

### 3.3 Metales trazas en aguas costeras y organismos de canales y fiordos australes

Ramón Ahumada<sup>1</sup>, Lorena Gerli<sup>2</sup>, Iris Sánchez<sup>3</sup> & Eduardo Fernández<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Ambiental. Universidad Católica de la Santísima Concepción

E-mail: rahuma@ucsc.cl

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Concepción

<sup>3</sup>Analytica Chañar Ltda.

Los sistemas litorales semicerrados de la región austral por sus características dinámicas y la alta pluviosidad, poseen características estuarinas. Es decir, una fuerte dilución de las aguas costeras por los aportes fluviales y escorrentía superficial, y zonas de intercambio de agua de mar con zonas costeras adyacentes (Pickard, 1971). Por otra parte, la erosión glaciaria activa produce un importante arrastre de sedimentos finos (arcillas), ingreso de materia orgánica proveniente del bosque templado frío y pequeñas concentraciones de metales traza provenientes de la erosión de las rocas continentales. El aporte de aguas fluviales crea un fuerte gradiente de densidad vertical y frentes con cambios importantes de salinidad (Silva *et al.*, 1997; Silva & Calvete, 2002; Valdenegro & Silva, 2003), generando pronunciados gradientes en la fuerza iónica de las aguas, que se traducen en la formación de flóculos y complejos de metales disueltos que entran a las aguas marinas (Buffle & Stumm, 1994). Las diferencias de salinidad en promedio son de 110 mg·L<sup>-1</sup> de sales disueltas en las aguas de ríos a 32.000 mg·L<sup>-1</sup> en aguas marinas de fiordos. Hay también un cambio de reactividad por el cambio de pH, que aumenta de cerca de 5,5 (en agua de río) a 8,2 (en agua de mar) unidades de pH y la presencia de aniones que pueden reaccionar con los metales que entran al sistema, como cloruros, hidroxilos, carbonatos, etc. (Buffle, 1996).

El ingreso de metales al mar se establece vía aguas fluviales, atmósfera o transporte advectivo de las aguas y alcanza un equilibrio entre los procesos de sedimentación, incorporación a los organismos y advección/difusión. La dinámica de los metales en las aguas, en términos de advección/difusión y transferencia de los metales disueltos o particulados a diferentes

matrices es rápida, lo que hace difícil pesquisar problemas de contaminación en el agua y sólo es posible apreciar los cambios en pequeñas escalas espaciales con algún tipo de gradiente.

El conocimiento de los metales en el agua tiene como objetivo investigar las fuentes, rutas y resumideros de los metales que son transferidos a diferentes matrices. Es fundamental establecer las relaciones entre ellos (formas iónicas) en el agua y en las otras matrices para entender la dinámica de las especies químicas que son de riesgo ambiental. Matrices tales como el sedimento son resumideros finales de muchos de estos metales y el enriquecimiento de tipos de sedimento específicos (relación de incorporación pasiva a otra matriz), es una señal de cambio en las condiciones ambientales del sistema. En cambio, los organismos poseen una forma de incorporación activa (bioacumulación), que puede ser utilizada como un indicador biológico para algunos metales.

La concentración de metales traza en el agua de mar es del orden de µg·L<sup>-1</sup>, esto es 10<sup>-9</sup> o partes por billón en la nomenclatura anglosajona. Las bajas concentraciones determinan que la fase analítica requiere de condiciones y equipos altamente sensibles y sofisticados. La mayor parte de los equipos analíticos se encuentran en el límite de detección de la concentración de metales traza en agua de mar (Rodríguez & Ahumada, 1996). El contenido de metales en el agua se puede determinar en forma total o separar los metales que se encuentran en la fracción disuelta, de aquellos unidos a la fracción particulada (Carrera *et al.*, 1993). Este ejercicio requiere un mayor trabajo y un aumento en la sensibilidad de los instrumentos de medición.

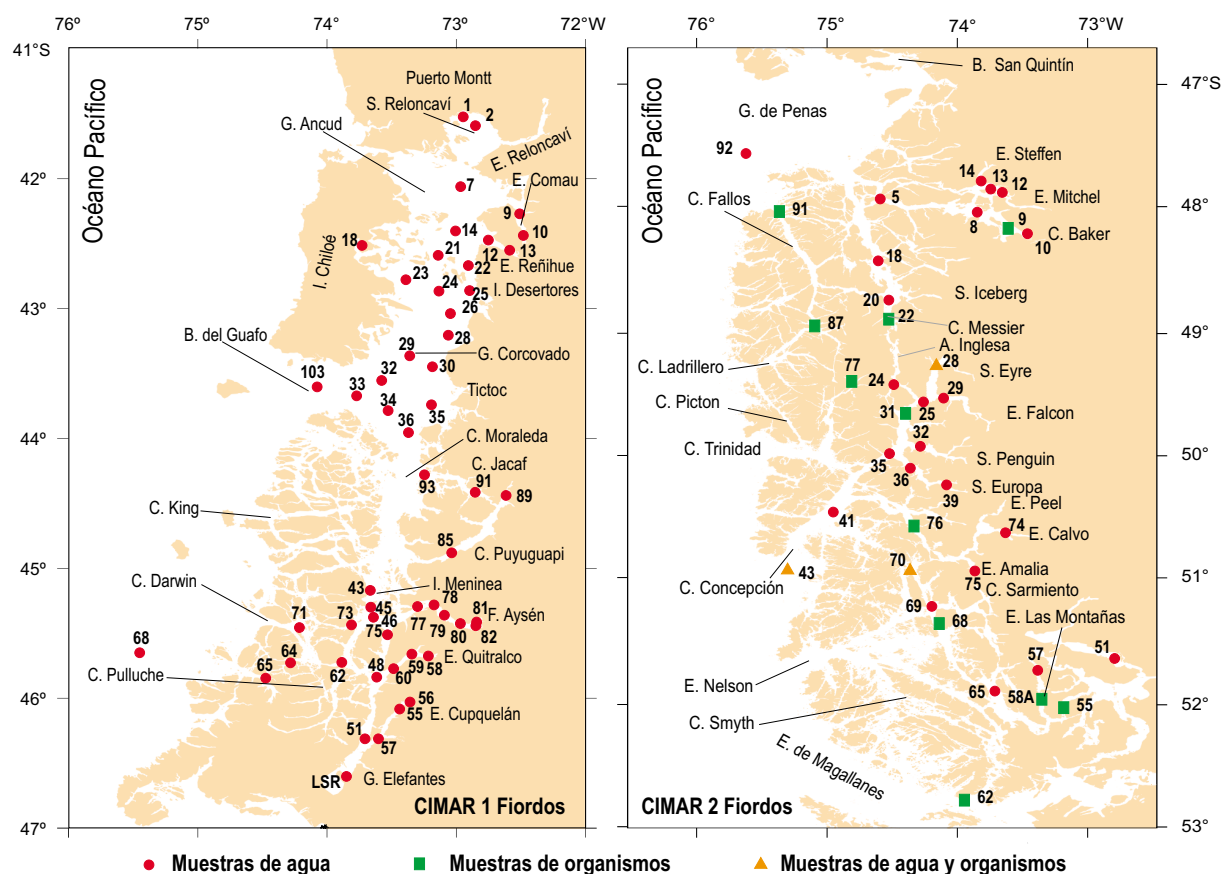


Figura 1: Posición geográfica de las estaciones de muestreo para la determinación de metales trazas en agua y organismos.

En el presente trabajo se recopila la información obtenida a través del Programa CIMAR para metales disueltos y se indican los patrones de abundancia y distribución de metales totales disueltos en los canales y fiordos del sur de Chile. La información básica ha sido tratada estadísticamente para conocer estos sistemas naturales.

El estudio de los metales disueltos en agua de mar, tuvo una primera etapa entre Puerto Montt a laguna San Rafael (Zona Norte), donde se recolectaron muestras en 53 estaciones (Fig. 1) y se efectuó el análisis de cuatro metales en 92 muestras con sus respectivas réplicas (Rodríguez *et al.*, 1998). La segunda etapa cubrió entre golfo de Penas a estrecho de Magallanes (Zona Central), donde se efectuaron muestreos en 25 estaciones (Fig. 1), obteniéndose 96 muestras y realizándose 288

análisis de metales. En ambos cruceros, los metales analizados fueron Cd, Cu, Pb y Zn, y su determinación se realizó mediante polarografía de redisolución anódica (Buffle, 1988). Además, se determinaron los metales contenidos en los tejidos blandos de diferentes invertebrados marinos mediante espectrometría de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma.

La sensibilidad del método utilizado fue definida a través del límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) que fueron estimados en 0,02-0,07  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Cd; 0,05-0,12  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Pb; 0,3-0,6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Cu y 0,4-1,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Zn. La Zona Norte, presentó concentraciones que fluctuaron entre 0,02 y 1,78  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para cadmio; 0,3 a 11,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para cobre; 0,05 a 4,20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para plomo; y 0,4 a 46,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para zinc. En la Tabla I se indican las concentraciones medias obtenidas en la columna de agua,

Tabla I. Valores de concentración de metales disueltos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en diferentes estratos de profundidad en canales y fiordos de la Zona Norte. DE= desviación estándar, CV= coeficiente de variación.

	Estadísticos	Cd	Cu	Pb	Zn
Superficial (10-30 m) n=64	Promedio	0,02	2,76	1,04	11,78
	DE	0,41	1,86	1,0	10,78
	CV %	268	68	96	107
Media agua (50-200 m) n=152	Promedio	0,04	2,58	0,77	8,93
	DE	0,05	2,43	0,92	10,88
	CV %	136	95	120	122
Profundo (250-800 m) n=60	Promedio	0,03	1,25	0,44	6,42
	DE	0,03	0,85	0,36	7,87
	CV %	91	68	83	123

Tabla II. Valores de concentración de metales disueltos en diferentes estratos de profundidad en canales y fiordos de la Zona Central. La concentración de los metales se expresa en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . DE= desviación estándar, CV= coeficiente de variación.

	Estadísticos	Cd	Cu	Pb	Zn
Superficial (10-30 m) n=68	Promedio	0,076	6,94	0,71	8,47
	DE	0,16	5,88	0,69	6,61
	CV %	208	85	97	78
Media agua (50-200 m) n=134	Promedio	0,033	5,13	0,72	14,83
	DE	0,075	4,30	1,11	18,62
	CV %	231	84	154	126
Profundo (250-800 m) n=86	Promedio	0,090	5,77	0,99	7,93
	DE	0,23	3,98	1,23	7,25
	CV %	266	69	124	91

Tabla III. Contenido promedio de concentración de metales traza ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en tejidos blandos de diferentes especie litorales y sublitorales (N = 21).

Metales traza	<i>Mytilus chilensis</i>	<i>Choromytilus chorus</i>	<i>Aulacomya ater</i>	<i>Chlamys patagonica</i>	<i>Protothaca thaca</i>	<i>Loxechinus albus</i>
Cd	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,82 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,7 ± 0,4
Cu	5,7 ± 3,0	4,6 ± 0,5	6,2 ± 3,0	3,4 ± 0,2	6,2 ± 1,6	5,6 ± 2,7
Pb	0,7 ± 0,8	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,3	0,1 ± 0,1
Zn	83,1 ± 34,7	87,1 ± 51,5	58,0 ± 20,6	53,7 ± 1,0	65,8 ± 16,6	42,6 ± 39,4

en tres estratos de profundidad. En general, los valores de concentración de metales en el agua son bajos y se encuentran en el límite de detección del método usado en su determinación. Esto y las escasas concentraciones detectadas producen una alta variabilidad y un alto coeficiente de variación.

En los canales y fiordos de la Zona Central, las concentraciones de metales disueltos son parecidas y los valores absolutos de concentración son más altos, al igual que los coeficientes de variación.

El ranking de abundancia de la concentración de metales totales disueltos en las muestras, en orden decreciente, fue  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . Esta relación se observó en las dos zonas analizadas (Tablas I y II).

Además, en la Zona Central se obtuvo muestras de organismos de diferentes especies litora-

les y sublitorales, para el análisis del contenido de metales traza en sus tejidos blandos (Tabla III).

El ranking de abundancia en la concentración de metales totales en estos organismos muestra que el Pb es el elemento más difícil de bioacumular por los organismos en sistemas naturales:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} \geq \text{Pb}$  (Tabla III). Al utilizar los valores de concentración de metales disueltos obtenidos en los análisis de agua, se pudo establecer los "factores de bioacumulación", para las diferentes especies analizadas en esta zona (Tabla IV).

Estos resultados indican que el ranking de bioacumulación de los elementos estudiados es  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ . Entre las diferentes especies analizadas, se observó que *Choromytilus chorus* en el submareal, concentra la mayor cantidad de metales.

Finalmente, se realiza una comparación entre los resultados encontrados en los canales y

Tabla IV. Factor de bioacumulación de metales traza estimado para las especies estudiadas. (Tomado de Ahumada &amp; Gerli, 2002).

Metales Traza	<i>Mytilus chilensis</i>	<i>Choromytilus chorus</i>	<i>Aulacomya ater</i>	<i>Chlamys albus</i>	<i>Protothaca patagonica</i>	<i>Loxechinus thaca</i>
Cd	$8,4 * 10^{-5}$	$8,4 * 10^{-5}$	$9,3 * 10^{-5}$	$3,8 * 10^{-4}$	$8,4 * 10^{-5}$	$1,1 * 10^{-4}$
Cu	$1,2 * 10^{-3}$	$1,5 * 10^{-3}$	$1,1 * 10^{-3}$	$2,0 * 10^{-3}$	$1,1 * 10^{-3}$	$1,2 * 10^{-3}$
Pb	$2,4 * 10^{-4}$	$7,1 * 10^{-3}$	$3,6 * 10^{-3}$	$3,6 * 10^{-3}$	$2,4 * 10^{-3}$	$7,1 * 10^{-3}$
Zn	$1,0 * 10^{-4}$	$9,7 * 10^{-5}$	$1,5 * 10^{-4}$	$1,6 * 10^{-3}$	$1,3 * 10^{-4}$	$2,0 * 10^{-4}$

Tabla V. Intervalos de concentración de metales totales contenidos en el agua y en organismos provenientes de diferentes localidades geográficas, comparados con las concentraciones obtenidas en este estudio.

Metales	Aguas Zona Norte $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Aguas Zona Central $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Aguas Naturales <sup>1</sup> $\mu\text{M}$	Organismos Zona Central <sup>2</sup> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ps}$	Organismos Rías Gallegas <sup>3</sup> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ps}$	Organismos San Vicente <sup>4</sup> $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ps}$
Cd	0,02 - 0,5	0,03 - 0,09	0,003 - 0,8	0,2 - 0,9	0,4 - 1,0	1,9 - 8,0
Cu	0,30 - 1,69	5,13 - 6,94	2 - 35	3,4 - 6,2	12 - 29,5	7,6 - 13,0
Pb	0,05 - 0,41	0,71 - 0,99	0,005 - 2,4	0,1 - 0,7	3,9 - 30,1	0,3 - 2,6
Zn	2,56 - 3,20	7,93 - 14,8	0,3 - 28	42,6 - 87,1	190 - 997	70,0 - 210

ps= Peso seco.

<sup>1</sup> Hart & Hines (1995).

<sup>2</sup> Ahumada & Gerli (2002).

<sup>3</sup> Tejidos blandos de *Mytilus galloprovincialis* en las rías Gallegas (Puentes *et al.*, 1996 citado en Prego & Cobelo-García, 2003).

<sup>4</sup> Tejidos blandos de *Mytilus edulis* en San Vicente (Ahumada, 1994).

fiordos australes y los valores de concentración registrados en aguas naturales y otras especies bentónicas, provenientes de otras localidades geográficas que poseen diferentes grados de contaminación (Tabla V).

Los trabajos realizados muestran un importante referente en relación con los contenidos de metales en la zona de canales y fiordos australes. Las matrices estudiadas en este trabajo muestran claramente una zona prístina sin aportes antrópicos. No obstante, los sistemas semicerrados o de circulación restringida son áreas con un alto riesgo de contaminación. Las concentraciones encontradas permitirán caracterizar las diferentes localidades y determinar los usos de la zona costera, compatibilizando una protección adecuada de la región como recurso para el asentamiento y producción de la acuicultura, valorando la calidad ambiental de la región.

Desde un punto de vista científico es importante establecer los procesos mediante los cuales se establecen los equilibrios de concentración y la

geoquímica de un área sin presiones ambientales, como una forma de entender los procesos y regular los usos, para definir posibles líneas de remediación antes que el deterioro afecte la calidad de las aguas. También es posible establecer normas de uso sobre la base de la dinámica de los cuerpos de agua en relación con los valores de línea base para evitar cambios en las condiciones ambientales del medio ambiente. La mayor riqueza de estos sistemas para todas las actividades y usos que se les quiera dar, es mantener su condición de áreas prístinas.

## Referencias

- Ahumada, R. 1994. Nivel de concentración e índice de bioacumulación para metales pesados (Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Pb, y Zn) en tejidos de invertebrados bénticos de bahía San Vicente, Chile. *Rev. Biol. Mar., Valparaíso*, 29(1): 77-87.
- Ahumada, R. & L. Gerli. 2002. Determinación de metales pesados en organismos bentónicos colectados en la zona de Campos de Hielo Sur (48°-52° S), Chi-

- le. Resúmenes III Jornadas Chilenas de Física y Química Ambiental. Centro Nacional del Medio Ambiente. Santiago.
- Buffle, J. 1988. Studies of complexation properties by voltametric methods. Chapter 9. En: M.R. Mansson & D. Midgley (eds.). Complexation reaction in aquatic systems. An analytical approach. Ellis Horwood, Chichester, 692 pp.
- Buffle, J. 1996. Metals speciation by electrochemical methods. En: A. Tessier & Dr. Turner (eds.). Metals speciation and bioavailability in aquatic systems. Wiley & Sons, New York. Vol 3: 420 pp.
- Buffle, J. & W. Stumm. 1994. General chemistry of aquatic system. En: J. Buffle & R. De Vitre (eds.). Chemical and biological regulation of aquatic systems. Lewis Publishers, Boca Ratón, 385 pp.
- Carrera, M. E., P. Valenta, R. Ahumada & V. Rodríguez. 1993. Determinación voltamétrica de metales trazas en la columna de agua y sedimentos en bahía de Concepción. *Rev. Biol. Mar.*, Valparaíso, 28(1): 151-163.
- Hart, B. T. & T. Hines. 1995. Trace elements in rivers. En: B. Salbu & E. Steinnes (eds.). Trace elements in natural waters. CRC Press, Boca Ratón, pp. 203-221.
- Pickard, G. 1971. Some physical oceanographic features of inlets of Chile. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 28: 1.077-1.106.
- Prego, R. & A. Cobelo-García. 2003. Twentieth century overview of heavy metals in Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environ. Pollut.*, 121: 425-452.
- Rodríguez, V. & R. Ahumada. 1996. Concentración de metales traza en la columna de agua en la región norte de los fiordos y canales del sur de Chile. Resultados Crucero CIMAR-Fiordo 1. Resúmenes Ampliados. Comité Oceanográfico Nacional, Valparaíso, pp. 41-48.
- Rodríguez, V., A. Reyes & R. Ahumada. 1998. Determinación de metales traza en la columna de agua en la región norte de los fiordos y canales del sur de Chile. Congreso de la Sociedad Chilena de Química. División de Química Analítica y Ambiental. Universidad Católica del Norte. Antofagasta, Libro de Resúmenes, págs. 15-16.
- Silva, N., & C. Calvete. 2002. Características oceanográficas físicas y químicas de canales australes chilenos entre el golfo Penas y el estrecho de Magallanes (Crucero CIMAR Fiordo 2). *Cienc. Tecnol. Mar*, 25(1): 23-88.
- Silva, N., C. Calvete & H. A. Sievers. 1997. Características oceanográficas físicas y químicas de canales australes chilenos entre Puerto Montt y laguna San Rafael (Crucero CIMAR-Fiordo 1). *Cienc. Tecnol. Mar*, 20: 23-106.
- Valdenegro, A. & N. Silva. 2003. Caracterización física y química de la zona de canales y fiordos australes de Chile entre el estrecho de Magallanes y cabo de Hornos (CIMAR 3 Fiordos). *Cienc. Tecnol. Mar*, 26(2): 19-60.