo tratamiento que a *Mytilus chilensis*.

Las especies muestreadas fueron introducidas en bolsas plásticas, llevadas al laboratorio y congeladas a -4 °C para su posterior análisis. Se analizaron diez individuos por cada muestreo.

Cada individuo fue separado de su concha con la ayuda de utensilios adecuados, fueron posteriormente homogenizados, para luego ser digeridos. Anexo 1.

Las muestras de sedimentos fueron extraídas de las estaciones de muestreo: Las Coloradas, La Escuelita, Guacamayo, Punta Castillito, Bahía de Corral, Las Canteras y Carbonero mediante buceo autónomo, se tomaron tres replicas en cada punto de muestreo. Fueron introducidas en bolsas plásticas, llevadas al laboratorio y congeladas a -4 °C para su posterior análisis. Anexo 1.

(Georeferenciación de los puntos de muestreo, ver Pág. N° 87).

## RESULTADOS

### Biota

#### Arsénico

Para arsénico la mayor concentración se detectó en La Escuelita con  $0,54 \mu\text{g/ g}$  y la más baja fue de  $0,001 \mu\text{g/ g}$  en Las Coloradas, ambas en el primer muestreo.

#### Cobre

En Las Coloradas con una concentración de  $1,60 \mu\text{g/ g}$  en el tercer muestreo se detectó la concentración de cobre más alta, en tanto que en la Escuelita se detectaron  $0,67 \mu\text{g/ g}$  en el primer muestreo, siendo la más baja.

#### Cromo

La concentración más alta de cromo se detectó en Punta Castillito con una concentración de  $0,47 \mu\text{g/ g}$  en el primer muestreo y la más baja en Las Coloradas siendo esta de  $0,09 \mu\text{g/ g}$  en el segundo muestreo.

#### Hierro

Para el elemento hierro la mayor concentración se detectó en el tercer muestreo y fue de  $155 \mu\text{g/ g}$  en Punta Castillito. En tanto, la concentración más baja que se detectó fue de  $55,9 \mu\text{g/ g}$  en Las Coloradas del cuarto muestreo.



**Manganeso**

Por su parte la mayor concentración de manganeso se detectó en el lugar de muestreo Las Coloradas siendo esta de 1,86  $\mu\text{g/ g}$  y la menor de 0,71  $\mu\text{g/ g}$  en La Escuelita, en el tercer y cuarto muestreo respectivamente.

**Plomo**

La mayor concentración de plomo fue de 0,33  $\mu\text{g/ g}$  en el segundo muestreo, y la más baja de 0,01  $\mu\text{g/ g}$  en el tercer muestreo, ambas detectadas en Las Canteras.

## **Sedimento**

### **Arsénico**

El elemento arsénico se detectó en mayor concentración en Las Coloradas del cuarto muestreo con 14,16 µg/ g y la menor concentración en la Bahía de Corral con 6,22 µg/ g en el primer muestreo.

### **Cobre**

El cobre se detectó en mayor concentración en Las Coloradas del segundo muestreo, siendo de 35,41 µg/ g y la más baja de 19,06 µg/ g en Punta Castillito del tercer muestreo.

### **Cromo**

El cromo, por su parte, alcanzó una concentración de 36,64 µg/ g en el primer muestreo realizado en Punta Castillito y la más baja fue de 12,85 µg/ g detectada en la Bahía de Corral, esto en el cuarto muestreo.

### **Hierro**

La concentración más alta de hierro detectada fue de  $4,4 \times 10^4$  µg/ g y la más baja de  $2,4 \times 10^4$  µg/ g en el tercer y cuarto muestreo respectivamente, ambas concentraciones detectadas en la Bahía de Corral.

**Manganeso**

La mayor concentración de manganeso se detectó en el lugar de muestreo Las Canteras, alcanzando la concentración de 388  $\mu\text{g/ g}$ , por su parte, la menor concentración se detectó en el lugar de muestreo Bahía de Corral siendo esta de 181  $\mu\text{g/ g}$ , ambas detectadas en el cuarto muestreo.

**Plomo**

Por último, la mayor concentración detectada de plomo en sedimento fue de 12,37  $\mu\text{g/ g}$  en el segundo muestreo realizado en la Bahía de Corral y la más baja en Las Canteras realizada en el cuarto muestreo, con una concentración de 4,53  $\mu\text{g/ g}$ .

## **DISCUSIÓN**

De las estaciones Las Canteras y Carboneros del primer muestreo; Carboneros del segundo; Guacamayo del tercero y por último, Guacamayo y Carboneros del cuarto muestreo no se obtuvieron muestras para análisis de arsénico, cobre, cromo y plomo. Todos los resultados reportados de las muestras de sedimentos están expresados como base seca.

### **Cobre**

Podemos observar que, según los estándares establecidos para sedimentos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), para el metal pesado cobre las concentraciones en Las Coloradas y Bahía de Corral del primer muestreo; La Escuelita, Punta Castillito y Las Canteras del tercer muestreo más la Bahía de Corral del cuarto muestreo están en la categoría de sedimentos no contaminados. Los restantes lugares de muestreo para este elemento muestran concentraciones de cobre que entran en el rango de contaminación moderada según la USEPA (1991).

Hay que resaltar que la concentración de cobre en La Escuelita del tercer muestreo está en el borde superior del límite para sedimentos no contaminados, con una concentración de 24,45  $\mu\text{g/g}$  de cobre. (Tabla N° 9).

## **Cromo**

Del primer muestreo Las Coloradas, Guacamayo y Bahía de Corral entran en el rango de concentración para sedimentos no contaminados, pero hay que resaltar que el lugar de muestreo Bahía de Corral esta justo en el límite superior de la categoría con una concentración de 24,64  $\mu\text{g/g}$  de cromo.

En La Escuelita, Guacamayo y Las Canteras del segundo muestreo están dentro del rango de sedimentos no contaminados, aunque para La Escuelita y Las Canteras estas concentraciones se encuentran en el borde superior del rango, con 23,16  $\mu\text{g/g}$  y 23,17  $\mu\text{g/g}$  de cromo respectivamente.

En el tercer muestreo Las Coloradas, La Escuelita, Punta Castillito y Las Canteras están en el rango de sedimentos no contaminados, pero Las Coloradas está en límite superior del rango con una concentración de 24,55  $\mu\text{g/g}$  de cromo.

Por último, en el cuarto muestreo, salvo Las Coloradas, las estaciones de muestreo restantes están dentro del rango de sedimentos no contaminados, aunque La Escuelita esta en el límite superior del rango con una concentración de 23,42  $\mu\text{g/g}$  de cromo.

Las estaciones La Escuelita y Punta Castillito del primer muestreo; Las Coloradas, Punta Castillito y Bahía de Corral del segundo; Bahía de Corral y Carboneros del tercero y Las Coloradas del cuarto muestreo entran en el rango de

sedimentos con contaminación moderada según la USEPA (1991), para el metal pesado cromo. (Tabla N° 10).

### **Plomo**

Al cotejar los resultados arrojados por el presente estudio con los criterios de contaminación para el metal pesado plomo según varias agencias internacionales, las concentraciones están en un promedio de cuatro a cinco veces más bajos que los límites aceptados por la USEPA, Canadá/OME y unas cincuenta veces inferior a las aceptadas como buenos por la legislación Holandesa.

### **Arsénico**

Las estaciones Guacamayo y Bahía de Corral del primer muestreo y Guacamayo del segundo muestreo están dentro del rango de sedimentos no contaminados para arsénico según la USEPA y la OME de Canadá. Además de estar muy por debajo del límite aceptado como bueno por la legislación Holandesa.

Todas las concentraciones restantes están en el rango de sedimentos contaminados según la USEPA y la OME, no así para la legislación Holandesa que acepta hasta un límite de 85 µg/ g de arsénico como bueno. (Tabla N° 8).

Todas las muestras del primer y segundo muestreo, más el lugar de muestreo Guacamayo del tercer y cuarto muestreo, no se obtuvieron muestras para análisis de los elementos hierro y manganeso.

## Hierro

De las muestras obtenidas para análisis de hierro en sedimentos, podemos apreciar que todas están por sobre los valores de referencia de la USEPA (1977), la cual da una concentración de referencia de  $1,7 \times 10^4 \mu\text{g/g}$  de hierro. (Tabla N° 11).

## Manganeso

Las estaciones Carboneros y Las Canteras del tercer y cuarto muestreo respectivamente, están sobre la concentración de referencia de la USEPA (1977) para el metal pesado manganeso. Todas las concentraciones restantes están por debajo de la concentración de referencia dada por la USEPA (1977), aunque, el lugar de muestreo Las Coloradas arrojó una concentración en el borde superior del límite. (Tabla N° 12).

Al comparar nuestros resultados con estudios realizados por Quiroz *et al.* (1992) en áreas representativas del río Calle-Calle, podemos apreciar que para arsénico las estaciones de muestreo Guacamayo y Bahía de Corral están dentro del rango reportado por Quiroz, mientras el resto de las estaciones están por sobre este rango. Para Cu, Cr y Pb, los resultados están dentro de los rangos reportados por el autor, datos resumidos en tabla N° 15.

Según los resultados obtenidos por Nelson (1996), en el complejo estuarial, podemos observar bajas concentraciones de Arsénico, estas no superan las  $3 \mu\text{g/g}$ , al contrario de los valores arrojados por el presente estudio donde el promedio más bajo es de  $7,25 \mu\text{g/g}$  de arsénico. Para plomo, cobre y cromo, los resultados son similares a

los reportados en el presente estudio, salvo en la estación cuatro del estudio de Nelson, que arrojó una concentración mayor de plomo, en cuanto a cobre y cromo las concentraciones son similares a nuestro estudio, menos la estación 8 donde el autor obtuvo concentraciones muy por encima de las obtenidas en el presente estudio para el elemento cobre, y por último para cromo, ocurre algo similar con la diferencia que la concentración mayor esta en la estación 9 del estudio de Nelson (1996).

Según valores obtenidos por Villalobos (1997), en la estación de muestreo del río Guacamayo para el elemento cromo las concentraciones del presente estudio son menores. Para el elemento arsénico las concentraciones son semejantes, en cambio, para los elementos cobre y plomo las concentraciones obtenidas en este estudio son mayores, cotejados con la estación de muestreo Guacamayo del presente estudio.

Al comparar las concentraciones obtenidas por Villalobos (1997) en la estación del río Tornagaleones, con la estación de muestreo Las Coloradas del presente estudio, ubicada también en el mismo río, podemos observar que para los elementos arsénico y cobre las concentraciones son semejantes, no así para los elementos cromo y plomo donde las concentraciones obtenidas fueron menores a los valores reportados por el autor.

Fuentes (2000), detectó concentraciones para los elementos arsénico y plomo semejantes a las reportadas por el presente estudio en las tres estaciones de muestreo



reportadas, sin embargo, para los metales cobre y cromo los valores reportados son levemente superiores en todas las estaciones.

Alarcón (2003) reporta para la bahía de Puerto Montt altas concentraciones de cobre en la estación de muestreo Chiquihue siendo está alrededor de 5 veces superior a los promedios obtenidos en esta investigación, en cuanto a las demás estaciones de muestreo los promedios obtenidos en la bahía de Corral en el presente trabajo son levemente superiores a los reportados por el autor en la Bahía de Puerto Montt.

Para el elemento plomo, Alarcón (2003) detectó concentraciones superiores a las reportadas por este estudio en la estación de muestreo Puerto Montt en la Bahía del mismo nombre, no obstante, el autor en el muestreo realizado en otoño reportó concentraciones muy bajas de alrededor de 1  $\mu\text{g/g}$  de plomo.

Para los metales pesados cromo y plomo Ahumada (1992) en sedimentos superficiales de la Bahía San Vicente, reportó concentraciones por sobre el promedio arrojado en el presente estudio, en cambio para cobre las concentraciones son similares a las reportadas en este estudio.

Ahumada (1995) reporta valores similares a los arrojados en el presente estudio, en los sedimentos marinos de Caleta Coloso para el elemento plomo y para cobre en el Intermareal, en cambio para el Submareal la concentración reportada por Ahumada es levemente superior a la del presente estudio. Para el elemento arsénico el autor reporta

concentraciones bajo límite de detección del método de análisis usado, al contrario del presente estudio donde se detectaron concentraciones de arsénico de un promedio de 10 µg/ g.

Los niveles de cobre en sedimentos reportados por Chiang (1992) en la zona Norte, específicamente en la zona de Calera son muy altos en comparación a este estudio, lo mismo sucede en la zona Central donde los valores reportados de cobre y plomo son varias veces mayores.

Carrera *et al.* (1993), reporta valores de cobre similares a los del presente estudio en la Bahía de Concepción, en cambio, los valores de plomo informados por el mismo autor son varias veces superiores a los detectados en el presente trabajo.

Ahumada (1996) detectó concentraciones del elemento cromo mayores a las detectadas en este estudio en todas las estaciones de muestreo que realizó en los fiordos y canales del sur de Chile, en cambio, para el elemento cobre las concentraciones del área geográfica del Seno Aysén y en la Laguna San Rafael son semejantes a los valores detectados en todas las estaciones de esta investigación, en el Estero Cupquelán la concentración reportada por el autor son levemente menores, en cambio, para el Seno Aysén y el Estero Quitralco las concentraciones del elemento cobre son levemente mayores.

Alarcón (2003), obtuvo en la Bahía de Puerto Montt para metales en sedimentos la secuencia de metales Cu > Ni > Pb > As > Cd > Hg, mientras que en el presente

estudio obtuvimos la secuencia  $Fe \gg Mn \gg Cu > Cr > As > Pb$ , podemos observar que la distribución de los metales cobre en las dos bahías es mayor a los elementos arsénico y plomo, en cambio estos últimos metales, arsénico y plomo, sufren cambios con respecto al orden de distribución en las bahías.

Acosta *et al.* (2002), determino los niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. Río Chico y principalmente Boca de Paparo mostraron perturbación ambiental, estableciéndose contaminación dada por la alteración de varios parámetros ambientales, entre ellos reporta concentraciones de metales pesados  $>18 \mu\text{g/g}$  de cobre,  $>3 \mu\text{g/g}$  de cadmio,  $>5 \mu\text{g/g}$  de cromo,  $>0,9 \mu\text{g/g}$  de plomo y  $>11 \mu\text{g/g}$  de níquel. La perturbación ambiental encontrada se relacionó con la descarga del río Tuy, el cual desemboca en Boca de Paparo, siendo los valores de metales pesados más altos que los reportados de estudios de hace 14 años. Los valores determinados en la zona de Playa Güiría no mostraron contaminación ambiental ( $0,03 \mu\text{g/g}$  de cobre,  $0,5 \mu\text{g/g}$  de cadmio y no se detectó cromo, plomo ni níquel).

Como es conocido, las pequeñas partículas tienen elevada área superficial con relación a su volumen y por consiguiente pueden retener altas concentraciones de metales (Rozas, 2001).

Por ello, muestras de sedimentos tomadas en puntos muy próximos, pueden presentar contenidos de metales muy diferentes, siendo la textura del sedimento la principal responsable de tales discrepancias (Rozas, 2001).

Frecuentemente, se han utilizado muestras de sedimentos en áreas costeras para el seguimiento de la contaminación por metales pesados. El mayor problema que presenta el uso de muestras de sedimentos es que éstas no proporcionan una estimación directa de los metales pesados disponibles para la biota (Bryan y Hummerstone, 1977; Lyngby y Brix, 1987; Luque, 1996), pues pueden estar en una forma química no disponible para los organismos, y por tanto no son capaces de absorberlos (Luque *et al.*, 1998).

De la misma manera Rozas (2001), determinó que sólo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, estas incluyen iones libres y metales liposolubles. En consecuencia, el estudio de la fracción biodisponible o móvil de metales ligados a sedimentos es más importante que la concentración total del metal en las corrientes fluviales (Rozas, 2001).

Los metales pesados no se distribuyen de manera homogénea a través de las fracciones del grano de los sedimentos costeros. Dentro del tamaño del grano, la fracción más fina, generalmente muestra mayores concentraciones de metales. Esto se debe a que poseen mayores áreas superficiales para unirse con los metales y a que presentan minerales aluminosilicados que reaccionan con este tipo de contaminantes (Mayer & Fink, 1980; Salomons, 1980; Nelson, 1996)

En general, se encontró que los metales pesados cuantificados en los sedimentos de este estudio, presentan una distribución extremadamente heterogénea,

que refleja la existencia de algunas zonas puntuales de enriquecimiento de metales pesados (Nelson, 1996), además, de presentar una distribución estacional de las concentraciones.

Esta distribución mas bien a parches, puede estar relacionada con corrientes que fluyen lentamente por efecto de una serie de obstáculos naturales (troncos sumergidos, algas y vegetación como juncos) que provocarían una mayor depositación de metales por parte de los sedimentos (Pino, 1993). Además, la descarga de residuos a lo largo del área urbana de este sistema no es homogénea, debido a diferencias en el número de emisarios, diámetro de los mismos y volúmenes de descarga (Bertoglio, 1990) (Nelson, 1996).

En resumen, las fluctuaciones observadas en la concentración de metales pesados en los sedimentos pueden tener su causa en una serie de procesos morfodinámicos, entre los cuales se pueden mencionar procesos físicos que incluyen corrientes y mareas que diluyen y redistribuyen las partículas (Cavaleri, 1980), efectos de salinidad, transporte, erosión y resuspensión de sedimentos (Long & Lewis, 1987; Cisternas, 1992); procesos químicos (pH, potencial redox, reacciones de oxido – reducción) y procesos geológicos (textura y composición de los sedimentos) asociados con las múltiples entradas de fuentes naturales e industriales (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 (Alarcón, 2003).

Sin embargo, el análisis de metales pesados en organismos, *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus*, mostró que no se obtuvo acumulación de éstos, todas las concentraciones fueron muy bajas en comparación a las detectadas en los sedimentos. Esto sugiere que las especies analizadas serían poco o pobremente dinámicas en la acumulación de metales pesados.

Factores ambientales que influyen en la bioacumulación de metales incluyen la temperatura y salinidad (Phillips, 1976), variaciones estacionales (Frazier, 1975), etapa de vida del organismo, el modo de alimentación y el estado físico-químico de los metales (Okasaki & Panietz, 1981) (Nelson, 1996).

De los análisis referentes a organismos, de las estaciones Las Canteras y La Escuelita, del primer y segundo muestreo respectivamente, no se obtuvieron muestras de *Mytilus chilensis* para el análisis de los elementos arsénico, cobre, cromo y plomo. Todos los resultados reportados de *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus* están expresados como base húmeda.

## **Cobre**

Al cotejar los resultados arrojados en la presente investigación, con los límites de concentración de metales pesados permitidos en invertebrados de importancia comercial por Inglaterra, Chile, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Australian National Health and Medical Research Council (ANHMRC) y Canadian Food and Drug Directorate (CFDD), podemos apreciar que *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus*, presentan concentraciones dentro de los rangos aceptados por las distintas agencias antes mencionadas para el elemento cobre.

## **Plomo**

Para el análisis del metal pesado plomo en el tercer muestreo las estaciones Punta Castillito, Las Coloradas y La Escuelita; y del cuarto muestreo Punta Castillito, Las Coloradas y Las Canteras presentan concentraciones bajo el límite de detección del método de análisis usado para la detección del elemento plomo. En tanto, que para las estaciones de muestreo Las Canteras del tercer muestreo y La Escuelita del cuarto presentan concentraciones que están dentro del rango permitido por la FDA, la USEPA, la ANHMRC y la CFDD.

Para este mismo elemento en el primer y segundo muestreo todas las estaciones muestran concentraciones que están dentro del rango permitido por la FDA para plomo en invertebrados, del mismo modo que para el resto de las agencias las concentraciones arrojadas están muy por debajo del límite permitido.

## **Cromo**

Para el metal pesado cromo las concentraciones del tercer y cuarto muestreo están bajo el límite de detección del método de análisis usado para este elemento. Al cotejar los resultados obtenidos por esta investigación con las concentraciones recomendadas por la USEPA para organismos, tenemos que para las muestras del lugar de muestreo Las Coloradas están en el borde de la concentración recomendada con un 0,09 µg/ g de cromo, estas muestras corresponden a la especie *Choromytilus chorus* (Tabla N° 7). Las restantes estaciones de muestreo están por sobre la concentración recomendada por la USEPA para el elemento cromo en organismos.

## **Arsénico**

Para el análisis del elemento arsénico en la estación Las Canteras del cuarto muestreo, la concentración arrojada por el equipo estuvo bajo el límite de detección del método de análisis usado para este elemento. (Tabla N° 1).

Para el análisis de hierro y manganeso, solo se obtuvieron muestras del tercer y cuarto muestreo

Según estudios realizados por Paredes (1998), en el estuario del río Valdivia, para el elemento cobre se detectó una concentración de 10,3 µg/ g en *Mytilus chilensis*, concentración muy superior a las detectadas en este estudio, tanto para *Mytilus chilensis* como para *Choromytilus chorus*. En cuanto a la concentración de plomo detectada por el mismo autor, este reporta concentraciones igualmente más altas de este metal.



Ahora, al comparar nuestros resultados, en ambas especies de Bivalvos, con los de Paredes (1998) medidos en *Tagelus dombeii* (Molusco, Bivalvo) en la bahía de Corral, podemos observar que para los elementos cobre y plomo, el autor reporta concentraciones aproximadamente seis veces mayores de cobre, y concentraciones levemente superiores a las detectadas para plomo en este estudio.

Para el elemento cobre, en el estudio realizado por Chiang (1992) en la zona Central de Chile, este autor reporta valores similares a los del presente estudio en el organismo *Mesodesma donacium* (macha). En cambio, para el metal plomo las concentraciones arrojadas por el estudio de Chiang en el mismo organismo son mayores a las bajas concentraciones medidas en *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus* del presente estudio. Valores obtenidos en otro trabajo del mismo autor, se encuentran a niveles semejantes. Son valores relativamente bajos y pueden atribuirse a las características del lugar de muestreo (Chiang, 1992). En tanto, en chorito maico, el autor reportó valores superiores a los de este estudio para los elementos cobre y plomo.

Adriazola (1985) determina que el contenido de plomo en *Mytilus chilensis* en la Bahía de Corral era menos de 1 ppm. La autora concluye que en la Bahía de Corral la contaminación por plomo es baja (Paredes, 1998). De la misma forma, los resultados reportados por Paredes (1998) muestran que la acumulación de plomo es baja en ambas especies estudiadas (*Tagelus dombeii* y *Mytilus chilensis*) con resultados cercanos e inferiores a 1 ppm. Concordante con esto, los resultados del presente

estudio muestran que la acumulación de plomo es baja en ambas especies estudiadas con valores muy inferiores a 1 ppm.

Ahumada (1996) en los fiordos y canales del sur de Chile reportó para los elementos cromo, cobre y plomo en el organismo *Mytilus edulis* del Estero Cupquelán concentraciones nueve, seis y cuatro veces superiores a las arrojadas en este estudio, respectivamente.

Salamanca *et al.* (2004), detectó altas concentraciones del elemento cobre en *Perumitylus purpuratus* de la bahía San Jorge (II Región) en todas las estaciones muestreadas, pero la concentración mayor fue arrojada por la estación 5 (descarga P.A.I.) con concentraciones promedio de 83, 1 µg/ g de cobre. En cuanto al elemento plomo las concentraciones obtenidas por el autor son mayores que las del presente estudio pero en un rango inferior.

Ahumada (1992), encuentra en la Bahía San Vicente la siguiente secuencia de acumulación de metales Zn > Cu > Ni > Cd > Pb > Hg > Cr en los organismos. Paredes (1998) en *Tagelus dombeii* de la Bahía de Corral presenta la secuencia de acumulación de metales Cu > Cd ≈ Ni > Pb, mientras que para *Mytilus chilensis* exhibe una secuencia de acumulación de Cu > Cd > Ni > Pb. En este estudio *Mytilus chilensis* presenta la siguiente secuencia de acumulación de metales Fe >> Mn ≈ Cu > Cr > Pb >> As, mientras que *Choromytilus chorus* exhibe una acumulación de Fe >> Mn > Cu > Cr > Pb >> As. Podemos observar que tanto Ahumada, Paredes y el presente estudio el

elemento cobre se presenta en mayor concentración que el plomo en los organismos estudiados. Por otro lado, hierro y arsénico mantienen su distribución en las dos especies analizadas en este estudio, como también se conserva el orden secuencial de metales en la Bahía, con la diferencia que se observa entre los metales manganeso y fierro.

De acuerdo a Patel & Anthony (1991), los metales son generalmente transportados a través de espacios de las membranas celulares por un proceso de difusión facilitada o transporte mediante un huésped, que puede ser una molécula receptora (generalmente una proteína), en la superficie de las membranas que ligan iones metálicos. La molécula receptora puede difundir en el interior de la membrana y liberar los iones metálicos en el citosol. Luego, difundiría a las superficies externas de las membranas, y estaría lista para colectar otros iones. Metales tóxicos como el  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  forman enlaces covalentes, y complejos más estables con los componentes celulares que los metales que forman enlaces iónicos, por ejemplo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . Los aniones esenciales en el agua de mar también regulan la biodisponibilidad de los metales. El  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  interactúan con las formas catiónicas de los metales pesados para formar precipitados insolubles los cuales les dan un carácter indeseable para la ingesta biológica (Paredes, 1998).

Según los resultados reportados por Babukutty & Chacko (1992) en un bivalvo estuarino de la costa sudoeste de India, *Villorita cyprinoides* var. *Cochinensis* (Molusco,

Bivalvo), apuntan a la acumulación preferencial de manganeso, cobalto y plomo en las conchas, más que en los tejidos suaves (Paredes, 1998).

Machado *et al.* (1999) reporta que el rango de concentración de hierro va de 72 a 294  $\mu\text{g/g}$  y el de manganeso de 3,1 a 15,5  $\mu\text{g/g}$ , en muestras de la especie *Mytilus galloprovincialis* (resultados expresados en base seca). Los niveles de concentración de los elementos hierro y manganeso presentan una distribución espacial semejante a lo largo de la costa de Algarve en el sur de Portugal.

Frias-Espericueta *et al.* (1999), analizó muestras de *Crassostrea iridescens* (Molusco, Bivalvo), en la zona costera de la ciudad de Mazatlan, los bivalvos fueron colectados de febrero de 1992 a febrero de 1993. El autor reporta altas concentraciones de hierro, cobre, manganeso y cromo con rangos de 86 – 271  $\mu\text{g/g}$ , 32,3 – 118  $\mu\text{g/g}$ , 11,0 – 20,3  $\mu\text{g/g}$  y 1,6 – 2,9  $\mu\text{g/g}$  en base seca respectivamente.

El efecto de los metales pesados en el ambiente no solo reviste importancia desde el punto de vista de la salud humana. Echegaray *et al.* (1988) destacan que los individuos muestreados en los sitios más alejados de la contaminación, poseen mayor tamaño y peso que aquellos colectados cerca de los sitios de emisión de metales pesados. La polución puede alterar la composición y estructura de una comunidad, sin embargo, la forma en que puede modificarla es un fenómeno más complejo (Paredes, 1998).

Además, debemos considerar que los estuarios son áreas de delicados mecanismos, difíciles de entender y muy fáciles de afectar por procesos de contaminación. Una vez que el mecanismo se ha afectado, el cambio que ello produce hace más difícil aún el retorno a la normalidad de funcionamiento del estuario (Arcos, 2002).

Por lo tanto, teniendo en cuenta lo anterior se hace ineludible implementar políticas tendientes a mejorar el tratamiento y manejo adecuado de ciertos residuos químicos por parte de las empresas ubicadas en la zona, sobre todo más compromiso de las autoridades para fiscalizar adecuadamente, y de esta forma evitar un impacto mayor por metales pesados en la Bahía, y así, impedir que se sigan acumulando metales con el transcurso del tiempo. Por último, no podemos dejar de referirnos a que existe el triste antecedente de los graves efectos provocados por la contaminación ocurridos en el Santuario de la Naturaleza, Carlos Anwandter, debido a las altas concentraciones de hierro detectadas en las muestras de distintas matrices analizadas en la zona (Informe final, UACH 2005).

Por último, se puede concluir que habiendo metales en los sedimentos de la bahía, estos no estarían en el estado químico necesario para ser biodisponibles para la biota residente.

Por lo tanto, los antecedentes expuestos anteriormente y las bajas concentraciones detectadas de metales pesados en organismos, exceptuando al

elemento hierro, la hipótesis planteada se rechaza, ya que no se tienen antecedentes de que las concentraciones de hierro detectadas en esta investigación sean dañinas para la biota estudiada.

## **CONCLUSIONES**

- 1.- Por los resultados arrojados en los sedimentos podemos concluir que los metales analizados presentan una distribución estacional de las concentraciones.
- 2.- Exceptuando al elemento hierro, se detectaron bajas concentraciones de metales pesados en organismos.
- 3.- Los metales presentes en los sedimentos de la Bahía no estarían en un estado químico necesario para ser biodisponibles para la biota.
- 4.- No se tienen antecedentes que las concentraciones arrojadas en el presente estudio sean dañinas para la biota estudiada.
- 5.- Por último, según los antecedentes antes expuestos, la hipótesis planteada se rechaza.

## BIBLIOGRAFÍA

Acosta, V.; Lodeiros, C.; Senior, W. and Martínez G. (2002) Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. INCI v.27 n.12 Caracas dic. 2002.

Adriazola, X. (1985) Determinación del nivel de mercurio y plomo en *Mytilus chilensis* ("Choritos"). Tesis Medicina Veterinaria, Facultad de Ciencias Veterinarias, Instituto de Patología Animal y Farmacología, Universidad Austral de Chile.

Ahumada, R. (1992) Patrones de distribución espacial de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb, en sedimentos superficiales de Bahía San Vicente, Chile. Rev. Biol. Mar., Valparaíso, 27 (2): 256 – 282.

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) Nivel de Concentración e Índice de Bioacumulación para Metales Pesados (Cd, Cr, Hg, Cu, Pb y Zn) en Tejidos de Invertebrados Bentónicos de Bahía San Vicente, Chile. Rev. Biol. Mar., Valparaíso, 29 (1): 77 – 87.

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 Científico – 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. Cienc. Tec. Mar, CONA (Nº Especial): 89 – 100.

Ahumada, R. (1996) Concentración de metales traza en sedimentos y organismos recolectados en la región norte de los fiordos y canales del sur de Chile. Cimar-Fiordo 1.

Alarcón, S. (2003) 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, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 84 p.

Azevedo, H.; Monken, H.; Melo, V. (1988) Study of Heavy Metal Pollution in the Tributary Rivers of the Jacarepagua Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, Through Sediment Analysis. En: U. Seeliger, L. De Lacerda, S. Patchineelam (Eds) Metals in Coastal Environments of Latin America. Srynger – Verlag: 21 – 29.



Babukutty, Y. & Chaco, J. (1992) Trace metals in a estuarine bivalve from the southwest coast of India. *AMBIO*, vol. 21 (4): 292 – 296.

Bertoglio, J. (1990) Contaminación del río Valdivia. Un problema que requiere solución urgente. Informe solicitado por la Dirección de S.S. Valdivia, 49 p.

Bryan, G and Hummerstone, L. (1977) Indicators of heavy metal contamination in the Looe Estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 57, 75 – 92.

Bryan, (1976) Mecanismos de Toxicidad y de Tolerancia a los Metales Pesados. En: C. Cervantes, R. Moreno (Eds) *Contaminación Ambiental por Metales Pesados, Impacto en los Seres Vivos*. AGT Editor. México, D.F: 11 – 40.

Bryan, G. and Langston, W. (1992) Bioavailability, Accumulation and Effects of Heavy Metals in Sediments With Special Reference to United Kingdom Estuaries: A review, *Environmental Pollution* 76: 89 – 131.

Carrera, M., Rodriguez, V., Ahumada, R. y 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.*, Valparaíso, 28 (1): 151 – 163.

Cavaleri, L. (1980) Sediment transport in shallow lagoons, *Nuovo Cimento*, 3C, 527 – 540 in Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon Donazzolo *et al.*, *Oceanologica Acta* 1984, 7:1.

Chiang, J. (1992) Metales pesados en sedimentos y organismos marinos provenientes de las zonas norte, centro y centro-sur de Chile. Niveles de mercurio en organismos marinos provenientes de Bahía TerraNova (Antartica). Centro Eula-Universidad de Concepción-Chile (1992).

Chuecas, L. (1989) Contaminación por metales pesados en el litoral de la región del Bio-Bio, Concepción, Chile: El caso del mercurio y el cadmio. *Ambiente y Desarrollo* 5 (1): 137 – 145.

Cisternas, M. C. (1992) Distribución espacial de facies sedimento de los estuarios Valdivia – Tornagaleones y Bahía de Corral, X Región. Tesis de pedagogía en Historia, Geografía y Educación Cívica. Facultad de Filosofía y Humanidades, Universidad Austral de Chile. 55 p.

Contreras, R. (1998) Determinación y Dinamica de Metales Pesados en Sedimentos del Sistema Estuarial Valdivia. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.

Deepe, J. (1975) Situación Actual y Posibilidades de Desarrollo de la Myticultura en el Estuario del Río Valdivia. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.

Díaz, O.P. (1993) *Tagelus dombeii* como Indicador de la Calidad del Agua Marina en la Zona Costera de la Bahía San Vicente (VIII región, Chile) y del Riesgo de Contaminación por Mercurio y Metilmercurio de Origen Antrópico. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales, Centro EULA – Univesidad de Concepción.

Díaz, O. and García, M. (2003) Avances en toxicología de contaminantes químicos en alimentos. Segunda edición. Impreso y Editado por el programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) y la Universidad de la Frontera.

Echegaray, M.; Guerin, C. M.; Hinojosa, I.; Zambrano, W. & Taype, L. (1988) Vigilancia de la contaminación marina por metales pesados en áreas críticas. (Moluscos bivalvos como indicadores). Memorias del Simposio Internacional de los Recursos Vivos y las Pesquerías en el Pacífico Sudeste Chile, Viña del Mar, 9 –13 mayo, 1988: 179 – 189.

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

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 p.

Figueroa, M. (2004) Determinación de Metales Trazas (Ni, Pb, Cr, Cu yAs) en *Scirpus californicus*. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile, 63 p.

Fortoul, T., Osorio, L., Tovar, A., Salazar, D., Castilla, M. E. & Olaiz – Fernández, G. (1996) Metals in Lung Tissue from Autopsy Cases in Mexico City Residents: Comparison of Cases from 1950s and the 1980s. Environmental Health Perspectives, vol. 104 (6): 630 – 632.

Frazier, J. (1975) The dynamics of metals in the American oyster *Crassostrea virginica*. I. Seasonal effects. Chesapeake 1.

Frias-Espericueta, M.; Ortiz-Arellano, M. and Osuna-Lopez, J. Heavy metals in the rock oyster *Crassostrea iridescens* (*Filibranchia:Ostreidae*) from Mazatlan, Sinaloa, México. Rev. Biol. Trop. dic. 1999, vol. 47, N°4, p. 843 – 849. ISSN 0034 – 7744.

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

Gallardo, V.A. (1984) Revisión actualizada a 1983 de la contaminación marina proveniente de fuentes terrestres en la región del Pacífico Sudeste (Colombia, Chile, Ecuador, Panamá y Perú). *Revista Comisión Permanente del Pacífico Sur* 14: 19 – 173.

Hoffman, W. (1978) Distribución del mercurio como contaminante en el agua, sedimento y organismos del Estero Lengua y áreas adyacentes en la bahía San Vicente (Concepción, Chile). Tesis para optar al título de Biólogo Marino, Universidad de Concepción.

Jaramillo, E. Pino, M. y Avellanal, M. (1995) Investigación para el Manejo de los Recursos Navajuela y Huepo, X Región. Informe final proyecto, Universidad Austral de Chile.

Kimbrough, D., Cohen, Y., Winer, A., Creelman, L. and Mabuni, C. (1999) A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 1: 1 – 46.

Koch, R. (1986) Determinación de niveles de mercurio y plomo en *Mytilus chilensis* en el Golfo Coronados y en el estuario de Reloncaví. Tesis Licenciado en Medicina Veterinaria, Facultad de Ciencias Veterinarias, Instituto de Patología Animal y Farmacología, Universidad Austral de Chile.

Langston, W.J. (1990) Toxic Effects of Metals in the Incidence of Metal Pollution in Marine Ecosystems. En: R.W. Furness and P.S. Rainbow (Eds.) Heavy Metals in the Marine Environments: 101 – 122. CRC Press, Florida.

Long, B. & Lewis, J. (1987) Distribution and community structure of the benthic fauna of the north shore of the Gulf of St. Lawrence described by numerical methods of classification and ordination. Mar. Biol. 95: 93 – 101.

Luque, C. (1996) Tipificación, cartografía y contenidos en metales pesados de comunidades vegetales de las Marismas del Odiel. Dinámica poblacional del género *Spergularia*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Luque, C., Castellanos, E., Castillo, J., González, M., González Vilches, M.C. and Figueroa, M. (1998) Distribución de metales pesados en sedimentos de las Marismas del Odiel (Huelva, SO. España). Cuaternario y Geomorfología, 12 (3-4), Págs. 77 – 85.

Lyngby, J. and Brix, H. (1987) Monitoring of heavy metal contamination in the Limfjord, Denmark, using biological indicators and sediment. The Science of the total Environment, 64: 239 – 252.

Machado, L.; Bebianno, M.; Boski, T. and Moura, D. (1999) Trace metals on the Algarve coast, II: Bioaccumulation in mussels *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819). Bol. Inst. Esp. Oceanogr: 15 (1-4). 1999: 465 – 471.

Mayer, L.M. and Fink, L.K. (1980) Granulometric dependence of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine, Estuarine Coastal Mar. Sci., 11: 491 – 504.

Mera, A. (1985) Determinación de mercurio en tres especies de peces marinos comunes a la Bahía de Corral. Tesis Medicina Veterinaria, Facultad de Ciencias Veterinarias, Instituto de Patología Animal y Farmacología, Universidad Austral de Chile.

Montgomery, D., and Dietrich, W. (1988) Where do channels begin. Nature 336 (6196): 232 – 234.

Moreno & Devars, 1999) Abundancia de los Metales Pesados en la Biosfera. En: C. Cervantes, R. Moreno (Eds) Contaminación Ambiental por Metales Pesados, Impacto en los Seres Vivos. AGT Editor. México, D.F: 1 – 10.

Nelson, P. (1996) Concentración de Metales Pesados en Invertebrados, Helófitos y Sedimento del Complejo Estuarial Valdiviano. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 52 p.

Okasaki, R. & Panietz, M. (1981) Depuration of twelve trace metals in tissues of the oyster *Crassostrea gigas* and *Cr. Virginica*, Mar. Biol. 63: 113 – 120.

Palma, H. (2004) Estudio Forénsico Ambiental de la Bahía de Corral, Provincia de Valdivia, X Región. Concursos de Proyectos Internos DID 2004. Universidad Austral de Chile.

Paredes, M. (1998) Determinación de Metales Pesados en dos Especies de Bivalvos del Estuario de Valdivia y la Bahía de Corral (X Región) Mediante Análisis Electrotérmico. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 57 p.

Patel, B. & Anthony, K. (1991) Uptake of cadmium in tropical marine Lamellibranchs, and effects on physiological behavior. *Mar. Biol.*, 108: 457 – 470.

Phillips, D.J.H. (1976) The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmiun, lead and copper. Effects on environmental variables on uptake of metals. *Mar. Biol.*, 38: 59 – 65.

Pino, M. (1993) Evaluación del impacto ambiental en el estuario del río Calle-Calle, sistema estuarial Valdivia, X Región. Convenio de investigación compañía manufacturera de papeles y cartones, Universidad Austral de Chile. 128 p.

Pino, M., Perillo, G. and Santamarina, P. (1994) Residual fluxes in a cross section in the Valdivia river estuary, Chile. *Estuary, Coastal and Shelf Sciences* 38: 491 – 505.



Plassche, E. (1997) Environmental Risk assessment for Copper in the Netherlands. *Advances in Risk assessment of Copper in the Environment*. Pág. 49 – 55.

PNUMA (1980) Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. “El Estado del Medio Ambiente”

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, J. and Aguilera, A. (1992) Metales en el Área Estuarial de Valdivia. 4º Encuentro Científico del Medioambiente. Tomo II, 786.

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

Rozas, H. (2001) Estudio de la Contaminación por Metales Pesados en la Cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral. Instituto de Ingeniería minera y Recursos Naturales. Universitat Politècnica de Catalunya.

Ryan J. and Windom H. (1988) A Geochemical and Statistical Approach for Assessing Metal Pollution in Coastal Sediments. En: Seeliger U., De Lacerda L., Patchineelam S. (Eds) *Metal in Coastal Environments of Latin America*. Strynger – Verlag.

Salamanca, M.; Jara, B. & Rodriguez, T. (2004) Niveles de Cu, Pb y Zn en agua y *Perumytilus purpuratus* en la Bahía San Jorge, norte de Chile. *Gayana* 68 (1): 53 – 62.

Salomons, W., Kerdijk, H., Van Pagee, H., Klomp, R. and Schreur, A. (1988) Behaviour and Impact Assessment of Heavy Metals in Estuarine and Coastal Zones. En: U. Seeliger, L. De Lacerda, S. Patchineelam (Eds) *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Strynger – Verlag: 157 – 198.

Sericano, J.; Pucci, A. (1982) Cu, Cd and Zn in Blanca Bay surface sediments, Argentina. *Mar Pollut Bull* 13: 429 – 431.

Soto, M. (2001) Biodisponibilidad de Metales Pesados (Cd, Cu y Pb) en Sedimentos Marinos Superficiales Procedentes de las Principales Zonas Ostrícolas del Estado de Sonora. Tesis, Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Sonora.

Spiro, T. and Stigliani, W. (2004) *Química Ambiental*. Ed. Pearson. Segunda edición. 2004.

Tortorelli, M. and Hernández, D. (1995) *Calidad de Agua de un Ambiente Acuático Sometido a Efluentes Contaminantes. Ecosistemas de Aguas Continentales. Tomo I*. Ediciones Sur. La Plata – Argentina. 217-230.

USEPA (1991) Criteria for sediment concentration of metals In : heavy metals contamination of sediments in the upper connecting channels of Greats Lakes, *Hidrobiology* 219, 307-315.

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. 33 p.

Waldichuk, M. (1974) Some biological concerns in heavy metals pollution. En: Verenberg, F.J. & W.B. Verenberg (Eds.) *Pollution and physiology of marine organisms*. Academic Press, New York: 1 – 45.

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

World Health Organisation (1989) Lead – Environmental Aspects. *Environmental Health Criteria* 85. ISBN 9241542853.

**Tabla N°1:** Resultados promedios de Arsénico ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Mytilus chilensis* de los muestreos efectuados.

Lugar de muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Pta. Castillito	0,031	0,036	0,013	0,023
La Escuelita	0,054	S.M.	0,009	0,008
Las Canteras	S.M.	0,039	0,007	B.L.D.

S.M.: sin muestra.

**Tabla N°2:** Resultados promedios de Cobre ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Mytilus chilensis* de los muestreos efectuados.

Lugar de muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Pta. Castillito	0,93	1,07	1,59	1,56
La Escuelita	0,67	S.M.	1,56	1,43
Las Canteras	S.M.	0,82	1,30	1,25

**Tabla N°3:** Resultados promedios de Cromo ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Mytilus chilensis* de los muestreos efectuados.

Lugar de muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Pta. Castillito	0,47	0,16	B.L.D	B.L.D
La Escuelita	0,34	S.M.	B.L.D	B.L.D.
Las Canteras	S.M.	0,18	B.L.D	B.L.D.

B.L.D.: bajo el límite de detección.

**Tabla N°4:** Resultados promedios de Hierro ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Mytilus chilensis* de los muestreos efectuados.

Lugar de muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Pta. Castillito	S.M.	S.M.	155	100
La Escuelita	S.M.	S.M.	109	67,3
Las Canteras	S.M.	S.M.	73,2	57,9

**Tabla N°5:** Resultados promedios de Manganeso ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Mytilus chilensis* de los muestreos efectuados.

Lugar de muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Pta. Castillo	S.M.	S.M.	1,29	1,26
La Escuelita	S.M.	S.M.	0,71	0,92
Las Canteras	S.M.	S.M.	P	1,18

P: muestra perdida.

**Tabla N°6:** Resultados promedios de Plomo ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Mytilus chilensis* de los muestreos efectuados.

Lugar de Muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Pta. Castillito	0,28	0,25	B.L.D.	B.L.D.
La Escuelita	0,30	S.M.	B.L.D.	0,04
Las Canteras	S.M.	0,33	0,01	B.L.D.

**Tabla N°7:** Resultados promedios de metales pesados ( $\mu\text{g/ g}$ ) en *Choromytilus chorus* en la estación de muestreo las Coloradas de los muestreos efectuados.

<b>Elemento</b>	<b>Primer muestreo</b>	<b>Segundo muestreo</b>	<b>Tercer muestreo</b>	<b>Cuarto muestreo</b>
<b>Arsénico</b>	0,001	0,026	0,009	0,010
<b>Cobre</b>	0,95	1,05	1,60	1,52
<b>Cromo</b>	0,27	0,09	B.L.D	B.L.D.
<b>Hierro</b>	S.M.	S.M.	P	55,9
<b>Manganeso</b>	S.M.	S.M.	1,46	1,86
<b>Plomo</b>	0,28	0,27	B.L.D.	B.L.D.

**Tabla N°8:** Resultados promedios de Arsénico ( $\mu\text{g/ g}$ ) en sedimentos de los muestreos efectuados.

<b>Lugar de muestreo</b>	<b>Primer muestreo</b>	<b>Segundo muestreo</b>	<b>Tercer muestreo</b>	<b>Cuarto muestreo</b>
<b>Las Coloradas</b>	10,9	11,6	12,6	14,2
<b>La Escuelita</b>	9,73	11,0	13,1	12,3
<b>Guacamayo</b>	6,65	7,84	S.M.	S.M.
<b>Punta Castillito</b>	9,56	12,4	12,3	11,2
<b>Bahía de Corral</b>	6,22	10,1	9,95	8,16
<b>Las Canteras</b>	S.M.	11,7	10,1	11,4
<b>Carboneros</b>	S.M.	S.M.	11,5	S.M.

**Tabla N°9:** Resultados promedios de Cobre ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de los muestreos efectuados.

<b>Lugar de muestreo</b>	<b>Primer muestreo</b>	<b>Segundo muestreo</b>	<b>Tercer muestreo</b>	<b>Cuarto muestreo</b>
<b>Las Coloradas</b>	21,0	35,4	27,5	35,1
<b>La Escuelita</b>	28,4	25,5	24,5	32,2
<b>Guacamayo</b>	32,3	33,9	S.M.	S.M.
<b>Punta Castillito</b>	32,1	31,4	19,1	29,6
<b>Bahía de Corral</b>	20,9	33,9	31,6	19,3
<b>Las Canteras</b>	S.M.	30,6	21,1	28,3
<b>Carboneros</b>	S.M.	S.M.	26,0	S.M.

**Tabla N°10:** Resultados promedios de Cromo ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de los muestreos efectuados.

<b>Lugar de muestreo</b>	<b>Primer muestreo</b>	<b>Segundo muestreo</b>	<b>Tercer muestreo</b>	<b>Cuarto muestreo</b>
<b>Las Coloradas</b>	20,3	26,9	24,6	26,2
<b>La Escuelita</b>	28,5	23,2	20,3	23,4
<b>Guacamayo</b>	18,5	20,5	S.M.	S.M.
<b>Punta Castillito</b>	36,6	27,2	17,4	21,8
<b>Bahía de Corral</b>	24,6	28,9	31,8	12,9
<b>Las Canteras</b>	S.M.	23,2	22,3	20,4
<b>Carboneros</b>	S.M.	S.M.	27,1	S.M.

**Tabla N°11:** Resultados promedios de Hierro ( $\mu\text{g/ g}$ ) en sedimentos de los muestreos efectuados.

<b>Lugar de muestreo</b>	<b>Primer muestreo</b>	<b>Segundo muestreo</b>	<b>Tercer muestreo</b>	<b>Cuarto muestreo</b>
<b>Las Coloradas</b>	S.M.	S.M.	$4,0 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$
<b>La Escuelita</b>	S.M.	S.M.	$3,8 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$
<b>Guacamayo</b>	S.M.	S.M.	S.M.	S.M.
<b>Punta Castillito</b>	S.M.	S.M.	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$
<b>Bahía de Corral</b>	S.M.	S.M.	$4,4 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$
<b>Las Canteras</b>	S.M.	S.M.	$3,1 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$
<b>Carbonero</b>	S.M.	S.M.	$3,4 \times 10^4$	S.M.

**Tabla N°12:** Resultados promedios de Manganeso ( $\mu\text{g/ g}$ ) en sedimentos de los muestreos efectuados.

<b>Lugar de muestreo</b>	<b>Primer muestreo</b>	<b>Segundo muestreo</b>	<b>Tercer muestreo</b>	<b>Cuarto muestreo</b>
<b>Las Coloradas</b>	S.M.	S.M.	225	296
<b>La Escuelita</b>	S.M.	S.M.	230	249
<b>Guacamayo</b>	S.M.	S.M.	S.M.	S.M.
<b>Punta Castillito</b>	S.M.	S.M.	217	207
<b>Bahía de Corral</b>	S.M.	S.M.	261	181
<b>Las Canteras</b>	S.M.	S.M.	206	388
<b>Carbonero</b>	S.M.	S.M.	352	S.M.



**Tabla N°13:** Resultados promedios de Plomo ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de los muestreos efectuados.

Lugar de muestreo	Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo	Cuarto muestreo
Las Coloradas	5,82	8,16	4,90	6,69
La Escuelita	7,68	5,97	5,72	6,57
Guacamayo	7,62	7,57	S.M.	S.M.
Punta Castillito	6,85	8,56	5,08	6,51
Bahía de Corral	7,98	12,4	11,2	4,93
Las Canteras	S.M.	9,00	4,80	4,53
Carbonero	S.M.	S,M,	5,94	S.M.

**Tabla N°14:** 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  $\mu\text{g}/\text{g}$ . (Comisión Unión Internacional, 1982).

Metal	No contaminado	Contaminación moderada	Contaminación alta
Cromo	<25	25-75	>75
Cobre	<25	25-50	>50
Plomo	<40	40-50	>60
Arsénico	-	-	-
Hierro	-	-	-
Manganeso	-	-	-

Fuente: Alarcón, 2003.

**Tabla N°15:** Concentración de metales pesados en sedimentos en áreas representativas del río Calle-Calle (Quiroz *et al.*, 1992).

<b>Metal</b>	<b>Concentración (µg/ g)</b>
Arsénico	0,05 – 9,10
Cromo	0,7 – 937
Cobre	2,0 – 50
Plomo	2,5 – 15
Hierro	-
Manganeso	-

Fuente: Nelson, 1996.

**Tabla N°16:** 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).

<b>Metal</b>	<b>USA/EPA</b>	<b>Canada/OME</b>	<b>Holanda (Soil Analinity Note)</b>		
			<b>B</b>	<b>E</b>	<b>A</b>
Arsénico	3 – 8	8	85	85	150
Cromo	25 – 75	25	480	480	100
Cobre	25 – 50	25	35	90	400
Plomo	40 – 60	50	530	530	100
Hierro	*1,7x10 <sup>4</sup>	-		-	
Manganeso	*300	-		-	

Fuente: Alarcón, 2003.

\*Fuente: USEPA 1977.

**Tabla N°17:** Concentraciones de referencia para metales establecida por la Environmental Protection Agency.

Metales	Agua de mar $\mu\text{g/ L}$	Sedimentos $\text{mg/ Kg}$	Organismos $\text{mg/ Kg}$
Cobre	2,90	29,30	13,0
Cromo	50	104,7	0,1
Plomo	8,5	11,11	1,0

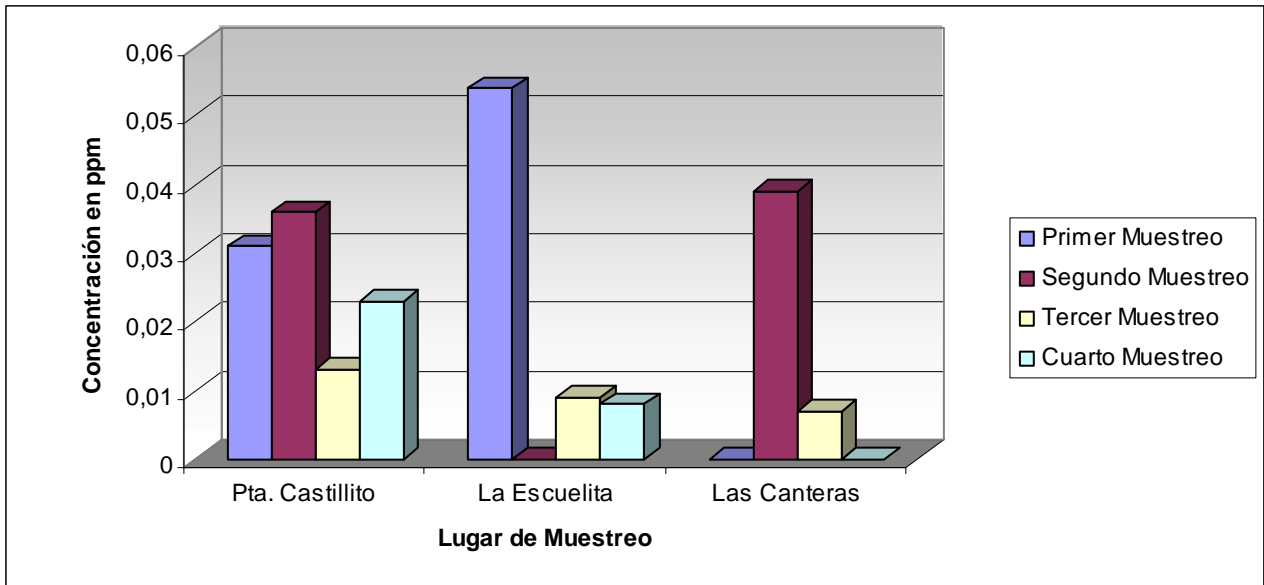
Fuente: Alarcón, 2003.

**Tabla N°18:** Concentraciones de metales traza reportadas por varios autores en Chile. Las concentraciones están expresadas en ppm =  $\mu\text{g/ g}$  =  $\text{mg/ Kg}$ .

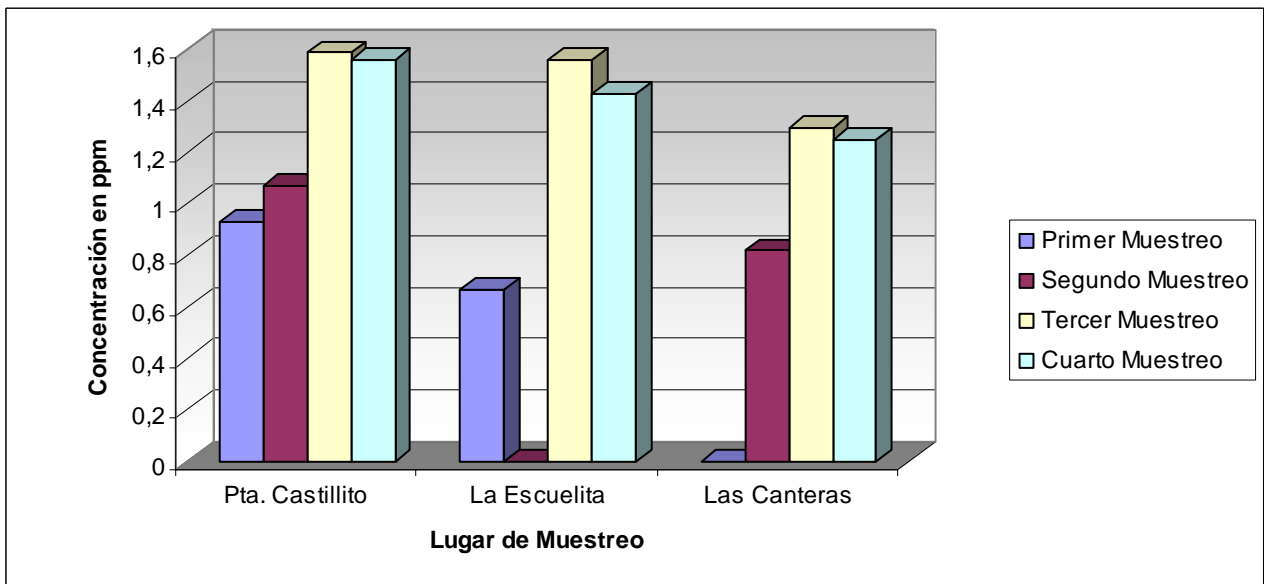
Autor	Especie	Localización	Cobre	Plomo
Adriazola	<i>Mytilus chilensis</i>	Corral	-	<1
Ahumada	<i>Tagelus dombeii</i> <i>Ch. Chorus</i>	San vicente	7,6 a 8,8 13	0,3 a 1 1
Boré	<i>Aulacomia ater</i>	Iquique Chañaral Coquimbo	2,5 aprox. máx. 22,54 1 aprox.	- - -
Chiang	<i>P. purpuratus</i>	Valparaíso	21,77 a 71,39	4,69 a 10,32
De Gregori	<i>Tagelus dombeii</i>	Corral	2,9	-
Pinochet	<i>Tagelus dombeii</i> <i>Semelle solida</i>	Corral	2,2 a 3,6	-
		Corral	4,8 a 11	-

Fuente: Paredes, 1998.

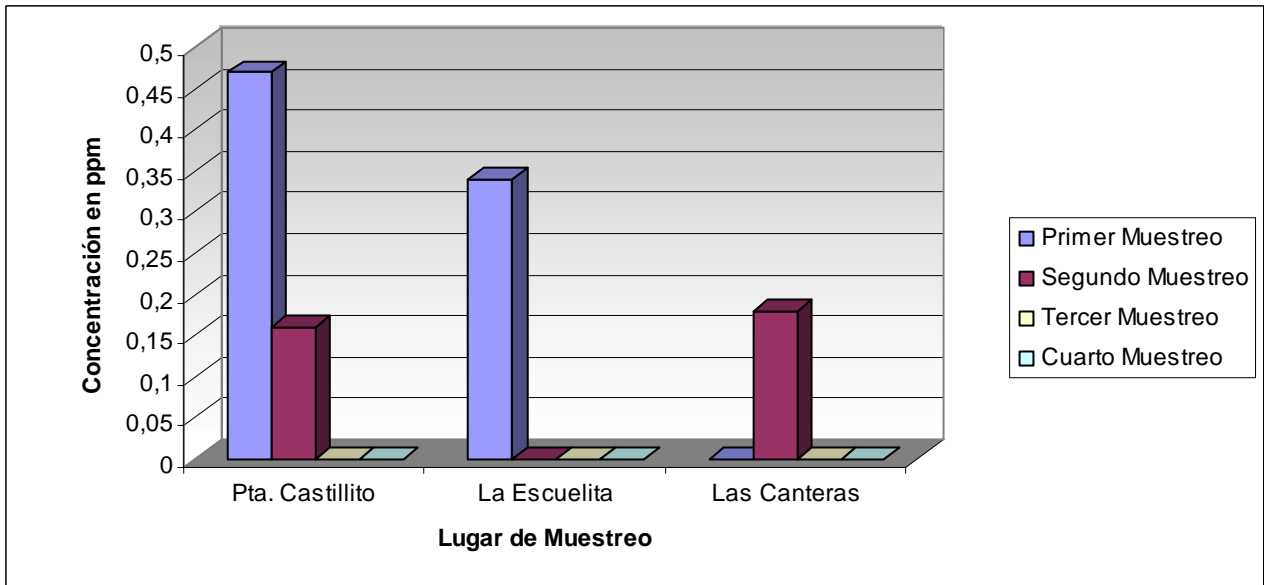
**Gráfico N°1:** Concentración de Arsénico ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Mytilus chilensis* de las diferentes estaciones de muestreo.



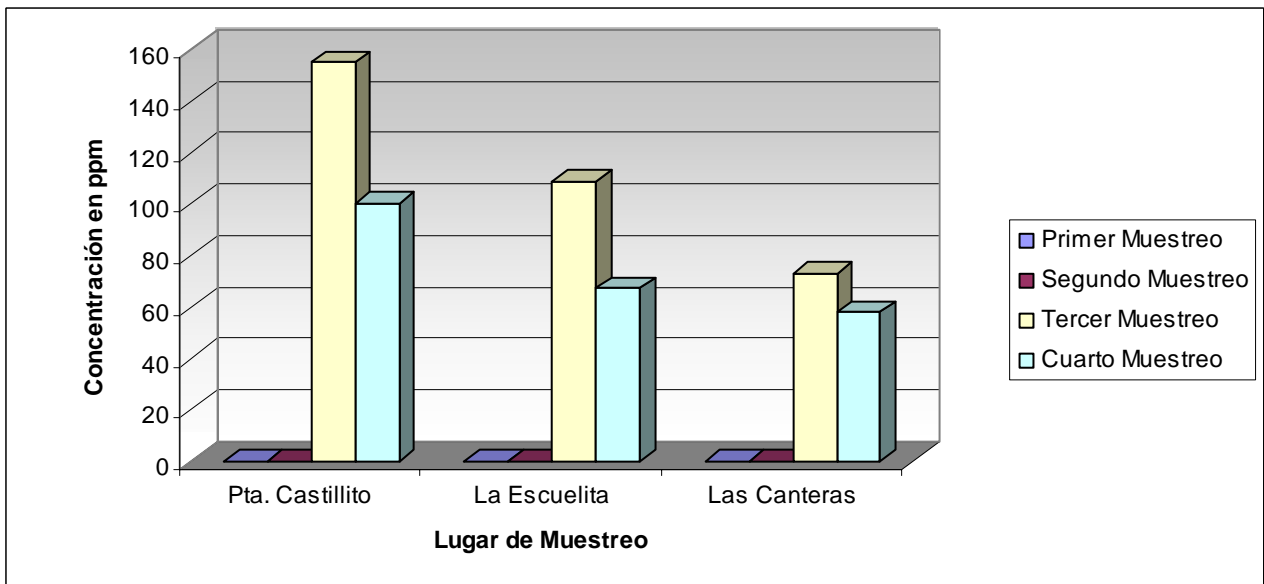
**Gráfico N°2:** Concentración de Cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Mytilus chilensis* de las diferentes estaciones de muestreo.



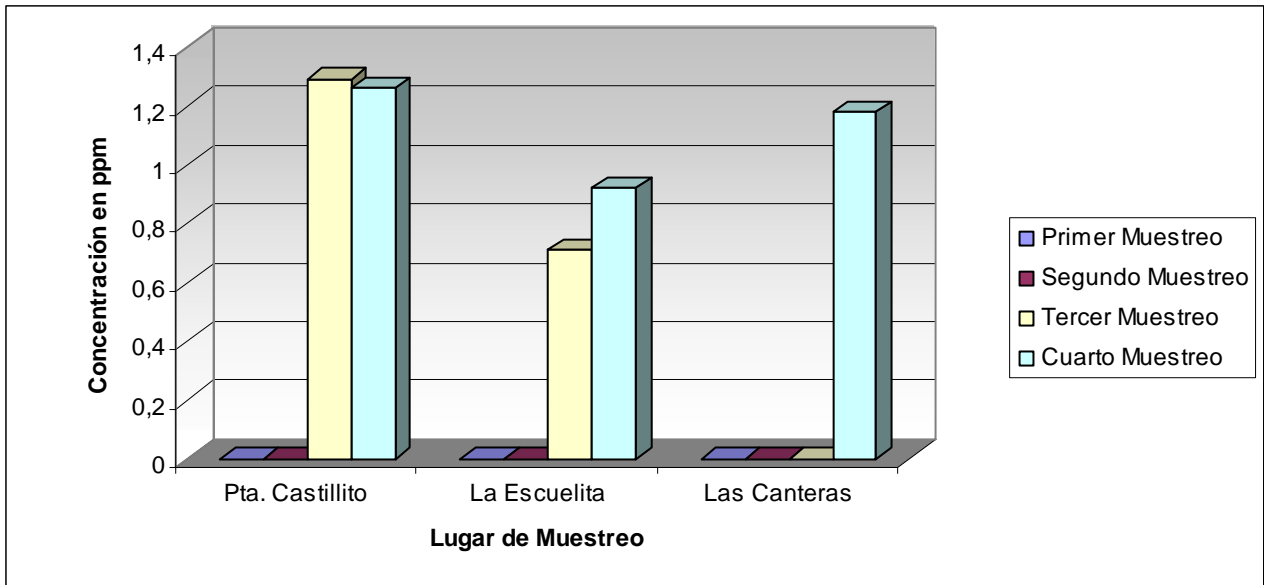
**Gráfico N°3:** Concentración de Cromo ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Mytilus chilensis* de las diferentes estaciones de muestreo.



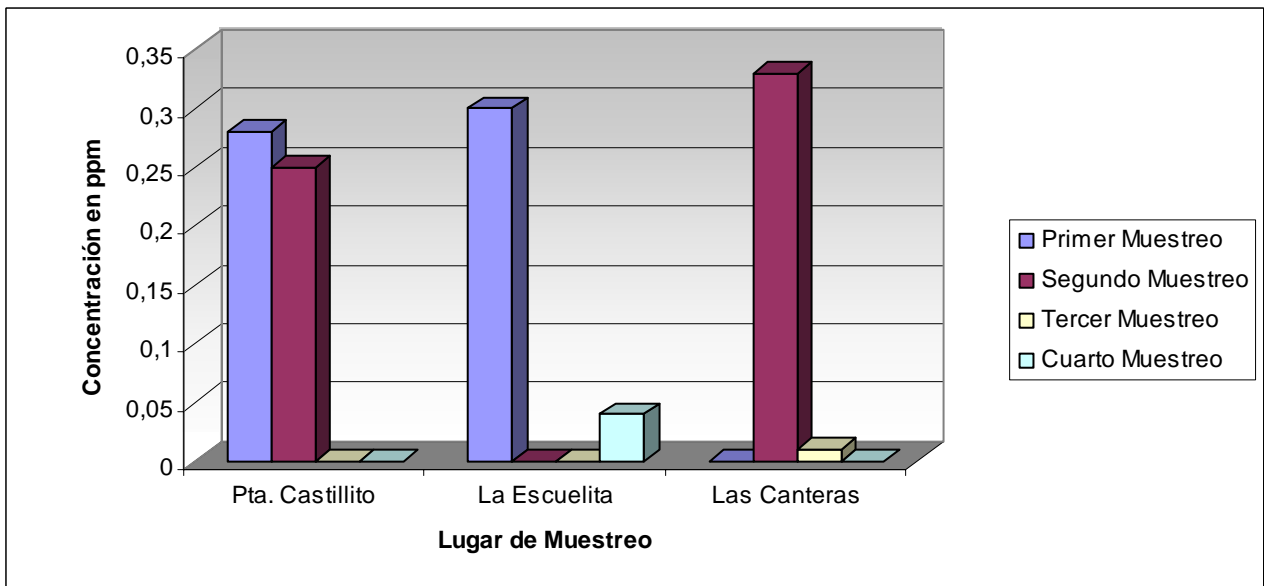
**Gráfico N°4:** Concentración de Hierro ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Mytilus chilensis* de las diferentes estaciones de muestreo.



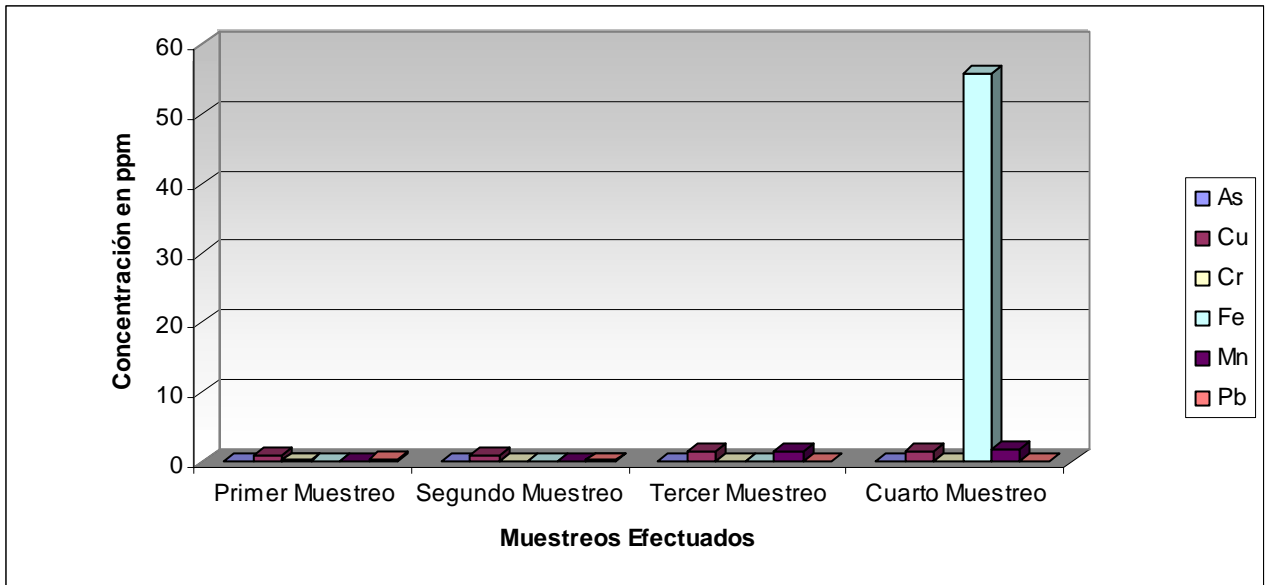
**Gráfico N°5:** Concentración en Manganeso ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Mytilus chilensis* de las diferentes estaciones de muestreo.



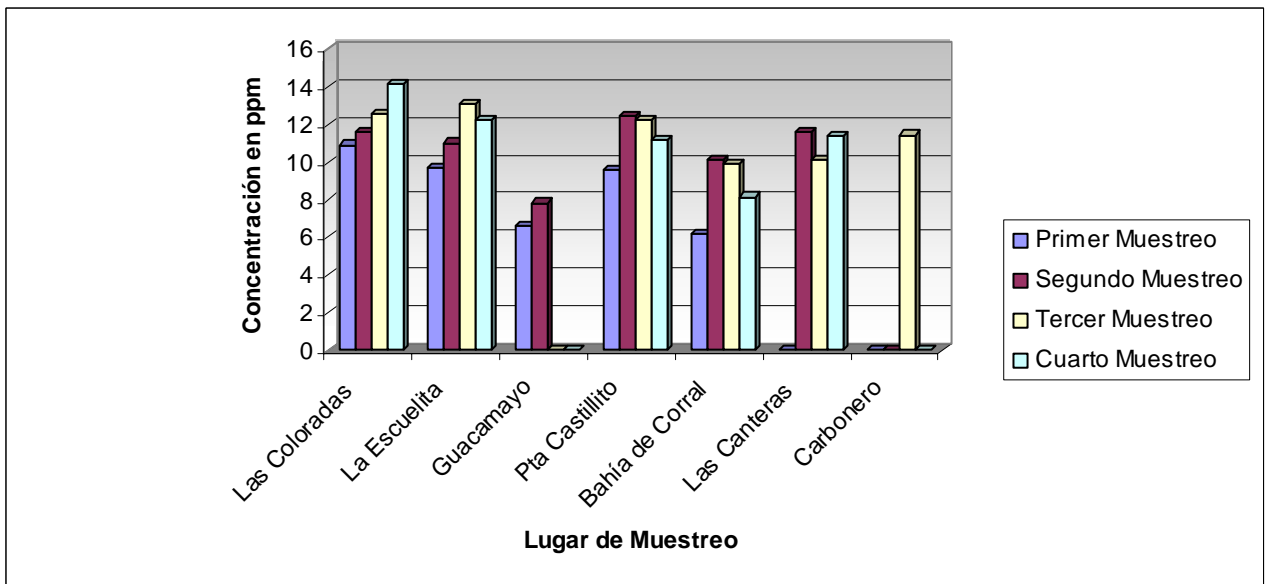
**Gráfico N°6:** Concentración de Plomo ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Mytilus chilensis* de las diferentes estaciones de muestreo.



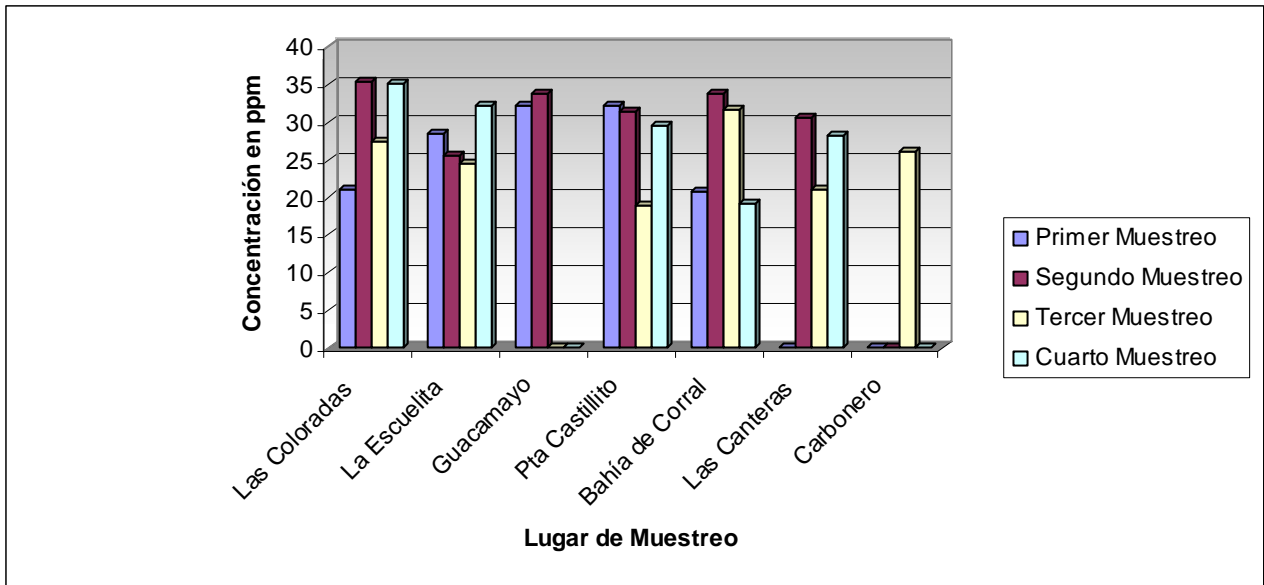
**Grafico N°7:** Concentraciones de metales ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en *Choromytilus chorus* de la estación de muestreo Las Coloradas en los muestreos efectuados.



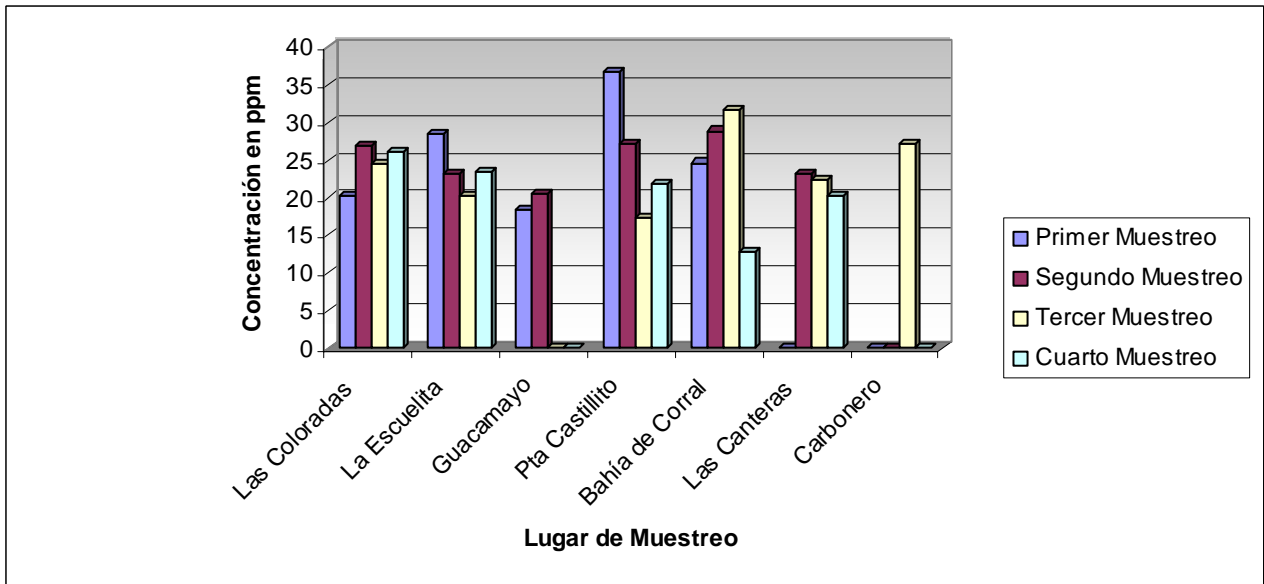
**Gráfico N°8:** Concentración de Arsénico ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de las diferentes estaciones de muestreo.



**Gráfico N°9:** Concentración de Cobre ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de las estaciones de muestreo.

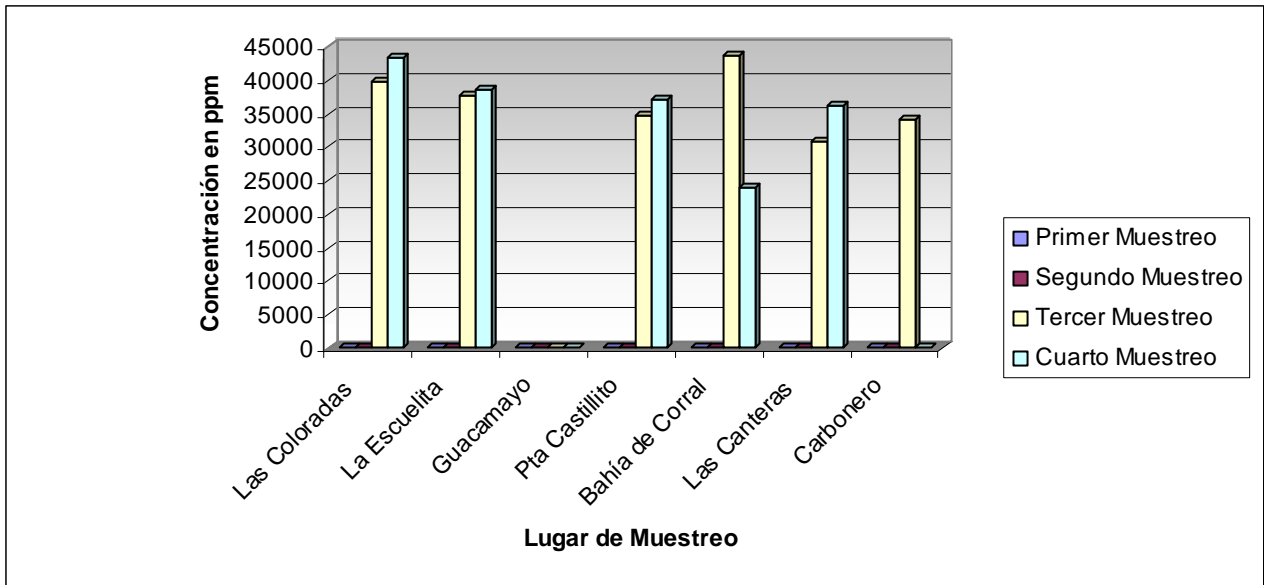


**Gráfico N°10:** Concentración de Cromo ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de las diferentes estaciones de muestreo.

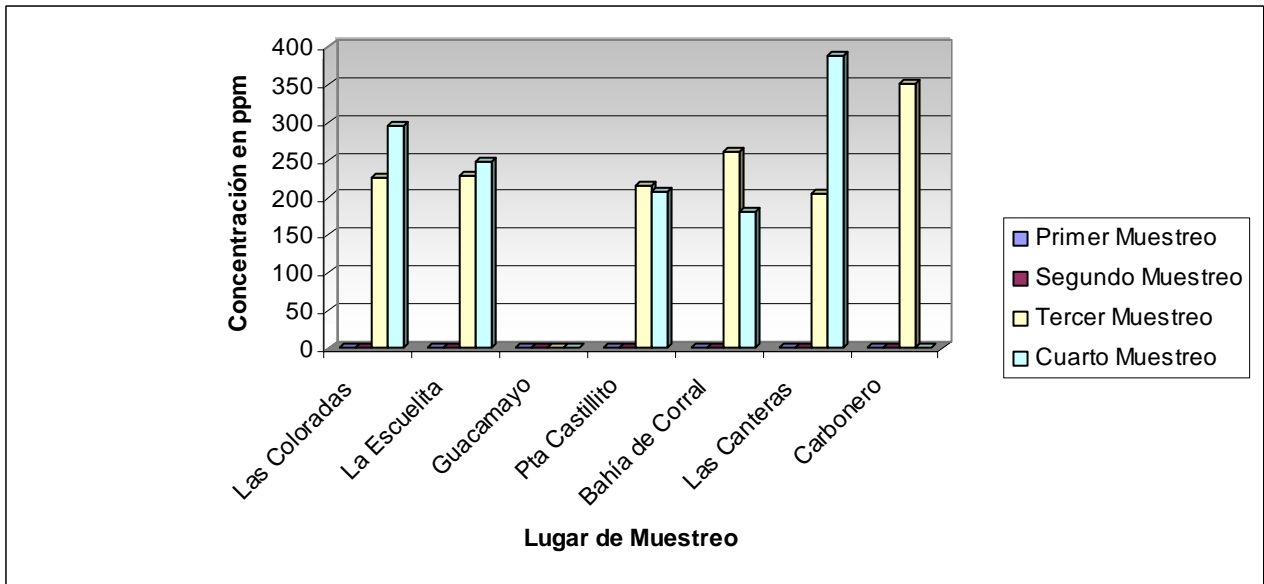




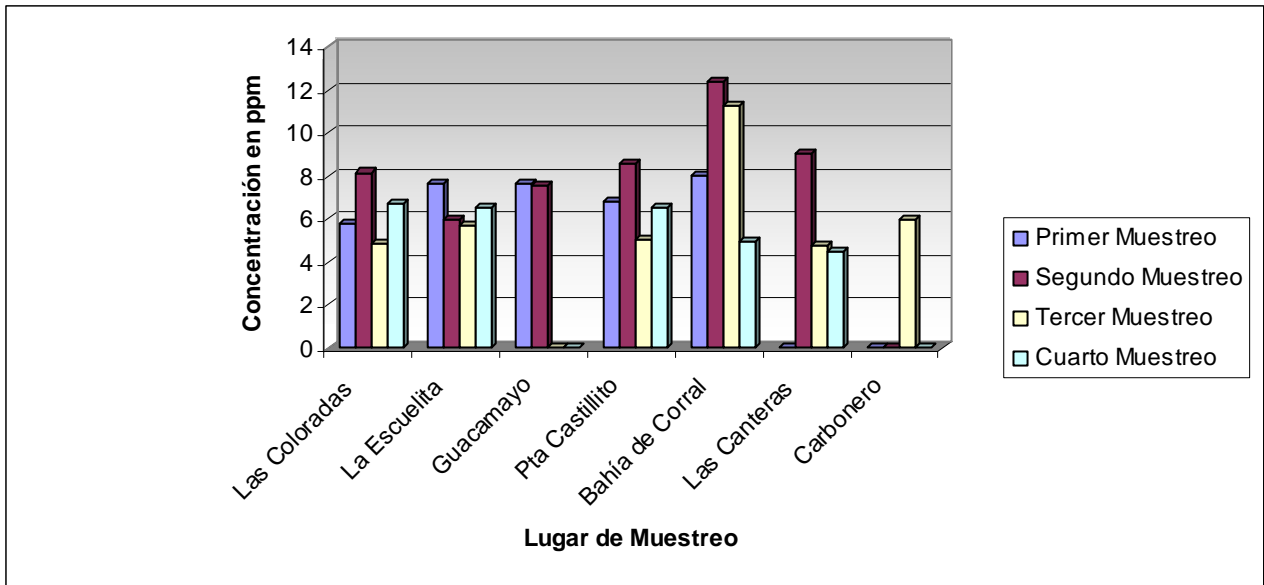
**Gráfico N°11:** Concentración de Hierro ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de las diferentes estaciones de muestreo.



**Gráfico N°12:** Concentración de Manganeso ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) en sedimentos de las diferentes estaciones de muestreo.



**Gráfico N°13:** Concentración de Plomo ( $\mu\text{g/g}$ ) en Sedimento de las diferentes estaciones de muestreo.



# Anexos

## Anexo 1

### **Metodología de tratamiento de muestras de *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus*.**

De las muestras recolectadas se seleccionaron 10 ejemplares, se desconcharon, luego se homogenizaron utilizando para ello una minipimer. Posteriormente, se pesan 3 grs. de la muestra, por duplicado, para la determinación del elemento Pb y se somete a digestión ácida con 10 mL de HNO<sub>3</sub>, esto con el fin de digerir la materia orgánica de las muestras y solubilizar los metales. El sistema se mantiene sobre una placa térmica a unos 100°C por una hora hasta que desaparezcan los humos café del ácido; después se agregan 5 mL de perhidrol 1:1 (1 parte de H<sub>2</sub>O desionizada más 1 parte de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%) para completar la digestión de la materia orgánica, se deja enfriar y luego se lleva a un volumen de 10 mL en un matraz aforado. Por último, se filtran las muestras para su posterior análisis.

Para los elementos Cu, Cr, Fe y Mn se pesan solamente 2 grs. de muestra y se digieren con una mezcla Nitrosulfúrica (4 partes de HNO<sub>3</sub> y 1 parte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) luego se procede de la forma anteriormente descrita.

Para el elemento As, se pesan 0,5 grs. de muestra en los vasos del Horno, se agregan 6 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se digiere en el Horno Microondas Millestone, modelo Ethos 1600 según procedimiento analítico correspondiente.

**Metodología de tratamiento de muestras de sedimento.**

Se separa la fracción fina del sedimento por arrastre mecánico y luego se seca en estufa a 100°C, hasta la evaporación total del agua. Posteriormente, se pesan 3 grs. de muestra en duplicado para el análisis de Pb y se somete a digestión ácida agregando 10 mL de HNO<sub>3</sub>, esto con el fin de digerir la materia orgánica y solubilizar los metales del sedimento. El sistema se mantiene sobre una placa térmica a unos 100°C por una hora hasta que desaparezcan los humos café del ácido; después se agregan 5 mL de perhidrol 1:1 para completar la digestión de la materia orgánica, se deja enfriar y luego se filtra al vacío, posteriormente la solución se evapora sobre una placa térmica hasta un volumen menor a 10 mL. Por último, se lleva a un volumen final de 10 mL en matraces aforados y se filtran las muestras para su posterior análisis.

Para los elementos As, Cu, Cr, Fe y Mn, se pesaron 1 gr. de muestra y se digirieron con una mezcla Nitrosulfurica, luego se procede de la forma anteriormente descrita.

### **Análisis de las muestras de sedimento y biota.**

El análisis de las muestras para determinar el contenido de los diferentes metales se realiza mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS) en su modalidad de llama para los elementos Cu, Cr, Fe, Mn y Pb, del mismo modo realizado por Nelson (1996). El instrumento para determinar los elementos trazas es el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Unicam, modelo m-5.

Para la determinación de As se utiliza un generador de hidruros. El instrumento utilizado fue un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer, modelo 3110 y un generador de hidruros Perkin Elemer MHS-10.

## **Anexo 2**

### **Análisis de Arsénico Utilizando la Técnica de Generación de Hidruros.**

#### Preparación del estándar de Arsénico (As) de 1 ppm.

Se miden 0,75 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado en un matraz, se le agregan 5 mL de As 10 ppm y posteriormente se afora a 50 mL con agua desionizada.

#### **Preparación de soluciones para el análisis químico.**

#### Solución de Yoduro de Potasio al 20%.

Se pesan 20 grs. de yoduro de potasio y se colocan en un matraz de 100 mL se afora con agua desionizada.

#### Solución de Borhidruro de Sodio al 3% e Hidroxido de Sodio al 1%.

Se pesan 5 grs. de hidroxido de sodio y 15 grs. de borhidruro en un vaso precipitado, se coloca la mezcla en un poco de agua desionizada en el sonicador, para que la mezcla se disuelva completamente. Se filtra con papel Whatman y se coloca el filtrado en un matraz aforado de 500 mL, posteriormente se afora con agua desionizada.

Solución de Ácido Clorhídrico 1,5%.

Se utiliza para la lectura de Arsénico. 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 L se llena hasta el aforo con agua desionizada y se agita.



### **Análisis de Muestras con Generador de Hidruros para Determinación de Arsénico.**

En cada uno de los vasos de reacción, se colocan 10 mL de HCl 1,5%, se agregan 200 µL de Yoduro de Potasio al 20% y luego se agregan 1000 µL de muestra para medir Arsénico en *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus* y 50 µL para medir en sedimento. El sistema es colocado luego en el equipo. El borhidruro es inyectado durante 9 segundos al vaso de reacción. Se lee la absorbancia del blanco (vaso con todos los reactivos menos la muestra), posteriormente se lee un vaso con el estándar y finalmente todas las muestras.

Para determinar la concentración de cada una de las muestras analizadas se procede a la utilización de la siguiente ecuación:

$$C_m = \frac{C_{st} \times A_m \times V_d}{A_{st} \times V_m}$$

donde:

**C<sub>m</sub>** = concentración de la muestra

**C<sub>st</sub>** = concentración del estándar

**A<sub>m</sub>** = absorbancia de la muestra

**V<sub>d</sub>** = Volumen de digestión

**A<sub>st</sub>** = absorbancia del estándar

**V<sub>m</sub>** = volumen de la muestra utilizado para la lectura

### Anexo 3

#### **Procedimiento Analítico de Digestión Ácida en Horno Microondas.**

El primer paso del procedimiento consiste en pesar alrededor de 0,5 gr. de muestra homogeneizada de *Mytilus chilensis* y *Choromytilus chorus*, cuando corresponda, con una precisión de 0,1 mg.

Una vez pesadas las muestras con sus respectivas replicas en los vasos del Horno microondas, Millestone, modelo Ethos 1600, el segundo paso es adicionar a cada vaso 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%.

Posteriormente, se tapan los vasos, utilizando dos de ellos como blanco los cuales solo tienen en su interior los reactivos. Una vez realizado este paso, se ubican dentro del Horno microondas y por último se digita el programa especialmente diseñado para la digestión de tejidos de mariscos, según lo especificado por el manual de procedimientos correspondiente.

**Programa Utilizado para la Digestión en Horno Microondas.**

Step	Time	Power	Press	Temp 1	Temp 2
1	00:01:00	250	0	0	0
2	00:01:00	0	0	0	0
3	00:05:00	250	0	0	0
4	00:05:00	400	0	0	0
5	00:05:00	650	0	0	0

RCTRL=OFF	TAT=OFF	TWIST=ON	VENT=00:05:00
-----------	---------	----------	---------------

N°	Sample Name	Sample Type	Tara (1g)	Weight (g)	Dil.Vol.	Dil.Fakt or
1	Oyster tissue	Food-Feed		0,5000		

N°	Reagents
1	6 mL of HNO <sub>3</sub> 65 % and 1 mL of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%

**Programa Utilizado para el Lavado de los Contenedores del Horno Microondas.**

Step	Time	Power	Press	Temp 1	Temp 2
1	00:05:00	240	0	0	0
2	00:08:00	360	0	0	0

N°	Reagents
1	4 mL of HNO <sub>3</sub> 65%

## Anexo 4

### Análisis a la Llama.

#### Preparación de estándar

Para la determinación de la concentración de los elementos cromo, cobre, manganeso, hierro y plomo, en biota y sedimentos, se realizó la preparación de tres estándares para cada uno de los elementos.

Las concentraciones de cada uno de los estándares se resumen a continuación.

**Tabla N° 19:** Concentración de estándares utilizados para la determinación de metales pesados por Espectroscopía de Absorción Atómica en su modalidad a la llama.

Número del Estándar	Cromo (mg/ L)	Cobre (mg/ L)	Manganeso (mg/ L)	Hierro (mg/ L)	Plomo (mg/ L)
1	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5
2	1,0	2,0	1,0	2,5	1,0
3	2,0	5,0	2,0	5,0	2,0

#### **Preparación de estándar 0,5 mg/ L: Cr, Mn y Pb.**

Se toman 100  $\mu$ L de cada elemento a una concentración de 50 mg/ L y se llevan a 10 mL total con la mezcla de digestión de las muestras (blanco).

**Preparación de estándar 1,0 mg/ L: Cr, Cu, Mn, Fe y Pb.**

Se toman 200  $\mu\text{L}$  de cada elemento a una concentración de 50 mg/ L y se llevan a 10 mL total con la mezcla de digestión de las muestras (blanco).

**Preparación de estándar 2,0 mg/ L: Cr, Cu, Mn y Pb.**

Se toman 400  $\mu\text{L}$  de cada elemento a una concentración de 50 mg/ L y se llevan a 10 mL total con la mezcla de digestión de las muestras (blanco).

**Preparación de estándar 2,5 mg/ L: Fe.**

Se toman 500  $\mu\text{L}$  del elemento a una concentración de 50 mg/ L y se llevan a 10 mL total con la mezcla de digestión de las muestras (blanco).

**Preparación de estándar 5,0 mg/ L: Cu y Fe.**

Se toman 1000  $\mu\text{L}$  de los elementos a una concentración de 50 mg/ L y se llevan a 10 mL total con la mezcla de digestión de las muestras (blanco).

El Espectrofotómetro de Absorción Atómica, una vez leídas las muestras, entrega la concentración corregida de cada una. Para que este proceso se pueda realizar, es necesario que antes de proceder a la lectura se realice el ingreso de los siguientes datos: nombre, peso, volumen y factor de dilución de cada una de las muestras, así como la concentración de cada uno de los estándares preparados para la curva de calibración.

## Anexo 5

### Reactivos y Soluciones Utilizadas Durante los Análisis Químicos.

#### 1.- Reactivos:

Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) P.A., Merck, 65%,  $d= 1,39 \text{ g/ cm}^3$

Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A., Merck,  $d= 1,84 \text{ g/ cm}^3$

Peróxido de Hidrogeno 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) P.A., Merck,  $d= 1,11 \text{ g/ cm}^3$

Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) P.A., Merck,  $d= 1,19 \text{ g/ cm}^3$

Borhidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) P.A., Riedel-de Haën, 95%

Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ ) P.A., Merck, 99%

#### 2.- Soluciones:

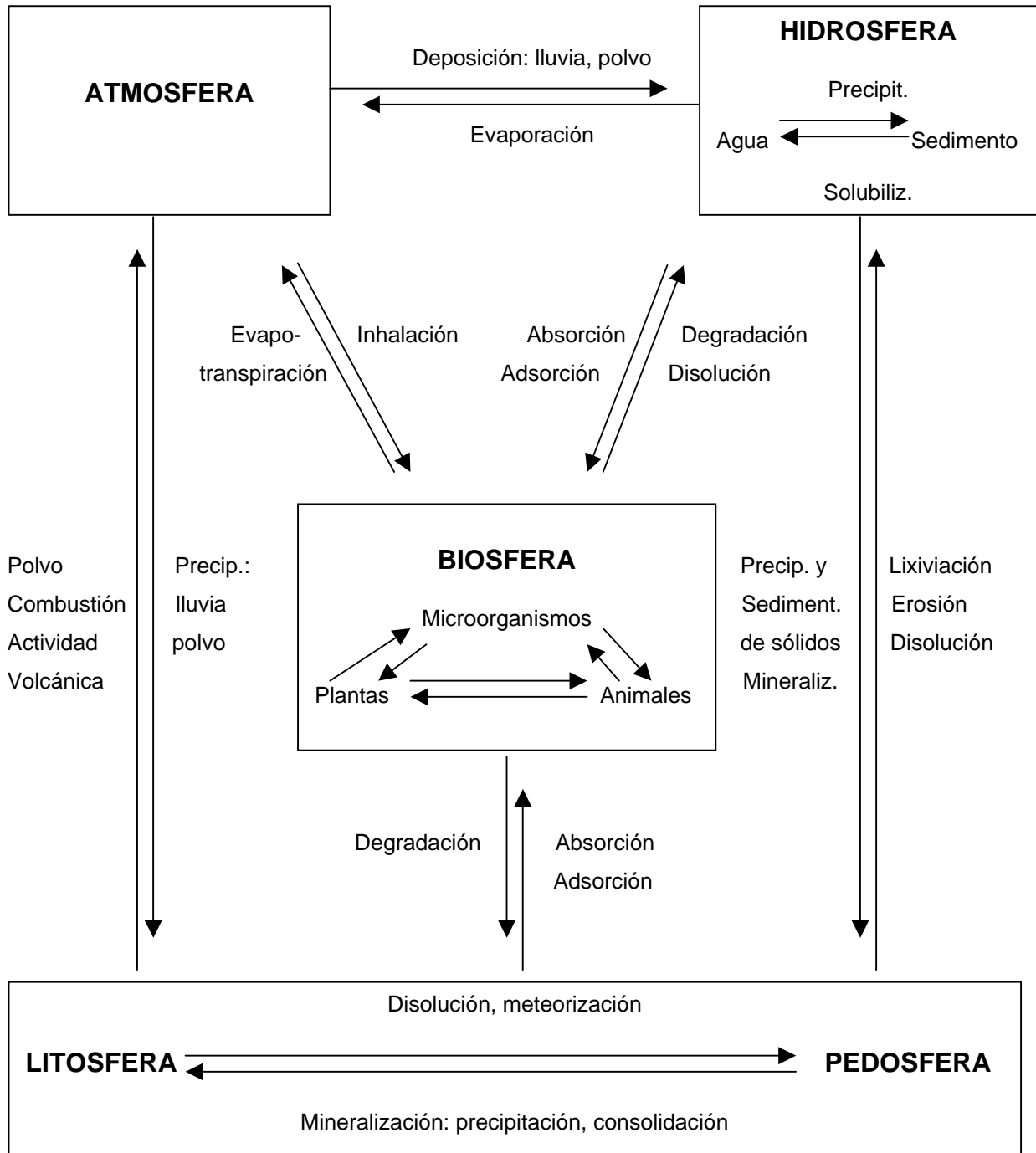
Mezcla Nitrosulfúrica 4:1

Para preparar 1 L de mezcla se miden 800 mL de  $\text{HNO}_3$  en una probeta convenientemente limpia, seca y cebada, luego se vierten en una botella adecuada para la mezcla. Posteriormente se miden 200 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la misma probeta y se agregan a la botella.

Perhidrol al 50%

Para preparar 500 mL de solución se vierten 250 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en una botella previamente lavada y se completan los 500 mL con agua desionizada. La solución se mantiene refrigerada.

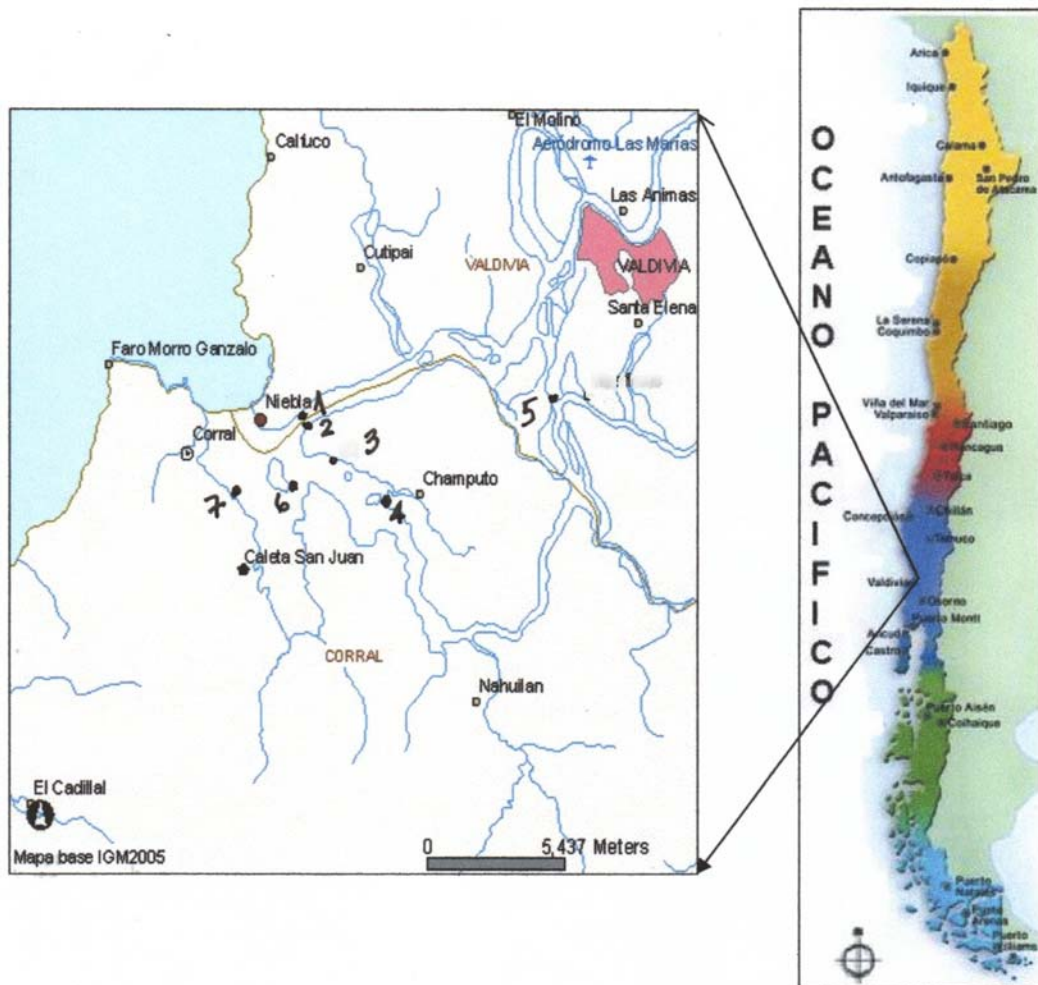
**Figura N° 1:** Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.



Fuente: Rozas, 2001.



Figura Nº 2: Ubicación de los sitios de muestreo.



- 1.- Las Canteras
- 2.- Carboneros
- 3.- La Escuelita (L= 39°53'13" S, G= 73°21'47" W)
- 4.- Las Coloradas (L= 39°54'44" S, G= 73°19'55" W)
- 5.- Guacamayo
- 6.- Punta Castillito (L= 39°53'34" S, G= 73°23'12" W)
- 7.- Bahía de Corral (L= 39°52'08" S, G= 73°16'10" W)

Coordenadas geográficas, puntos de muestreo según carta 6271 "Acceso a los ríos Valdivia y Tornagaleones".

**Foto N° 1:** Fotografía de la estación de muestreo La Escuelita, ubicada en el río Tornagaleones.



**Foto N° 2:** Fotografía de la estación de muestreo Las Coloradas, ubicada en el río Tornagaleones.



**Foto N° 3:** Fotografía de las balsas salmoneras móviles ubicadas en el río Tornagaleones.



**Foto N° 4:** Fotografía de algunos de los cisnes de cuello negro encontrados en el lugar de muestreo Bahía de Corral, a un costado de la cancha de acopio de astillas, y además, cerca del lugar de muestreo Punta Castillito.



**Foto N° 5:** Fotografía del Equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica UNICAM, modelo M-5.



**Foto N° 6:** Fotografía del Horno Microondas Milestone, modelo Ethos 1600, utilizado para realizar la digestión ácida del elemento As.



**Foto N° 7:** Fotografía del equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica, Perkin Elmer, modelo 3110 y un Generador de Hidruros, Perkin Elmer, MHS-10.



**Foto N° 8:** Fotografía del equipo de Purificación de agua, utilizado para obtener agua de calidad Suprapur.

