



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 ELEMENTOS TRAZA (Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Fe, As, Hg) EN
AGUAS Y SEDIMENTO DEL SANTUARIO DE LA NATURALEZA CARLOS
ANWANDTER, VALDIVIA”.**

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

EVELYN RACHEL SOTO SAAVEDRA

VALDIVIA- CHILE

2010

AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Elementos Traza y Nutrientes del Instituto de Química de la Universidad Austral de Chile, por el financiamiento otorgado.

Al Doctor Eduardo Quiroz por el apoyo entregado, su buena disposición para responder a mis consultas, y por darme la oportunidad de realizar este estudio.

Al profesor Hernán Palma y la profesora Susan Hess, por su disposición para formar parte de mi comisión.

A mis compañeras de laboratorio Carola, Valentina y Claudia, por hacer más entretenido el trabajo diario.

Y finalmente a mis padres y familia por acompañarme y apoyarme en este largo camino, han sido un pilar fundamental en mi vida, al igual que mi “Janter”, sin ustedes no lo habría logrado.

INDICE

1. RESUMEN.....	5
1.1 SUMMARY	6
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1 Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter.....	7
2.2 Características de las matrices en estudio (Agua y Sedimento)	8
2.3 Contaminación ambiental.....	10
2.4 Contaminación por elementos traza	11
2.5 Descripción de los elementos analizados	13
2.5.1 Plomo (Pb).....	13
2.5.2 Manganeseo (Mn)	16
2.5.3 Cadmio (Cd).....	18
2.5.4 Mercurio (Hg)	20
2.5.5 Arsénico (As)	22
2.5.6 Cromo (Cr).....	24
2.5.7 Cobre (Cu).....	25
2.5.8 Hierro (Fe).....	26
2.5.9 Zinc (Zn)	27
3. HIPÓTESIS.....	28

4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES).....	28
5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
6. MATERIALES Y MÉTODOS	30
6.1 Área de estudio	30
6.2 Muestreo	30
6.3 Metodología de tratamiento de las muestras de agua	31
6.4 Metodología de tratamiento de las muestras de sedimento	31
7. RESULTADOS	34
8. DISCUSIÓN	37
9. CONCLUSIÓN	53
10. LITERARURA CITADA	59
ANEXO 1: Ubicación geográfica del área de muestreo	72
ANEXO 2: Metodología de tratamiento de las muestras	78
ANEXO 3: Tablas de resultados	84
ANEXO 4: Gráficos	95
ANEXO 5: Tablas de resultados de otros estudios bibliográficos	110
ANEXO 6: Fotografías de los instrumentos utilizados	127

1. RESUMEN

El objetivo de este estudio fue cuantificar elementos traza (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Fe, As y Hg) en Sedimento y Aguas del Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, específicamente en el cauce principal, el río Cruces y sus afluentes ríos Nanihue y Cudico, con el fin de obtener información actualizada, evaluar el grado de contaminación y analizar la evolución de la problemática ambiental en torno al Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter. Para ello se realizaron dos muestreos, el primero en el Verano 2008-2009 y el segundo en el Invierno de 2009.

En el análisis de las muestras de agua y sedimento, se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Thermo modelo S-series en su modalidad a la llama, para la determinación de los elementos traza Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Fe. Para determinar As la modalidad llama acoplada a un Generador de Hidruros Thermo, modelo VP-100 y Espectrometría de Absorción Atómica Vapor Frío, para determinar Hg.

Tanto las muestras de sedimento como las de Aguas Filtradas y No Filtradas presentaron variación estacional en sus concentraciones. Además varios elementos superaron los límites de concentración establecidos por las normas.

Los rangos de concentración de los elementos traza en sedimento fueron: Pb (3,5 – 10,9 mg/kg), Cu (12,7 – 50,9 mg/kg), Cd (< 0,03 – 0,29 mg/kg), Cr (5,51 – 34,7 mg/kg), Mn (218 – 1960 mg/kg), Zn (41,1 – 142 mg/kg), Fe ($15,6 \times 10^3$ – $65,5 \times 10^3$ mg/kg), As (4,20 – 7,76 mg/kg) y Hg (0,030 – 0,234 mg/kg). En Aguas Filtradas: Mn (< 0,001 – 0,003 mg/L), Fe (< 0,004 – 0,214 mg/L) y Zn (< 0,0005 - $6,2 \times 10^{-3}$ mg/L). En Aguas No Filtradas: Mn (< 0,001 - 0,620 mg/L), Fe (< 0,004 – 2,85 mg/L) y Zn (< 0,0005 - $6,3 \times 10^{-3}$ mg/L).

1.1 SUMMARY

The aim of this research was measure trace elements (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Fe, As, and Hg) in sediment and water from the “Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter” wetland, specifically in the main channel, Cruces river and its tributaries Nanihue and Cudico rivers, with the purpose of getting updated information, assessing the pollution degree and analyzing the evolution of environmental problems surrounding this wetland. Samples were collected during two sampling periods, the first one was on Summer 2008-2009 and the second was on Winter 2009.

Atomic absorption spectroscopy in the flame mode was used to analyze Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Fe, while. For the a flame mode attached to Hydride Generator was used to measure As, and Cold Vapor Atomic Absorption Espectrometry for quantifying Hg.

Trace elements from sediment samples as well as filtered and non-filtered water showed seasonal variations. Furthermore, several elements exceeded the concentration limits allowed by the norm.

The range of trace elements concentration in sediment were Pb (3,5 – 10,9 mg/kg), Cu (12,7 – 50,9 mg/kg), Cd (< 0,03 – 0,29 mg/kg), Cr (5,51 – 34,7 mg/kg), Mn (218 – 1960 mg/kg), Zn (41,1 – 142 mg/kg), Fe ($15,6 \times 10^3$ – $65,5 \times 10^3$ mg/kg), As (4,20 – 7,76 mg/kg) y Hg (0,030 – 0,234 mg/kg). In filtered water: Mn (< 0,001 – 0,003 mg/L), Fe (< 0,004 – 0,214 mg/L) y Zn (< 0,0005 - $6,2 \times 10^{-3}$ mg/L). And finally, in unfiltered water: Mn (< 0,001 - 0,620 mg/L), Fe (< 0,004 – 2,85 mg/L) y Zn (< 0,0005 - $6,3 \times 10^{-3}$ mg/L).

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter

El santuario de la naturaleza Carlos Anwandter forma parte de los humedales del río cruces, se ubica al norte de la ciudad de Valdivia, en la XIV región de los Ríos, en las coordenadas 39° 41' S 73° 11' O (CONAF, 2006).

Producto de un gran terremoto que asoló la región el 22 de mayo de 1960, se inundaron en forma permanente zonas cercanas al río Cruces, las que originaron humedales en áreas que eran de pastoreo y agricultura. Estos fueron enriquecidos con una variada flora acuática y especies de fauna, especialmente aves, dando forma finalmente a un complejo ecosistema con gran biodiversidad (Ramirez *et al*, 2006).

En el año 1981, el santuario de la naturaleza fue designado sitio Ramsar, esta convención es un tratado intergubernamental creado en la ciudad iraní de Ramsar en 1971, cuyo objetivo es velar por la conservación y el uso racional de los humedales. Al adherir a la convención el país adquirió responsabilidades en la protección de estos sitios (Muñoz, 2004; CONAF, 2006; Gómez & Muñoz, 2004).

Los humedales del río cruces cubren una superficie superior a las 6.000 ha. , alcanzando una extensión de 25 km de largo, 2 km de ancho y aproximadamente 2 m de alto. El río Cruces es el cauce principal que recorre el santuario, forma parte de la cuenca del mismo nombre, nace en los cerros situados entre los lagos Villarrica y Calafquén, drena una superficie de 3.233 km² , tiene un régimen pluvial y la longitud total de la cuenca alcanza los 50 km de NE a SW, pasando por las ciudades de Loncoche, Lanco y San José de la Mariquina, en Valdivia se une al río Calle

Calle para formar el río Valdivia, cuya cuenca homónima está formada por la cuenca del río Calle Calle y la del río Cruces, finalmente este desemboca en el mar (Muñoz, 2004; DGA, 2004).

La cuenca del río Valdivia tiene una superficie de 10.275 km² y una longitud de 125 km², en torno a ella se desarrollan diversas actividades como ganadería, agricultura, industria, turismo, entre otras, las cuales inciden directamente en la composición de las aguas (DGA, 2004).

2.2 Características de las matrices en estudio (Agua y Sedimento)

El agua deja de ser pura cuando penetra en la atmósfera, pues inmediatamente comienza a interactuar con sustancias químicas presentes tanto en forma natural como introducidas por el hombre (antropogénico). El agua, por lo tanto, se encuentra en equilibrio con otros componentes atmosféricos. En su estado líquido, en forma de lluvia penetra en el suelo donde experimenta un gran número de interacciones al absorber los iones presentes, para terminar finalmente su ciclo en las aguas superficiales de ríos, lagos y océanos (Spiro & Stigliani, 2004; Evangelou, 1998).

La composición de las aguas naturales puede ser muy diversa, esto debido al carácter erosivo, capacidad reactiva y al gran poder disolvente del agua, el cual le permite transportar una gran diversidad de materiales. Por ello, su composición dependerá del tipo de agua que se trate, por ejemplo si es un río, mar o lago, el terreno en el que se encuentra, la estación del año, entre otros (Orozco *et al*, 2003; Spiro & Stigliani, 2004).

Estas sustancias presentes en el agua pueden encontrarse tanto suspendidas como en solución, y según su naturaleza pueden ser inanimadas como arenas, arcillas, moléculas orgánicas e inorgánicas, o con vida como algas, bacterias y virus. Por lo tanto, muchos compuestos pueden intervenir en la composición natural de las aguas, resultando complejo medir la gran diversidad

de sustancias que pueden afectar la calidad de estas. Por ello se han establecido parámetros generales indicadores de contaminación que son los que habitualmente se cuantifican (Orozco, 2003; Evangelou, 1998; Manahan, 2007).

Los parámetros utilizados para medir la calidad de las aguas evalúan características físicas, como propiedades organolépticas, turbidez o temperatura; las características químicas tales como salinidad, dureza, pH, materia orgánica, metales, entre otras; su carácter radioactivo y microbiológico. Sin embargo, no es necesario que todos los parámetros sean evaluados, sino que, dependerá del objetivo del estudio, del uso y naturaleza de las aguas, la elección de los parámetros a determinar (Orozco, 2003; Fifield & Kealey, 2000; Tebbutt, 2001).

El agua se encuentra en contacto directo con el sedimento, permitiendo un intercambio constante de sustancias entre ambas fases, sin embargo, el sedimento acumula en mayor concentración estas sustancias debido a los procesos fisicoquímicos de sedimentación y precipitación. Además es considerado una fuente de información del medio ambiente, pues en su lecho guarda el registro histórico reciente de contaminación, a diferencia del agua que aporta información de un instante dado (Chukwujindu *et al*, 2007; Rubio *et al*, 2000).

En general los metales pesados ó elementos traza no permanecen en forma soluble por mucho tiempo en el agua, principalmente forman uniones con sustancias orgánicas y minerales, o permanecen suspendidos en forma coloidal. Estos pueden encontrarse en el agua como cationes (ej. Li^+ , Co^{+2}), otros como el Pb forman complejos que puede estar presente como catión y anión (Pb^{+2} , PbCl^+ , PbCl^{-3}) (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

La capacidad que tiene el sedimento para acumular los elementos traza, le permite regular la concentración de estos, de manera que mejora la calidad del agua, sin embargo, debido a cambios

en factores del medio ambiente acuático (pH, salinidad, potencial redox, presencia de materia orgánica, entre otros), este proceso puede revertirse y liberar al agua los elementos traza que se encontraban depositados en el sedimento, constituyendo un peligro (Linnik & Zubenko, 2000; Gómez *et al*, 2007).

La concentración de elementos traza en disolución es baja debido a su poca solubilidad, fijándose con mayor afinidad al sedimento (Rubio *et al*, 2000). Por esta razón este estudio determinó la concentración de elementos traza tanto en agua como en sedimento, de manera de obtener la mayor información posible.

2.3 Contaminación ambiental

Con la revolución industrial en el siglo XIX se inicia la problemática de la contaminación ambiental, pero esta se acrecienta en el siglo XX, debido principalmente al acelerado proceso de urbanización, desarrollo industrial y al rápido crecimiento económico llevado a cabo en esa época (Purushothaman & Chakrapani, 2007; Bindler *et al*, 2009; Duong *et al*, 2006). Este proceso ha convertido a las aguas en las principales receptoras de compuestos nocivos para el medio ambiente.

Cuando la composición natural de las aguas se ve afectada por la incorporación de sustancias ajenas, hablamos de contaminación, estos agentes extraños pueden proceder del medio natural o de las actividades humanas (Baran, 1995).

Entre las definiciones de contaminación del agua se encuentra la dada por las Naciones Unidas en 1961: “*Un agua está contaminada cuando se ve alterada en su composición o estado, directa o indirectamente, como consecuencia de la actividad humana, de tal modo que quede menos apta*

para uno o todos los usos a que va destinada, para los que sería apta en su calidad natural” (Orozco, 2003).

La composición natural de los ríos se ha visto afectada por las actividades humanas llevadas a cabo en torno a ellos (Purushothaman & Chakrapani, 2007). Diversos contaminantes derivados de la industria, la agricultura y ganadería, los residuos mineros, el alcantarillado doméstico, entre otros, han influido en la contaminación de los cauces (Samecka-Cymerman & Kempers, 2007; Gómez *et al*, 2007).

Entre los contaminantes derivados de la actividad humana están los metales pesados o también llamados elementos traza ya que en el medioambiente se encuentran normalmente en muy baja concentración. Los cuales por su toxicidad, bioacumulación y persistencia en el medio representan un grave problema ambiental (Ahmed *et al*, 2006) (Domenech & Peral, 2006).

2.4 Contaminación por elementos traza

Los metales pesados pueden definirse como elementos químicos cuya densidad es superior a 6 g. cm.⁻³ aproximadamente, la mayoría de los metales de transición pueden considerarse metales pesados. Sin embargo existen excepciones como el titanio el cual tiene una densidad inferior (4,5 g cm⁻³) y el arsénico, el cual es un metaloide, pero también se incluyen dentro de los metales pesados (Domenech & Peral, 2006).

Los elementos traza son constituyentes naturales del medio acuático hallándose en concentraciones trazas (Ahumada, 1994); Sin embargo debido a los efectos de la actividad antrópica la concentración de estos puede alcanzar niveles nocivos para la salud.

La contaminación por metales pesados puede tener un origen natural debido al efecto erosivo del agua sobre la corteza terrestre, las lluvias o la meteorización química de las rocas y puede ser antropogénica, derivada de las actividades llevadas a cabo por el hombre, como el uso de pesticidas y fertilizantes inorgánicos en la agricultura, el vertido de aguas residuales domésticas e industriales en los ríos, el material particulado en forma de polvo, humo y aerosol derivado de procesos antropogénicos (Domenech & Peral, 2006; Jonathan *et al*, 2008; Gómez *et al*, 2007).

Sin embargo, la fuente antropogénica tiene mayor impacto en el medioambiente, algunas estimaciones indican que aproximadamente 10^9 kilos al año de metales traza son liberados al medio hídrico, y una de las principales fuentes de emisión es el vertido de aguas residuales domésticas. Siendo el orden de flujo de emisión el siguiente: $Mn > Zn > Cr > Pb > Ni \sim Cu > Se \sim As > Sb > V \sim Mo \sim Cd > Hg$ (Domenech & Peral, 2006).

Una de las características que otorga peligrosidad a los elementos traza es su persistencia, ya que al no ser degradados se acumulan en el agua y sedimento de los ríos provocando amplificación biológica en las cadenas tróficas, de manera, que los miembros superiores de la cadena alimentaria poseen niveles mucho más altos que los encontrados en el agua (Orozco, 2003; Yang *et al*, 2005). Esto hace que peces y otros recursos marinos de consumo humano sean un potencial riesgo para la salud (Chukwujindu *et al*, 2007; Ahumada, 1994).

Debido a la acumulación en el medio y su elevada toxicidad, los organismos acuáticos tienden a bioacumular los elementos traza (Ahumada, 1994; Gaete *et al*, 2007; Castañé *et al*, 2003). Precisamente debido a esta característica las especies concentradoras de metales pueden ser utilizados como indicadores de la calidad ecológica de las aguas, tales como plantas, moluscos y

líquenes, de esta forma se puede monitorear los niveles de contaminación del área en estudio (Moalla *et al*, 1998; Morton- Bermea, 2006).

A pesar de las características tóxicas que tienen los metales pesados en los seres vivos, hay ciertos elementos denominados elementos esenciales, como el Hierro, Cobre, Zinc y Manganeseo que son indispensables para el normal funcionamiento de los organismos vivos. Una de las funciones importantes de estos elementos es formar parte de las metaloenzimas actuando como coenzimas (Ferrer, 2003). Sin embargo, deben estar en el correcto balance, ya que un exceso de elementos esenciales o la sustitución de estos por elementos no esenciales, como cadmio y níquel, puede causar toxicidad y hasta la muerte (Baran, 1995; Alonso *et al*, 2004; Wang & Shamma, 2009).

2.5 Descripción de los elementos analizados

2.5.1 Plomo (Pb)

El Plomo se encuentra en el medioambiente principalmente en el estado de valencia +2, como Pb^{+2} , el principal mineral de plomo es la galena (PbS), pero también se encuentra formando sales de sulfato y carbonato. Su abundancia en la corteza terrestre es de aproximadamente 16 mg/kg, presenta escasa solubilidad en agua por lo que en aguas naturales el plomo precipita, y es depositado en el sedimento como carbonato o hidróxido (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Eisler, 2007; Odum, 2000).

El plomo también tiene formas orgánicas, como el tetraetil plomo ($C_8H_{20}Pb$) y el tetrametil plomo ($C_4H_{12}Pb$), estas fueron ampliamente utilizadas entre los años 1970 y 1980, como antidetonantes en la gasolina, pero debido al alto impacto ambiental, en el año 1990 fue

restringido su uso en Chile, sin embargo, en países poco desarrollados, como Nigeria el plomo aún se encuentra en altas concentraciones sobrepasando en algunos casos los 0,6 g/L. El límite máximo permitido por la Comunidad Económica Europea es de 0,15g/L (Eisler, 2007; Stoeppler, 1992).

La principal fuente de contaminación por plomo es la antropogénica, en donde las emisiones industriales y el uso de gasolina con plomo son las que representan un mayor riesgo para el medioambiente (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Precisamente, la eliminación del plomo de las gasolinas, ha demostrado ser un mecanismo eficaz en la reducción de las concentraciones de plomo en niños, pero lamentablemente, esta medida no se ha abordado en todos los países (Fewtrell *et al*, 2004).

El plomo es tóxico para toda la biota acuática, la forma soluble, en especial las formas catiónicas libres son mas tóxicas que los complejos, y los compuestos orgánicos son mas tóxicos que las formas inorgánicas, debido a su liposolubilidad atraviesan fácilmente las membranas celulares (Wang & Shamma, 2009; Hodgson & Levi, 1997).

Se estima que anualmente son producidas a nivel mundial más de 4 millones de toneladas de plomo, los cuales se utilizan principalmente en la manufactura de baterías, aditivos de la gasolina, pigmentos, aleaciones y municiones (Eisler, 2007).

El plomo no se considera dentro de los elementos esenciales para los organismos, sino que altamente tóxico y puede ser incorporado a nuestro cuerpo por varias vías, como la respiratoria, ingestión, absorción dérmica y transferencia placentaria al feto (Wang & Shamma, 2009). El plomo absorbido se almacena principalmente en los huesos, en adultos sobre el 94% y en niños sobre el 73%, permaneciendo ahí por décadas (Meyer *et al*, 2008).

A nivel mundial se estima que la ingesta promedio diaria de un adulto a través de la dieta es de 440 $\mu\text{g}/\text{día}$, los adultos absorben entre un 5 - 15% de la ingesta de plomo, sin embargo, los niños pueden llegar a absorber el 50% (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Todo esto depende de la dieta del individuo, cuando es baja en Fe, Ca, Zn, Se y proteínas, la absorción aumenta, y de la forma química del plomo (Goyer, 1997; Ahamed & Siddiqui, 2007; Baran, 1995). Por lo tanto, es muy importante una adecuada nutrición, ya que disminuye el riesgo que constituye la exposición al plomo.

Gran parte de la toxicidad del plomo puede ser atribuida a su capacidad de distorsionar enzimas y proteínas estructurales, pues se fija fuertemente a los grupos sulfhidrilo de éstas, y también a la habilidad de mimetizarse y competir con el calcio o desplazando al zinc de la enzima ALAD (ácido deltaminolevulínicodeshidrasa), inhibiendo la síntesis del grupo hemo, parte estructural de la hemogloblina (Needleman, 2004; Hodgson & Levi, 1997).

El plomo afecta la función y estructura del riñón, huesos, sistema nervioso central y sistema hematopoyético, produciendo efectos toxicológicos como anemia. A nivel del sistema reproductor, causa problemas de fertilidad en el hombre, esperma anormal, inhibe el crecimiento del feto y es teratógeno (Zubero *et al*, 2008). A nivel del sistema nervioso central se manifiesta con convulsiones, delirio, manía, coma e incluso la muerte del individuo. Los niños e infantes son más susceptibles debido a que el sistema nervioso se encuentra en desarrollo, de manera que, la sobrevivencia a una intoxicación severa con plomo, implica posibles secuelas neurológicas graves (Ahamed & Siddiqui, 2007; Hodgson & Levi, 1997; Needleman, 2004).

2.5.2 Manganeso (Mn)

El manganeso se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, con una abundancia en la corteza terrestre de entre 716 y 1400 mg/kg. Presenta un estado de valencia variable de +2 a +7, siendo el catión más común Mn^{+2} . Se encuentra depositado principalmente en formas de óxidos e hidróxidos y en menor cantidad como carbonatos y silicatos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Nordberg *et al*, 2007).

Las emisiones de manganeso introducidas al medioambiente provienen principalmente de las industrias metalúrgicas y químicas, de la gasolina con MMT (Tricarbonilo de metilciclopentadienil manganeso) y también de la actividad volcánica (Gerber *et al*, 2002; Dorman *et al*, 2002).

El manganeso es uno de los elementos que se encuentra en mayor concentración en los sedimentos y generalmente no se considera en los estudios de toxicidad (Lasier *et al*, 2000).

Si bien varios compuestos de manganeso son solubles en agua, estos pueden ser oxidados o adsorbidos por partículas y ser depositadas en el sedimento, en condiciones aeróbicas el Mn^{+2} es oxidado y precipita como MnO_2 , por lo que la concentración en el sedimento es mucho mayor que en el agua (Nordberg *et al*, 2007; Lasier *et al*, 2000).

Es usado principalmente en la industria metalúrgica, en la producción de acero y aleaciones, en la fabricación de pigmentos, cerámicas, vidrios, fertilizantes y fungicidas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Otro compuesto derivado del manganeso es el permanganato de potasio (KMnO_4), el cual se utiliza en reacciones químicas como agente oxidante y como desinfectante en medicina (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

En Canadá durante la década de los setenta, se introdujo en las gasolinas, un derivado orgánico de manganeso, el MMT, como sustituto del plomo (Nordberg *et al*, 2007; Pfeifer *et al*, 2004). Por lo que se ha convertido en la principal fuente de contaminación por manganeso inorgánico, en áreas urbanas con gran tráfico vehicular. Las partículas de manganeso son emitidas a la atmósfera, en forma de óxidos, que reaccionan fácilmente con NO_2 y SO_2 y son solubles en agua de lluvia (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Nkwenkeu, 2002; Dorman *et al*, 2002).

El manganeso es un elemento traza esencial para el normal funcionamiento fisiológico de los organismos vivos, incluido el ser humano, es cofactor de una gran número de enzimas, pero a pesar de ello, en altas concentraciones puede ser muy nocivo (Nkwenkeu *et al*, 2002).

La exposición prolongada a manganeso, se asocia principalmente con la inhalación en actividades ocupacionales, afecta a nivel neurológico, con debilidad general y problemas respiratorios (Winder *et al*, 2010).

El manganeso ingresa al organismo a través de la ingestión o inhalación, y es transportado a través de la sangre en primer lugar al hígado, pero también se concentra en pulmones, riñones, intestino, corazón, huesos y cerebro (Dorman *et al*, 2006).

A nivel del cerebro la exposición crónica a este elemento puede provocar una enfermedad neurodegenerativa llamada manganismo, la que presenta síntomas similares a la enfermedad de parkinson (Quintanar, 2008; Takeda, 2003).

Otro de los órganos afectados, son los pulmones, la inhalación de partículas de dióxido de manganeso genera una respuesta inflamatoria, lo que incrementa la incidencia de enfermedades respiratorias como bronquitis y neumonía (Nordberg *et al*, 2007; Dorman *et al*, 2006).

Existen gran cantidad de estudios sobre las propiedades mutagénicas y cancerígenas de manganeso, sin embargo, a pesar de que los resultados son positivos en bacterias y células de mamíferos, estos no son tan significativos como los obtenidos con otros elementos altamente cancerígenos, como cadmio o níquel, por lo que aun no hay evidencia clara de esta propiedad en humanos (Gerber *et al*, 2002; Nordberg *et al*, 2007).

2.5.3 Cadmio (Cd)

Es un elemento poco abundante en el medioambiente, con un contenido promedio en la corteza terrestre de entre 0,1 y 0,2 mg/kg, es escaso en forma pura, se encuentra en pequeñas cantidades en los minerales de zinc y se obtiene como subproducto de la producción industrial de zinc, cobre y plomo. La forma catiónica mas común es Cd^{+2} . El cadmio es insoluble en agua, sin embargo, sus sales de cloruro y sulfato son muy solubles. (Eisler, 2007; Baran, 1995; Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Martelli *et al*, 2006).

Es usado principalmente en la producción de pigmentos, en procesos de galvanoplastía, en la manufactura de estabilizadores de plásticos y baterías (Waalkes, 2003).

La cantidad de cadmio que ingresa al medio ambiente proveniente de la meteorización de minerales es mínima, comparada con las cantidades provenientes de las actividades humanas. En 1988 se estimaba que 306.000 kg de cadmio eran liberados al medioambiente producto de estas actividades (Eisler, 2007).

Las fuentes antropogénicas de cadmio provienen del humo y polvo de fundiciones, la incineración de materiales que contienen cadmio y de combustibles fósiles, fertilizantes de fosfato, aguas residuales municipales y los vertidos de lodo (Martelli *et al*, 2006; Eisler, 2007).

Las vías de acceso del cadmio al organismo son la inhalatoria y la ingestión de comida o agua contaminada. Siendo la más efectiva la vía inhalatoria, sobre el 40% del cadmio inhalado es absorbido, por lo tanto es muy significativa la presencia de cadmio en el humo del cigarro (Nordberg *et al*, 2007; Nordberg, 2009).

El cadmio es pobremente absorbido de la dieta, la mayor fuente de cadmio proviene de las hortalizas, seguida por los cereales, especialmente el arroz. Sin embargo, esta última, es la principal vía de ingreso. Una baja ingesta de calcio, zinc o hierro aumenta la absorción de cadmio (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Timbrell, 1995).

Es considerado uno de los elementos más ecotóxicos que genera graves efectos adversos en los procesos biológicos de humanos, animales y plantas. (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Eisler, 2007). La toxicidad del cadmio se atribuye a la capacidad que tiene para unirse a los grupos sulfhidrilos de enzimas, alterando la función biológica de estas (Martelli *et al*, 2006).

El riñón es el órgano más afectado luego de una exposición a largo plazo, el cadmio acumulado en él presenta una vida media de entre 10 a 20 años (Stoepler, 1992). Los efectos letales del cadmio son causados por sus iones libres, estos inactivan enzimas metal dependiente y dañan directamente la membrana tubular renal (Satarug *et al*, 2003; Waalkes, 2003).

Además produce hipertensión, daño testicular, afecta a los pulmones, provocando irritación; la inhalación crónica puede producir enfisema (Bertin & Averbek, 2006; Nordberg, 2009).

Una enfermedad endémica asociada a la exposición en exceso de cadmio, se observó en la cuenca del río Jintsu, en Japón en 1960, bajo el nombre de itai-itai. Este río presentaba altas concentraciones de cadmio, las cuales se vieron reflejadas en los cultivos de arroz. La enfermedad afecta los huesos, y consiste en la incorporación progresiva de cadmio al tejido óseo, lo que produce fragilidad y deformaciones óseas (Baran, 1995; Timbrell, 1995).

El cadmio y sus compuestos han sido designados cancerígenos para el ser humano, por la OMS, puede causar el desarrollo de cáncer pulmonar y testicular (Waalkes, 2003; Bertin & Averbeck, 2006; Waisberg *et al*, 2003).

2.5.4 Mercurio (Hg)

Presenta una escasa presencia en la corteza terrestre, entre 0,02 y 0,06 mg/kg, principalmente se encuentra como sulfuro de mercurio (HgS). Es un metal altamente tóxico y se encuentra en tres formas químicas: elemental (Hg^0), inorgánico (Hg^+ y Hg^{+2}) y orgánico (HgCH_3). Todas tienen diferentes propiedades toxicológicas y difieren en su distribución dentro del organismo (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Timbrell, 1995; Holmes *et al*, 2009).

Debido a sus características es ampliamente usado en un gran número de procesos industriales, como la producción de cloro-álcali, baterías, lámparas fluorescentes, termómetros e interruptores eléctricos (Li *et al*, 2009).

Puede ingresar al medioambiente a través de procesos naturales como la actividad volcánica o el desgaste de depósitos minerales. Así como también de fuentes antropogénicas como la minería, fundición de metales, producción de carbón, producción de papel o pulpa, la combustión de combustibles fósiles, entre otros (Holmes *et al*, 2009; Zhang & Wong, 2007; Wang *et al*, 2004).

La afinidad del mercurio por el sulfuro y los grupos sulfhidrilos le otorgan la capacidad de unirse a enzimas, proteínas o paredes celulares que contengan este grupo. Actúa como un potente inhibidor de enzimas, en las que este grupo es importante (Timbrell, 1995; Nordberg, 2007).

Todos los derivados de este elemento, inducen efectos tóxicos en animales y humanos, sin embargo, esta depende de la forma química, el tiempo y la vía de exposición (Nordberg, 2007).

El mercurio elemental, en la forma de vapor, es completamente absorbido por el sistema respiratorio, mientras que por vía digestiva, su absorción es mucho menor. Una vez absorbido cruza la barrera hematoencefálica y afecta al sistema nervioso (Hodgson & Levi, 1997; Holmes *et al*, 2009; Zhang & Wong, 2007).

Las sales de mercurio, en cambio, no se absorben con facilidad, pero igualmente ejercen toxicidad a nivel renal (Timbrell, 1995; Duffus & Worth, 2006).

Los derivados orgánicos son rápidamente absorbidos por los organismos vivos y son los más tóxicos, debido a sus características lipofílicas, son capaces de llegar al cerebro en donde ejercen su toxicidad. Estos compuestos se generan a partir de mercurio inorgánico, mediante la acción de bacterias anaeróbicas, principalmente en el sedimento, que alquilan el mercurio y producen principalmente metilmercurio, compuesto que es fácilmente absorbido por la biota acuática (Timbrell, 1995; Domenech *et al*, 2006; Conaway *et al*, 2007).

Muchos han sido los casos, a lo largo de la historia de intoxicación por derivados de mercurio, entre ellos, el consumo de cereales tratados con fungicidas derivados de mercurio o el consumo de pescado contaminado con metilmercurio (Nordberg, 2007; Zhang & Wong, 2007).

En la década de 1950, la bahía de Minamata, en Japón, fue contaminada por el vertido de residuos que contenían mercurio, su forma orgánica fue absorbida y bioacumulada por los peces y moluscos, de esta forma, a través de la biomagnificación en la cadena alimenticia, se extendió a los humanos, lo que provocó numerosos casos de intoxicación y varias muertes (Hodgson & Levi, 1997; Wang *et al*, 2004).

Los síntomas asociados a la ingesta de metilmercurio derivan de su efecto en el sistema nervioso central, y son principalmente parestesias, ataxia, pérdida del campo visual, pérdida de coordinación muscular, inestabilidad emocional y parálisis cerebral (Eisler, 2007).

2.5.5 Arsénico (As)

Es un elemento ampliamente distribuido en el medioambiente, en la corteza terrestre se encuentra en concentraciones de entre 0,5 y 2,5 mg/kg. Presenta cuatro estados de oxidación -3, 0, +3 y +5. Está presente en forma orgánica, inorgánica y como gas arsina. Generalmente las formas inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Wang & Mulligan, 2006).

El arsénico es utilizado en productos para preservar la madera, en químicos para la agricultura, como insecticidas, herbicidas, fungicidas, en estimulantes del crecimiento de plantas y animales. La mayoría de los pesticidas contienen compuestos orgánicos derivados del arsénico. En menor proporción también es utilizado en la producción de vidrio, en la industria electrónica, colorantes y en medicina (Eisler, 2007; Litter *et al*, 2010).

Entre las fuentes de origen antropogénico están la deposición atmosférica derivada de la utilización de combustibles fósiles, la aplicación en la agricultura de pesticidas y fertilizantes,

residuos de la minería, emisiones industriales y la combustión de carbón (Wang & Mulligan, 2006; Mandal & Suzuki, 2002).

Es un elemento altamente tóxico tanto para animales como para los humanos, las principales vías de ingreso son la ingestión, la inhalación y la absorción a través de la piel y mucosas (Nordberg *et al*, 2007; Mandal & Suzuki, 2002).

Ejerce su toxicidad mediante la unión a los grupos sulfhidrilos de proteínas y enzimas, además incrementa las especies reactivas de oxígeno, provocando daño celular (Duker *et al*, 2005).

La mayoría de los compuestos derivados de arsénico son altamente solubles en agua y además son inodoros e incoloros, lo que incrementa el riesgo para la salud (Wang & Mulligan, 2006).

Los principales efectos adversos observados en personas que han estado expuestas por periodos prolongados a arsénico, son efectos neurológicos, enfermedad vascular periférica, conocida como la enfermedad del pie negro, por las ulceraciones en pies y manos, que pueden terminar en gangrena, desordenes respiratorios, hipertensión, queratosis y pigmentación de la piel (Fujino *et al*, 2004; Duker *et al*, 2005).

Estudios realizados indican que el arsénico inorgánico atraviesa la placenta y produce mutagenicidad, teratogenicidad y efectos cancerígenos en la descendencia (Rossman, 2003).

Es un conocido cancerígeno humano, estudios epidemiológicos han establecido que incrementa el riesgo de cáncer de piel, hígado, pulmón, sistema linfático y hematopoyético (Tapio & Grosche, 2006; Rossman, 2003).

2.5.6 Cromo (Cr)

El cromo está presente en la corteza terrestre en concentraciones de entre 126 y 185 mg/kg, sus principales estados de oxidación son +2, +3 y +6. Las formas trivalentes de cromo son 500 a 1000 veces menos tóxicas que las formas hexavalentes, debido a que estas últimas, son altamente solubles en agua y presentan mayor movilidad (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Mohan & Pittman, 2006).

Es utilizado principalmente en la metalurgia, para evitar la corrosión, en la fabricación de materiales refractarios y en la industria química. Es ampliamente usado en la producción de acero inoxidable, en procesos de cromado, además en pigmentos, pinturas y en el curtido de cuero (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Stoeppler, 1992).

Las fuentes de contaminación por cromo provienen de la descarga directa de vertidos con colorantes y residuos del curtido de cuero a cursos de agua, plantas de tratamiento de aguas residuales provenientes de fuentes industriales y residenciales, la contaminación atmosférica proveniente de la quema de combustibles fósiles y la incineración de residuos (Eisler, 2007).

El cromo es considerado un elemento traza esencial para el normal funcionamiento del organismo, está implicado en el metabolismo de la glucosa y lípidos, sin embargo, ejerce efectos tóxicos peligrosos cuando se incrementa su concentración (Mohan & Pittman, 2006; Stoeppler, 1992).

El cromo puede acceder al organismo por medio de la absorción dérmica, la inhalación y principalmente por vía digestiva, en donde es más eficiente la absorción de Cr^{+6} (Piva *et al*, 2003; Nordberg *et al*, 2007).

La exposición a cromo puede provocar dermatitis, asma y ulceración del tabique nasal, a concentraciones elevadas genera falla renal y hepática, anemia, problemas en la coagulación de la sangre y enfermedades respiratorias (O'Brien *et al*, 2003; Bagchi *et al*, 2002).

Diversos estudios que han evaluado la exposición ocupacional crónica a cromo, asocian principalmente a las especies de cromo hexavalente, con aumento en la incidencia de cáncer pulmonar y de estomago (McCarroll *et al*, 2010).

2.5.7 Cobre (Cu)

El cobre se encuentra presente en la corteza terrestre en concentraciones de entre 25 y 75 mg/kg, sus principales estados de valencia son +1 y +2, se une con mayor afinidad a sulfuros, pero también a óxidos y carbonatos. El Cu^{+2} es la especie más tóxica para el medioambiente acuático (Standard methods for the examination of water & wastewater, 2005; Eisler, 2007).

Debido a su versatilidad, es usado ampliamente en diversos productos, como en cables conductores de electricidad, en cañerías de agua, en la fabricación de motores eléctricos. También se utilizada en la agricultura en fungicidas y fertilizantes (Nordberg *et al*, 2007; Eisler, 2007).

El cobre es un elemento traza esencial, actúa como cofactor en muchas enzimas, sin embargo debido a su reactividad es un potente oxidante, que en exceso es peligroso para la célula (Gupte & Mumper, 2009).

La comida y el agua son la principal fuente de cobre para el ser humano, seguido de la inhalación de partículas atmosféricas, pero es absorbido mayoritariamente a través de tracto gastrointestinal (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Un exceso de cobre en el organismo se genera en la enfermedad de Wilson, en la que producto de un déficit en la tasa de eliminación biliar de cobre, este se acumula en varios tejidos, particularmente en el hígado y cerebro. La acumulación progresiva produce cirrosis hepática y degeneración del tejido del ganglio basal (Hoffmann, 2009).

2.5.8 Hierro (Fe)

El Hierro es uno de los elementos más abundantes en la litosfera, con un promedio que supera el 5% de contenido en la corteza terrestre. Sus principales estados de valencia son +2 y +3. Forma gran cantidad de compuestos inorgánicos con oxígeno, carbonato, sulfuro, cloruro y carbonilo (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Es un elemento esencial para todos los sistemas de vida, es el metal de transición más abundante en el cuerpo, está ampliamente distribuido entre enzimas y proteínas, forma parte de la hemoglobina, la mioglobina y es necesario para la síntesis de eritrocitos (Klaassen, 2007; Barile, 2004).

El hierro es un elemento ampliamente utilizado y desde las primeras civilizaciones ha revestido gran importancia para el ser humano. Es usado en una gran variedad de productos como elementos estructurales, pigmentos y productos farmacéuticos (Nordberg *et al*, 2007).

La acumulación de hierro en el organismo es tóxica, debido a la formación de especies reactivas de oxígeno, estos compuestos pueden provocar daño oxidativo en proteínas, lípidos y DNA. El hígado es afectado por un exceso, en el cual se produce una fibrosis, que puede desencadenar en el desarrollo de cirrosis hepática (Bertinato & L'Abbé, 2004).

La inhalación de polvos de mineral de hierro (óxidos de hierro) afecta los pulmones, desencadenando una enfermedad denominada siderosis, que presenta síntomas como bronquitis, disnea, fatiga, entre otros (Nordberg *et al*, 2007).

2.5.9 Zinc (Zn)

Se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones de entre 52 y 80 mg/kg, presenta un único esta de valencia, el +2. Precipita fácilmente cuando reacciona con carbonatos y aniones sulfuro (Standard methods for the examination of water & wastewater, 2005; Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

El zinc es usado en la protección de la corrosión de otros metales, en aleaciones, es catalizador en diversas producciones químicas, como lubricantes, pigmentos, plásticos y pesticidas. Además se utiliza en baterías y en el área médica y dental (Eisler, 2007; Landner & Reuther, 2004).

Se estima que alrededor del 96% del zinc liberado al medioambiente proviene de actividades antropogénicas como el galvanizado, fundición y procesamiento del mineral, la corrosión de superficies galvanizadas y la erosión de tierras agrícolas (Landner & Reuther, 2004).

El zinc es un elemento esencial para animales y plantas, tiene un rol catalítico y estructural en más de 300 enzimas, además estabiliza el DNA y estructuras biológicas como membranas celulares y ribosomas, también es necesario para el normal crecimiento de los organismos (Tapiero & Tew, 2003; Salgueiro *et al*, 2002).

Cuando el zinc se encuentra en altas concentraciones en el medioambiente acuático causa estragos con la población, ya que daña directamente las branquias de los peces, provocándoles la muerte (Eisler, 2007).

Un exceso de zinc a través de la vía respiratoria o digestiva puede ser muy peligrosa, genera diversos efectos, entre ellos, neurológicos, hematológicos, inmunológicos, hepático, renal y cardiovasculares (Nordberg et al, 2007; Eisler, 2007).

Es común dentro de los trabajadores industriales en contacto con zinc que desarrollen una enfermedad conocida como la fiebre de los humos metálicos, se manifiesta con fiebre, escalofríos, gastroenteritis e irritación pulmonar (Eisler, 2007).

3. HIPÓTESIS.

Debido a la presencia de industrias y plantas de tratamiento de aguas servidas en las riberas del Humedal del río Cruces Carlos Anwandter y sus efluentes ríos Cudico y Nanihue, el sedimento y las aguas recolectadas en los puntos de muestreo deben presentar niveles de elementos traza mayores que río arriba.

4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES).

- Determinar la concentración de elementos traza en las muestras de sedimento y aguas del santuario de la naturaleza Carlos Anwandter.
- Determinar la salud ambiental del Humedal en relación a los niveles de concentración de los elementos traza Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Fe, As y Hg.
- Determinar si el origen de la contaminación de las aguas es antropogénico.

5. OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- Determinar los puntos de muestreo

- Recolectar muestras de sedimento y aguas en los diferentes puntos de muestreo.
- Determinar la concentración de Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Fe, As y Hg por absorción atómica en muestras de sedimento, aguas filtradas y no filtradas.
- Analizar las variaciones en la concentración de elementos traza que se produzcan en las estaciones de verano e invierno.
- Determinar y comparar la distribución espacial de las concentraciones de elementos traza.
- Analizar y comparar las variaciones de concentración de elementos traza en las muestras de aguas filtradas y sin filtrar.
- Comprobar si las concentraciones de elementos se encuentran dentro de las normas de aguas vigentes en Chile.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Área de estudio

El área de estudio corresponde a los humedales del río cruces y sus efluentes Cudico y Nanihue, ubicado en la XIV región de Los Ríos, al norte de la ciudad de Valdivia.

Los puntos de muestreo y sus correspondientes coordenadas se encuentran el ANEXO 1.

6.2 Muestreo

Para el diseño de este estudio se seleccionaron 15 estaciones de muestreo, que representan el área correspondiente al Humedal Carlos Anwandter, dentro de él se encuentran el río Cruces y sus efluentes Nanihue y Cudico. Además se escogió un punto de control río arriba, a la altura de la localidad Los Ciruelos, en el puente Raluya.

Los muestreos realizados en los puntos anteriormente mencionados del santuario de la naturaleza Carlos Andwanter, se realizaron en las siguientes fechas, el primero, el 10 de diciembre de 2008 y el siguiente el 5 de septiembre de 2009, en las estaciones de verano e invierno respectivamente.

En cada punto se recolectaron muestras de agua y sedimento.

Las muestras de agua superficial fueron recolectadas en botellas de plástico de 1 litro y por duplicado para cada punto. Para extraer el sedimento se utilizó una Draga Emery, las muestras fueron guardadas en bolsas de plástico para su posterior traslado al laboratorio.

6.3 Metodología de tratamiento de las muestras de agua

De cada botella plástica que contenía 1 litro de muestra recolectada, fueron extraídos 500 ml para ser filtrados y los otros 500 ml fueron directamente traspasados a un vaso precipitado de 1 litro para ser evaporados sobre una placa calefactora a 120°C.

Para el equipo de filtración se utilizó en primera instancia un papel filtro, previamente lavado con HNO₃ 5%, para eliminar las impurezas de mayor tamaño y posteriormente se utilizó un filtro de membrana de celulosa de 0,45 µm.

Tanto las muestras filtradas como las no filtradas fueron sometidas a evaporación hasta casi sequedad en una placa calefactora a 120° C, una vez enfriadas, se adicionaron 5 ml de HNO₃ 1M a cada vaso precipitado y se aforó con agua desionizada en un matraz de 10 ml, finalmente las muestras se llevaron al volumen final de 20 ml y se envasaron en frascos de plástico, para ser analizadas.

Para determinar As y Hg el agua no fue sometida a ningún tratamiento, se guardaron 50 ml de muestra filtrada y 50 ml de no filtrada para cada punto de muestreo en frascos de plásticos bajo refrigeración.

6.4 Metodología de tratamiento de las muestras de sedimento

Las muestras de sedimento fueron secadas hasta peso constante en una estufa Memment, modelo UE 600 a 60 °C, luego se maceraron en un mortero de porcelana hasta completa homogeneidad.

A continuación se procedió a pesar 0,5 grs. de la muestra por duplicado, con una precisión de 0,1 mg, en los vasos de teflón del horno microondas y se adicionaron 7 ml de HNO₃ concentrado y 1

ml de perhidrol (H_2O_2), para proceder a la digestión acida en el horno digestor de microondas Milestone, modelo Start-D, procedimiento necesario para liberar los elementos del sedimento, obteniéndose metales en solución. A continuación se procede a digitar el programa utilizado para digerir las muestras de sedimento (ANEXO 2).

Finalizado este proceso se obtiene una solución, la cual es filtrada y aforada en un matraz de 10 ml con agua desionizada, en estas condiciones está lista para la posterior determinación de los elementos traza.

El procedimiento para tratar las muestras de sedimento del segundo muestreo fue realizado de otra forma, con el objetivo de mejorar el límite de detección, el método fue el siguiente: para determinar Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Fe, se pesaron aproximadamente 2 grs. de la muestra por duplicado en un matraz, luego se adicionaron 10 ml de la mezcla 4:1 de $HNO_3:H_2SO_4$ concentrados, a continuación se colocaron los matraces a calentar sobre una placa térmica a $100^\circ C$ por 2 horas, luego se agregaron 5 ml de H_2O_2 de manera de completar la digestión, finalmente la solución resultante fue aforada a 10 ml y filtrada para eliminar impurezas.

Para determinar Pb se pesaron aproximadamente 3 grs. de sedimento y se le agregó, a diferencia del anterior procedimiento, solo HNO_3 concentrado (10 ml), a continuación se realizó el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior.

En la determinación de Hg y As se utilizó el mismo tratamiento que en el primer muestreo.

En el análisis de las muestras de agua y sedimento, se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Thermo modelo S-series en su modalidad a la llama, para la determinación de los elementos traza Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Zn, Fe. Para determinar As la modalidad Llama acoplada a

un generador de Hidruros Thermo, modelo VP-100 y Espectroscopía de Absorción Atómica Vapor Frío para determinar Hg.

7. RESULTADOS

- **Sedimento:**

Los resultados de los metales traza determinados en los ríos Nanihue, Cudico y Cruces, se encuentran detallados en el ANEXO 3 (Tablas de resultados), desde la N° 1 hasta la N° 3 y en el ANEXO 4 (Gráficos).

En la Tabla a continuación se presentan las concentraciones máximas y mínimas para cada elemento, con su ubicación geográfica y el muestreo que le corresponde:

Elemento	Rango de Concentración (mg/kg)	Puntos de Muestreo	Muestreo
Plomo	3,5 – 10,9	Fuerte San Luis (FSL)	Invierno- Verano
Cobre	12,7 – 50,9	Cudico 3- FSL	Invierno-Verano
Cadmio	< 0,03 – 0,29	*- Nanihue 2	Invierno-Verano
Cromo	5,51 – 34,7	Cudico 3- Río Cruces 1	Invierno-Verano
Manganeso	218 - 1960	Nanihue 1-Nanihue 5	Verano-Invierno
Zinc	41,1 - 142	Nanihue 2-FSL	Invierno-Verano
Hierro	$15,6 \times 10^3 - 65,5 \times 10^3$	Río Cruces 1-Nanihue 5	Invierno-Verano
Arsénico	4,20 – 7,76	Nanihue 1-Nanihue 2	Verano-Verano
Mercurio	0,030 – 0,234	Nanihue 1-Nanihue 6	Verano-Verano

*Cadmio: En el segundo muestreo todos los puntos presentaron concentraciones bajo el límite de cuantificación del equipo.

- **Aguas Filtradas**

Los resultados de los metales traza determinados en los ríos Nanihue, Cudico y Cruces, se encuentran detallados en el ANEXO 3 (Tablas de resultados), desde la N° 4 hasta la N° 6 y en el ANEXO 4 (Gráficos).

En la Tabla a continuación se presentan las concentraciones máximas y mínimas para cada metal, con su ubicación geográfica y el muestreo que le corresponde:

Elemento	Rango de Concentración (mg/L)	Puntos de Muestreo	Muestreo
Manganeso	< 0,001 – 0,003	*- Cudico 3	*-Verano
Zinc	< 0,0005 - $6,2 \times 10^{-3}$	*- FSL	Verano-Invierno
Hierro	< 0,004 – 0,214	Río Cruces 1-Nanihue 1	Verano-Verano

*Manganeso: La menor concentración fue menor al límite de cuantificación del equipo y se registro en la mayoría de los puntos de ambos muestreos.

*Zinc: Se registró para los siguientes puntos: Río Cruces 2, Nanihue 2, Nanihue 4, Cudico 1, Cudico 3, Nanihue y Cudico 1 y 2, todos pertenecientes al primer muestreo.

- **Aguas No Filtradas**

Los resultados de los metales traza determinados en los ríos Nanihue, Cudico y Cruces, se encuentran detallados en el ANEXO 3 (Tablas de resultados), desde la N° 7 hasta la N° 9 y en el ANEXO 4 (Gráficos).

En la Tabla a continuación se presentan las concentraciones máximas y mínimas para cada elemento, con su ubicación geográfica y el muestreo que le corresponde:

Elemento	Rango de Concentración (mg/L)	Puntos de Muestreo	Muestreo
Manganeso	< 0,001 - 0,620	*- Santa María	Invierno-Verano
Zinc	< 0,0005 - $6,3 \times 10^{-3}$	*- Cudico 1	Invierno-Verano
Hierro	< 0,004 – 2,85	Santa María-Nanihue 2	Invierno-Verano

*Manganeso: Fuerte San Luis, río Cruces 1, Santa María, Nanihue 1 y 2, Cudico 1 y Nanihue y Cudico 1.

*Zinc: Río Cruces 1, Santa María, Nanihue 1, Nanihue 2 y Cudico 1.

8. DISCUSIÓN

- **Sedimento:**

Los resultados obtenidos en el presente estudio fueron comparados con los criterios de contaminación de metales establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US/EPA, 1991) (Anexo 5, Tabla N°1), el Ministerio de Ontario, Canadá (OME, 1991) (Anexo 5, Tabla N°2) y USEPA (1977) (Anexo 5, Tabla N°2).

El Plomo presentó concentraciones de entre 3,52 y 10,9 mg/kg, valores que se encuentran por debajo del rango de contaminación según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US/EPA, 1991) y el Ministerio de Ontario, Canadá (OME, 1991).

Para el Cobre las concentraciones fluctuaron entre 12,7 y 50,9 mg/kg, en el caso del primer muestreo la concentración más baja alcanzó los 28,2 mg/kg, valor que según la OME (1991) y la US/EPA (1991) es considerado contaminación, además el valor más alto registrado para el primer muestreo (50,9 mg/kg) se encuentra en el rango de contaminación alta según la US/EPA (1991). En el segundo muestreo todos los puntos se encuentran en el rango de no contaminado.

El Cadmio presentó valores que fluctuaron entre menor al límite de cuantificación del equipo (< 0,1 mg/kg) y 0,29 mg/kg, todos los puntos se encuentran en el rango de no contaminado según la US/EPA (1991).

Para Cromo las concentraciones fluctuaron entre 5,51 y 34,7 mg/kg, el primer muestreo presenta las concentraciones más altas, las que se encuentran según la US/EPA (1991) en el rango de contaminación moderada para los puntos: Fuerte San Luis, con un valor de 30,7 mg/kg; río Cruces 1, con un valor de 34,7 mg/kg; río Cruces 2, con un valor de 33,6 mg/kg; Santa María,

con un valor de 28,6 mg/kg; Nanihue 6, con un valor de 26,6 mg/kg y Nanihue y Cudico 2, con un valor de 27,7 mg/kg. Los otros puntos del primer y todo el segundo muestreo se consideran como no contaminados.

Para Manganeseo las concentraciones se encuentran entre 218 y 1960 mg/kg, las mayores concentraciones se detectaron en el segundo muestreo, en donde todos los puntos sobrepasan los valores máximos admisibles por la US/EPA (1977) de 300 mg/kg. En el primer muestreo solo el punto Nanihue 1 es considerado no contaminado con un valor de 218 mg/kg.

El Zinc presentó concentraciones que fluctuaron entre 41,4 y 142 mg/kg, las concentraciones más altas se detectaron en el primer muestreo, con dos puntos que sobrepasan el límite según la OME (1991) de 100 mg/kg, estos son, Fuerte San Luis, con un valor de 142 mg/kg y Santa María, con un valor de 102 mg/kg. En el segundo muestreo todos los puntos se consideran no contaminados según la OME (1991). Según la US/EPA (1991) las concentraciones del primer y segundo muestreo se encuentran en el rango de no contaminado.

Las concentraciones para el Hierro fluctuaron entre $1,56 \times 10^4$ y $6,55 \times 10^4$ mg/kg, la US/EPA (1977) establece un valor máximo de $1,70 \times 10^4$, en el primer muestreo todos los puntos sobrepasan este valor y en el segundo muestreo solo los puntos río Cruces 1, con un valor de $1,56 \times 10^4$ y Nanihue 1, con un valor de $1,68 \times 10^4$, se encuentran por debajo del valor antes mencionado. Por lo tanto, la mayoría de los puntos se encuentran dentro del rango de contaminación.

El Arsénico presentó concentraciones entre 4,20 y 7,76 mg/kg, valores que se consideran según la US/EPA (1991) y la OME (1991) como no contaminados.

Para Mercurio las concentraciones fluctuaron entre 0,030 y 0,234 mg/kg, según la US/EPA (1991) se considera contaminación valores sobre 1,0 mg/kg, por lo tanto, todos los puntos de muestreo se encuentran no contaminados.

Al comparar los resultados para Hierro en el río Cruces con estudios realizados anteriormente, Contreras (2006) (ANEXO 5, Tabla N°5 y 6) obtuvo una concentración promedio de Hierro en las muestras de sedimento de $7,28 \times 10^4$ mg/kg en peso seco. En el estudio realizado por Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N°4) la concentración promedio de Hierro fue $4,23 \times 10^4$ mg/kg. Ambas concentraciones son superiores a las detectadas en el actual estudio, cuya concentración promedio fue de $3,68 \times 10^4$ mg/kg. Sin embargo, el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) detectó una concentración similar con un promedio de $3,69 \times 10^4$ mg/kg.

Para el río Nanihue el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) determinó una concentración promedio de Hierro de $6,39 \times 10^4$ mg/kg. Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) detectó una concentración promedio de $3,91 \times 10^4$, mientras que en el estudio actual la concentración fue $4,15 \times 10^4$ mg/kg, lo que indica una leve alza en los valores que venían decreciendo en el tiempo.

Para el río Cudico la concentración de Hierro en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue de $3,63 \times 10^4$ mg/kg, en el estudio realizado por Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración promedio de Hierro fue $3,56 \times 10^4$ mg/kg, mientras que para el estudio actual la concentración de Hierro fue ligeramente superior a los anteriores, con un valor de $4,02 \times 10^4$ mg/kg.

La concentración de Plomo en el río Cruces en el estudio de Saldivia (2005) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue de 7,10 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N°7, 8 y 9) la concentración obtenida fue 6,49 mg/kg y la concentración del estudio actual fue levemente superior a las anteriores, con un valor de 7,12 mg/kg.

Al comparar Plomo con los estudios anteriores para el río Nanihue, la concentración en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N°3) fue de 5,88 mg/kg, la concentración de plomo determinada por Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) fue de 5,50 mg/kg, mientras que en este estudio la concentración promedio de Plomo fue de 6,19 mg/kg, valor que se encuentra por sobre los resultados de los estudios anteriores.

En el río Cudico la concentración de plomo en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue de 6,89 mg/kg, mientras que en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración de Plomo promedió los 6,0 mg/kg. La concentración en el estudio actual fue de 6,08 mg/kg, muy similar a la del estudio de Alvarado (2009).

Para el Cobre en el río Cruces, el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) determinó una concentración de 55,9 mg/kg, en el estudio de Contreras (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 5 y 6) la concentración fue 40,7 mg/kg, mientras que en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue 36,4 mg/kg, siguiendo una tendencia decreciente, la concentración en el estudio actual alcanzó 31,7 mg/kg, concentración menor a la detectada por los estudios anteriores.

Para el río Nanihue la concentración de Cobre en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 53,7 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5,

Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración detectada fue 28,3 mg/kg, mientras que la concentración en el estudio actual fue 26,2 mg/kg, valor que sigue una tendencia a la baja en relación a los estudios anteriores.

En el río Cudico la concentración para Cobre en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 53,0 mg/kg, mientras que en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración de Cobre fue 28,9 mg/kg y para el estudio actual la concentración detectada fue 24,8 mg/kg, concentración menor a la registrada por Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006), pero similar al estudio de Alvarado (2009).

Al comparar el Cadmio para el río Cruces con los estudios anteriormente realizados, Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) registró valores menores al límite de cuantificación del equipo ($< 0,10$ mg/kg), en el estudio de Contreras (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 5 y 6) los valores también fueron menores al límite de cuantificación ($< 0,05$ mg/kg), mientras que en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) fue $10,9 \times 10^{-2}$ mg/kg. En el estudio actual la concentración de Cadmio fue menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,10$ mg/kg).

En el río Nanihue la concentración de Cadmio en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue $< 0,10$ mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue $8,2 \times 10^{-2}$ mg/kg y para el estudio actual la concentración de Cadmio fue menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,10$ mg/kg).

Para el río Cudico la concentración de Cadmio en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue $< 0,10$ mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5,

Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue $9,8 \times 10^{-2}$ mg/kg y en el estudio actual la concentración de Cadmio fue menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,10$ mg/kg).

Al comparar la concentración de Cromo en el río Cruces con estudios anteriores, Saldivia (2005) (ANEXO 5, Tabla N° 4) y Quiroz *et al* (2006) detectó una concentración de 14,2 mg/kg, el estudio de Contreras (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 5 y 6) determinó una concentración de 35,9 mg/kg y en este estudio la concentración de Cromo fue 20,8 mg/kg, valor que se encuentra en el rango intermedio de los estudios anteriores.

Para el río Nanihue el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) detectó una concentración de Cromo de 10,5 mg/kg, mientras que en el estudio actual la concentración de Cromo fue 14,2 mg/kg, concentración superior a la detectada por Saldivia (2005).

En el río Cudico la concentración de Cromo en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 3,63 mg/kg, mientras que en el estudio actual la concentración promedió 12,9 mg/kg, valor muy superior al determinado por Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006).

Al comparar el elemento Manganeso con los diferentes estudios realizados anteriormente para el río Cruces, Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) determinó una concentración de Manganeso de 1170 mg/kg, en el estudio de Contreras (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 5 y 6) la concentración fue 954 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue de 1074 mg/kg y la concentración registrada en el estudio actual fue de 762 mg/kg, la cual es menor a la detectada en los estudios anteriores.

Para el río Nanihue la concentración de Manganeso en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 1650 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue 1310 mg/kg y para el estudio actual la concentración de Manganeso fue de 925 mg/kg, concentración menor a la detectada en los estudios anteriores.

En el río Cudico la concentración de Manganeso en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 590 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue 1690 mg/kg y para el estudio actual la concentración determinada de Manganeso es de 939 mg/kg, concentración que se encuentra en un rango intermedio de los estudios anteriores.

Para el elemento Zinc la concentración detectada en el río Cruces en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue 125 mg/kg, mientras que para el estudio actual la concentración determinada fue 77,9 mg/kg, la que es más baja que el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006).

En el río Nanihue la concentración de Zinc en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue 97,7 mg/kg, mientras que en estudio actual la concentración de Zinc fue menor, con un valor de 62,6 mg/kg.

Para el río Cudico la concentración de Zinc en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 3) fue 82,9 mg/kg, en tanto que la concentración determinada en este estudio fue de 58,8 mg/kg, concentración inferior al estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006).

Al comparar el Arsénico en el río Cruces con el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración detectada fue 4,40 mg/kg, mientras que en el estudio actual la concentración de Arsénico fue superior, con un valor de 6,42 mg/kg.

En el río Nanihue el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) determinó una concentración de Arsénico de 3,03 mg/kg, en tanto que en el estudio actual la concentración aumentó prácticamente al doble, con un valor de 6,42 mg/kg.

Para el río Cudico en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración de Arsénico fue 4,40 mg/kg, mientras que en este estudio la concentración fue 6,34 mg/kg, concentración mayor a la detectada por Alvarado (2009).

En el caso del Mercurio para el río Cruces en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) la concentración fue 0,083 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue 0,055 mg/kg y en el estudio actual la concentración de Mercurio fue 0,122 mg/kg, concentración superior a las detectadas por los estudios anteriores.

En el río Nanihue la concentración de Mercurio para el estudio de Saldivia(2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 0,085 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue 0,048 mg/kg, mientras que para el estudio actual la concentración de Mercurio fue superior con un valor de 0,109 mg/kg.

En el río Cudico la concentración de Mercurio en el estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006) (ANEXO 5, Tabla N° 4) fue 0,080 mg/kg, en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5,

Tabla N° 7, 8 y 9) la concentración fue 0,053 mg/kg y para el estudio actual la concentración de Mercurio fue 0,089 mg/kg, concentración mayor a las determinadas en los estudios anteriores.

Los resultados de los elementos traza determinados en este estudio en los ríos Cruces, Nanihue y Cudico, se encuentran en el ANEXO 3, Tablas de Resultados, desde la tabla N° 1 a la N° 3.

A continuación se comparan las concentraciones promedio de los elementos determinados en los tres ríos estudiados:

- Para el Hierro la concentración promedio en el río Cruces fue $3,68 \times 10^4$ mg/kg, en el río Nanihue $4,15 \times 10^4$ mg/kg, y para el río Cudico $4,02 \times 10^4$ mg/kg, las concentraciones son similares para los tres ríos.
- Para el Plomo la concentración promedio en el río Cruces fue 7,12 mg/kg, en el río Nanihue 6,19 mg/kg y en el río Cudico 6,08 mg/kg, las concentraciones son similares en los tres ríos.
- Para el Cobre la concentración promedio en el río Cruces fue 31,7 mg/kg, en el río Nanihue 26,2 mg/kg y en el río Cudico 24,8 mg/kg, existe una mayor concentración en el río Cruces.
- Para el Cadmio la concentración promedio en los tres ríos se encuentra bajo el límite de cuantificación del equipo ($< 0,1$ mg/kg).
- Para el Cromo la concentración promedio en el río Cruces fue 20,8 mg/kg, en el río Nanihue fue 14,2 mg/kg y en el río Cudico fue 12,9 mg/kg. La concentración determinada

en los ríos Nanihue y Cudico es similar, en cambio para el río Cruces la concentración aumenta, pero sin grandes variaciones.

- Para el Manganeso la concentración promedio en el río Cruces fue 762 mg/kg, en el río Nanihue 925 mg/kg y en el río Cudico 939 mg/kg, no se observan grandes variaciones en las concentraciones de Manganeso.
- Para el Zinc la concentración promedio en el río Cruces es 77,9 mg/kg, en el río Nanihue la concentración fue 62,6 mg/kg y para el río Cudico 58,8 mg/kg, la concentración de Zinc tiene valores similares para los tres ríos.
- Para el Arsénico la concentración promedio en el río Cruces fue 6,42 mg/kg, en el río Nanihue la concentración fue 6,42 mg/kg y en el río Cudico fue 6,34 mg/kg, las concentraciones son similares.
- Para el Mercurio la concentración promedio en el río Cruces fue 0,122, en el río Nanihue fue 0,109 mg/kg y en el río Cudico fue 0,089 mg/kg, las concentraciones son similares.

Como se comparó anteriormente, la concentración de cada elemento determinado en este estudio no presenta grandes variaciones en sus concentraciones promedio en los tres ríos, sin embargo, al observar los resultados de los dos muestreos por separado (ANEXO 3, Tabla N°3), las concentraciones obtenidas en el primer muestreo son significativamente mayores a las del segundo muestreo, excepto para Manganeso, el que presenta mayor concentración en el segundo muestreo.

- **Aguas Filtradas y No Filtradas**

Los resultados obtenidos en Aguas Filtradas y No Filtradas, fueron comparados con los parámetros establecidos en la Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales, D.S. N° 90 de 2000 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia (ANEXO 5, Tabla N° 16), con la Norma Chilena Oficial (NCh409/1.Of2005), para Agua Potable (ANEXO 5, Tabla N°17 y 18), y con la Norma Chilena Oficial N° 1.333, para Aguas de Regadío (ANEXO 5, Tabla N° 19).

Las concentraciones en Aguas Filtradas y No Filtradas, para los elementos Plomo, Cadmio, Cobre, Cromo, Arsénico y Mercurio se encuentran bajo el límite de cuantificación del equipo, por lo tanto, se compararon los resultados obtenidos para Hierro, Manganeso y Zinc.

Para el Hierro las concentraciones en Aguas Filtradas fluctúan entre menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,004$ mg/L) y $0,214$ mg/L, valores que se encuentran por debajo de los límites permitidos en las normas a comparar. El Hierro en Aguas No Filtradas presentó concentraciones entre menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,004$ mg/L) y $2,85$ mg/L, valores que sobrepasan el límite exigido por la Norma Chilena 409, para Agua Potable ($0,3$ mg/L), en todos los puntos del primer muestreo, excepto en el Fuerte San Luis. La concentración de Hierro en Aguas No Filtradas es mayor a la de Aguas Filtradas.

El Manganeso presentó concentraciones bajas en las Aguas Filtradas, que fluctuaron entre menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,001$ mg/L) y $0,003$ mg/L, valores que no indican contaminación según las tres normas. En Aguas No Filtradas presentó concentraciones entre menor al límite de cuantificación del equipo y $0,620$ mg/L, los valores sobrepasan la Norma

Chilena Oficial 409 para Agua Potable, en todos los puntos del primer muestreo, excepto el Fuerte San Luis y el río Cruces 1. Los puntos de muestreo del número 4 al 14 del primer muestreo (ANEXO 1, Tabla N° 1) sobrepasan la Norma Chilena Oficial 1.333 para Aguas de Regadío. Los puntos de muestreo número 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12 y 13 del primer muestreo (ANEXO 1, Tabla N° 1) sobrepasan la Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Fluviales. Las Aguas No Filtradas presentan mayor concentración de Manganeso.

El Zinc en Aguas Filtradas presentó concentraciones que fluctuaron entre menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,0005 \text{ mg/L}$) y $6,20 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$. Para las Aguas No Filtradas, las concentraciones se mantuvieron entre menor al límite de cuantificación del equipo y $6,30 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$. Las concentraciones se encuentran por debajo de las Normas anteriormente citadas. Para el primer muestreo la concentración de Zinc en Agua No Filtrada es mayor, sin embargo en el segundo muestreo, la concentración de Zinc fue levemente superior en el Agua Filtrada, esto puede deberse a algún tipo de contaminación producida durante la manipulación de las muestras de aguas.

Las concentraciones promedio de Hierro y Manganeso para el punto Control fueron mayores en Aguas No Filtradas, sin embargo, el Zinc presentó mayor concentración en Aguas Filtradas.

- **Aguas Filtradas**

Al comparar los resultados obtenidos para Hierro con el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 10, 11 y 12) en el río Nanihue, la concentración promedio fue $0,187 \text{ mg/L}$, mientras que en el estudio actual la concentración fue $0,067 \text{ mg/L}$, concentración menor a la detectada por Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 10, 11 y 12).

La concentración de Hierro en el río Cudico en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 10, 11 y 12) fue 0,186 mg/L, en tanto que en este estudio la concentración fue 0,071 mg/L. la concentración actual es menor.

La concentración promedio de Hierro en el río Cruces para este estudio fue de 0,032 mg/L. Éste elemento presentó una concentración más alta en el segundo muestreo en los tres ríos analizados. Al comparar las concentraciones de Hierro para los tres ríos analizados, se observa gran similitud en los ríos Nanihue y Cudico y concentraciones más bajas para el río Cruces.

El Manganeseo en el río Nanihue en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 10, 11 y 12) presentó una concentración de 0,010 mg/L, mientras que en este estudio la concentración fue menor al límite de cuantificación del equipo ($< 0,001$ mg/L). La concentración actual fue menor.

Para el río Cudico el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 10, 11 y 12) obtuvo una concentración de Manganeseo de 0,011 mg/L, mientras que en el estudio actual la concentración es menor que el límite de cuantificación del equipo ($< 0,001$ mg/L).

La concentración promedio de Manganeseo en el río Cruces fue menor al límite de cuantificación del equipo, inferior a 0,001 mg/L. Para los tres ríos la concentración de Manganeseo se mantuvo bajo el límite de cuantificación.

La concentración promedio de Zinc en el río Cruces fue $2,23 \times 10^{-3}$ mg/L, en el río Nanihue fue $1,36 \times 10^{-3}$ mg/L y la concentración en el río Cudico fue $0,90 \times 10^{-3}$ mg/L. Las concentraciones de Zinc fueron mayores en el segundo muestreo para los tres ríos.

Si comparamos los resultados obtenidos para el punto Control, con el estudio de Uribe (2007) y Quiroz *et al* (2008) (ANEXO 5, Tabla N° 20), las concentraciones para Manganeseo, Cobre y

Hierro son menores en este estudio, el Zinc presenta mayor concentración en este estudio, el resto de los elementos traza permanecen para ambos estudios bajo el límite de cuantificación del equipo.

Al comparar las concentraciones de los elementos obtenidas en el punto Control, con las concentraciones promedio de este estudio, tenemos que la concentración de Hierro es menor para el punto Control, pero Manganeseo y Zinc presentan mayores concentraciones en el punto Control. El resto de los metales se encuentra bajo el límite de cuantificación para ambos.

- **Aguas No Filtradas**

Al comparar la concentración de Hierro en el río Nanihue con el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 13, 14 y 15), este obtuvo una concentración promedio de 0,568 mg/L, en tanto que en este estudio la concentración fue mayor, con un valor promedio de 0,823 mg/L.

Para el río Cudico la concentración de Hierro en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 13, 14 y 15) fue de 0,630 mg/L, en el estudio actual la concentración fue 0,634 mg/L, concentración similar a la determinada en el estudio de Alvarado (2009).

Para el río Cruces la concentración promedio de Hierro fue 0,291 mg/L, la concentración de este elemento fue significativamente más alta en el primer muestreo para los tres ríos. La concentración promedio de Hierro es similar en los ríos Nanihue y Cudico, mientras que el río Cruces presenta una menor concentración.

Al comparar Manganeseo en el río Nanihue en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 13, 14 y 15) la concentración fue 0,030 mg/L, en el estudio actual la concentración fue 0,165 mg/L, la cual es mayor.

Para el río Cudico la concentración de Manganeseo en el estudio de Alvarado (2009) (ANEXO 5, Tabla N° 13, 14 y 15) fue 0,030 mg/L, en el estudio actual la concentración fue significativamente mayor, con un valor de 0,181 mg/L.

En el río Cruces la concentración promedio de Manganeseo fue 0,105 mg/L. Este metal traza presentó una concentración significativamente superior en el primer muestreo. La concentración promedio en los tres ríos fue similar.

La concentración promedio de Zinc en el río Cruces fue $1,56 \times 10^{-3}$ mg/L, en el río Nanihue fue $1,74 \times 10^{-3}$ mg/L y la concentración en el río Cudico fue $1,90 \times 10^{-3}$ mg/L. Las concentraciones de Zinc fueron mayores en el primer muestreo para los tres ríos.

Si comparamos los resultados del punto Control con el estudio de Uribe (2007) y Quiroz *et al* (2008) (ANEXO 5, Tabla N° 20), las concentraciones de Manganeseo, Hierro, Zinc y Cobre son menores en este estudio.

Al comparar las concentraciones de los elementos obtenidas en el punto Control, con las concentraciones promedio de este estudio, tenemos que Manganeseo, Zinc y Hierro presentan menores concentraciones en el punto Control.

- **Puntos de Alta Concentración para Sedimento**

En los ríos Nanihue y Cudico se observó la tendencia de un aumento en las concentraciones de los elementos traza en los puntos de confluencia de los ríos. En el río Cruces los elementos presentaron mayores concentraciones en los puntos Fuerte San Luis y Santa María.

- **Puntos de Alta Concentración para Aguas Filtradas**

En los ríos Nanihue y Cudico se observaron mayores concentraciones de los elementos traza en el inicio del tramo y al final, en la confluencia de los ríos. Para el río Cruces el Fuerte San Luis es el punto de mayor concentración de los elementos traza en general.

- **Puntos de Alta Concentración para Aguas No Filtradas**

En el río Cruces los puntos con mayor concentración de elementos traza son el Fuerte San Luis, Santa María y Río Cruces 1. En el río Nanihue son los puntos Nanihue 1, 2 y 4 y para el río Cudico, los puntos Cudico 1 y 2.

Como se aprecia el punto Fuerte San Luis, se encuentra considerado como punto de alta concentración tanto para sedimento, Aguas Filtradas y No Filtradas.

Los puntos de confluencia de los ríos Nanihue y Cudico, representan un punto de alta concentración para Sedimento y Aguas Filtradas.

9. CONCLUSIÓN

- **Sedimento**

Las concentraciones de los elementos traza en el sedimento presentan una marcada variación temporal, con un predominio de las mayores concentraciones en la estación de verano 2008-2009 en todos los elementos estudiados, excepto el Manganeseo, el que presenta concentraciones más altas en el segundo muestreo, Invierno 2009.

En cuanto a la distribución espacial, a pesar de que no se detectaron grandes diferencias en las concentraciones de los elementos en los tres ríos analizados, las mayores concentraciones determinadas para Hierro y Manganeseo se encontraron en los afluentes Nanihue y Cudico, en tanto que en el río Cruces los metales más concentrados fueron Cromo, Plomo, Zinc y Cobre. Para Mercurio y Arsénico las concentraciones en los tres ríos fueron similares, sin grandes variaciones.

Los elementos traza encontrados en mayor concentración en Sedimento fueron Hierro, Manganeseo, Zinc, Cobre y Cromo. Los elementos Plomo, Arsénico, Mercurio y Cadmio presentaron las menores concentraciones. De manera que se puede establecer el siguiente orden de concentración:

$$\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Hg} > \text{Cd}$$

El Hierro es el elemento que presentó mayor concentración en el área estudiada, como se discutió anteriormente sus concentraciones han disminuido con el tiempo en los diversos estudios realizados para el río Cruces, sin embargo, sus efluentes Nanihue y Cudico han presentado

concentraciones superiores al estudio de Alvarado (2009) y en el caso del Cudico, es además superior al estudio de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006).

El Cromo también presenta una situación similar al Hierro, las concentraciones han aumentado para los ríos Nanihue y Cudico en relación a los resultados de Saldivia (2005) y Quiroz *et al* (2006).

En el caso de Mercurio y Arsénico las concentraciones han aumentado para los tres ríos en relación a todos los estudios anteriores.

Los elementos Cobre, Manganeso y Zinc, siguen con una tendencia a la baja en sus concentraciones a través de los años, mientras que el Plomo ha mantenido niveles constantes en los estudios realizados.

En cuanto a los criterios establecidos por las normas US/EPA y la OME, hay cinco elementos traza que superan las normas, estos son, Cobre, Cromo, Manganeso, Zinc y Hierro, de éstos el Hierro y el Manganeso presentan en sus dos muestreos la misma condición, el resto solo para el primer muestreo, en donde las concentraciones fueron más altas.

- **Aguas Filtradas**

En general la concentración de los elementos traza en Aguas Filtradas fue muy baja, y para la mayoría menor al límite de cuantificación del equipo, solo se obtuvieron concentraciones medibles para Hierro y Zinc.

El Hierro es el elemento que se encuentra en mayor concentración, tanto este metal como el Zinc presentan variación temporal en sus concentraciones, ya que éstas fueron más altas en Invierno 2009.

Las concentraciones obtenidas para estos dos elementos fueron inferiores al estudio de Alvarado (2009).

- **Aguas No Filtradas**

Los elementos traza que presentaron concentraciones cuantificables fueron Hierro, Zinc y Manganeseo, éstos presentaron una marcada variación temporal, con una mayor concentración en la estación de Verano 2008-2009.

El orden de concentración establecido en este estudio para los elementos determinados fue:

$Fe > Mn > Zn$

En relación al cumplimiento de las Normas Chilenas vigentes (Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales, la Norma para Agua Potable, y con la Norma para Aguas de Regadío), el Hierro y el Manganeseo superan los límites de éstas normas, en el primer muestreo, Verano 2008-2009.

En cuanto a la variación espacial, tanto Hierro como Manganeseo y Zinc presentan una mayor concentración en los ríos Nanihue y Cudico.

Las concentraciones de Hierro y Manganeseo detectadas en este estudio superan los valores del estudio de Alvarado (2009), para los ríos Nanihue y Cudico, además la concentración de

Manganeso es significativamente mayor en este estudio. Estos ríos recorren áreas destinadas a la agricultura, en donde se encuentran viveros de plantas ornamentales y grandes cultivos de berries, los que utilizan fertilizantes y fungicidas que podrían aportar manganeso al medio fluvial.

- **Comparación entre Aguas Filtradas y No Filtradas**

El elemento que se encuentra en mayor concentración tanto en Aguas Filtradas como en No Filtradas es el Hierro.

Los elementos cuantificados en las aguas presentan una mayor concentración en las Aguas No Filtradas, sin embargo, el Zinc en el segundo muestreo, muestra un comportamiento contrario, esto puede ser debido a contaminación externa, durante la manipulación de las muestras. A pesar de que los análisis de aguas entregan información precisa para determinar el grado de contaminación de una zona dada, es difícil realizar éste análisis debido a que los elementos se encuentran en muy baja concentración y además existe el riesgo de contaminar la muestra durante la recolección o el análisis (Rubio *et al*, 2000).

La principal diferencia encontrada radica en la variación estacional que presentan los elementos, ya que en Aguas Filtradas la mayor concentración se obtuvo en Invierno 2009, y en las Aguas No Filtradas en el Verano 2008-2009.

Tanto en Sedimento y Aguas se repite el patrón de concentración, en donde el Hierro, Manganeso y Zinc siguen en orden decreciente.

Los elementos encontrados en mayor concentración tanto en Sedimento, Aguas Filtradas y No Filtradas son Hierro, Manganeso y Zinc. Los elementos que presentaron menores concentraciones fueron Cobre, Cromo, Plomo, Arsénico, Mercurio y Cadmio.

Con respecto al Hierro, elemento encontrado en mayor concentración, hay que agregar que el Sulfato de Hierro está presente dentro de las sustancias utilizadas para tratar todo tipo de aguas, como los efluentes industriales o cloacales, con el objetivo de mejorar la calidad de éstas, lo que podría explicar su abundancia (Contreras, 2006).

Con respecto a la variación estacional ésta puede deberse a que el caudal de los ríos disminuye durante el verano, por lo tanto disminuye el flujo de las aguas, lo que ocasiona mayor sedimentación del material en suspensión que contienen. Por ello se observó mayor concentración en el sedimento en el verano y para Aguas Filtradas mayor concentración en invierno.

Durante el verano, la evaporación de las aguas ocasiona que se forme una capa de sales en el sedimento, principalmente sulfatos de metal hidratados, y con las lluvias en invierno, éstas sales vuelven a disolverse y retornan al caudal del río, incrementado el contenido de los elementos (Montes-Botella & Tenorio, 2003).

Además la diferencia estacional puede verse tan marcada debido a algún tipo de contaminación de origen externo pues como se mencionó antes, existen varias fuentes contaminantes entorno a estos ríos.

Para finalizar, como ya se discutió anteriormente las concentraciones de los elementos traza en el río Cruces han disminuido si se comparan con los estudios anteriores, sin embargo, es importante destacar que las concentraciones en los afluentes Nanihue y Cudico han aumentado para varios elementos entre ellos, Hierro, Cromo, Manganeso, Mercurio y Arsénico, pero no de manera alarmante. Además hay que considerar que existe contaminación por varios elementos tanto en

Sedimento como en Aguas No Filtradas, por lo tanto, se acepta parcialmente la hipótesis planteada.

10. LITERARURA CITADA

- Admeh, N., Azza, K. & Amany, S. (2006). Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the suez gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118, 89–112.
- Ahamed, M. & Siddiqui, M. (2007). Environmental lead toxicity and nutritional factors. *Clinical Nutrition*, 26, 400–408.
- 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. Ma.*, 29, 77-87.
- Alonso, J., García, M. & Pérez-López, M. (2004). Acumulación de metales pesados en macromicetos comestibles y factores que influyen en su captación. *Rev. Toxicol*, 21, 11-15.
- Alvarado, V. (2009). Determinación de metales pesados (Cd, Pb, As, Hg, Cu, Fe, Mn y Al) en sedimento y agua en los ríos Nanihue, Cudico y Cruces en la provincia de Valdivia. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 113 pp.
- Bagchi, D., Stohs, S. J., Downs, B. W. (2002). Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium. *Toxicology*, 180, 5-22.
- Baran, J. (1995). Química Bioinorganica. Mc. Graw-Hill interamericana, Madrid. 321 pp.

- Barile, F. (2004). *Clinical toxicology Principles and Mechanisms*. Informa Healthcare, Florida. 474 pp.
- Bertin, G. & Averbeck, D. (2006). Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences. *Biochimie*, 88, 1549–1559.
- Bertinato, J. & L'Abbé, M. R. (2004). Maintaining copper homeostasis: regulation of copper-trafficking proteins in response to copper deficiency or overload. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 15, 316–322.
- Bindler, R., Renberg, I., Rydberg, J. (2009). Widespread waterborne pollution in central Swedish lakes and the Baltic Sea from pre-industrial mining and metallurgy. *Environmental Pollution*, 157, 2132–2141.
- Castañé, P., Topalián, M., Cordero, R. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Rev. Toxicol.*, 20, 13-18.
- Chukwujindu, M., Godwin, E. & Francis, O. (2007). Assessment of contamination by heavy metals in sediments of ase river, niger delta, Nigeria. *Research journal of environment sciences*, 1 (5), 220-228.
- CONAF, Corporación Nacional Forestal. (2006). Informe mensual de las actividades realizadas en el humedal del rio cruces. Valdivia, Chile. 38 pp.

- Conaway, C. H., Ross, J. R., Looker, R. (2007). Decadal mercury trends in San Francisco Estuary sediments. *Environmental Research*, 105, 53–66.
- Contreras, Y. (2006). Determinación de metales traza (Ni, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Al) en totora (*Scirpus californicus*) y sedimento en el santuario de la naturaleza Carlos Anwandter, río Cruces, Valdivia. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 88 pp.
- DGA, Dirección General de Aguas. (2004). Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad, cuenca del río Valdivia. Santiago, Chile. 129 pp.
- Domènech, X. & Peral, J. (2006). Química ambiental de sistemas terrestres, Reverté, Barcelona. 256 pp.
- Dorman, D. C., Struve, M. F. & Wong, B. A. (2002). Brain Manganese Concentrations in Rats Following Manganese Tetroxide Inhalation are Unaffected by Dietary Manganese Intake *NeuroToxicology*, 23, 185–195.
- Dorman, D. C., Struve, M. F., Clewell, H. J. (2006). Application of pharmacokinetic data to the risk assessment of inhaled manganese. *NeuroToxicology*, 27, 752–764.
- Duffus, J. H. & Worth, H. G. (2006). Fundamental Toxicology. RSC Publishing, Cambridge. 516 pp.

- Duker, A. A., Carranza, E. J. & Hale, M. (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631– 641.
- Duong, T., Coste, M., Feurtet-Maze, A. (2006). Impact of urban pollution from the Hanoi area on benthic diatom communities collected from the Red, Nhue and Tolich rivers (Vietnam). *Hydrobiologia*, 563, 201–216.
- Eisler, R. (2007). *Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals*. Elsevier, Amsterdam. 986 pp.
- Evangelou, V. P. (1998). *Environmental Soil and Water Chemistry*. Wiley-Interscience, Canadá. 592 pp.
- Ferrer, A. (2003). Metal poisoning. *Anales Sis San Navarra*, 26 (1), 141-153.
- Fewtrell, L. J., Prüss-Üstün, A., Landrigan, P. (2004). Estimating the global burden of disease of mild mental retardation and cardiovascular diseases from environmental lead exposure. *Environmental Research*, 94, 120–133.
- Fifield, F.W & Haines P.J. (2000). *Environmental Analytical Chemistry*. 2^a. Ed. Blackwell Science, Malden, Mass. 490pp.
- Fifield, F.W. & Kealey, D. (2000). *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. 5^a. Ed. Wiley-Blackwell, Malden, Mass. 562pp.

- Fujino, Y., Guo, X., Liu, J. (2004). Mental health burden amongst inhabitants of an arsenic-affected area in Inner Mongolia, China. *Social Science & Medicine*, 59, 1969–1973.
- Gaete, H., Aránguiz, F. & Cienfuegos, G. (2007). Metales pesados y toxicidad de aguas del río Aconcagua en Chile. *Quim. Nova*, 30 (4), 885-891.
- Gerber, G. B., Léonard, A. & Hantson, Ph. (2002). Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 25–34.
- Gómez, A., Valenzuela, J. M., Aguayo, S. (2007). Chemical partitioning of sediment contamination by heavy metals in the San Pedro River, Sonora, Mexico. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19(1), 25-35.
- Gómez, L. & Muñoz, A. (2004). Propuesta de uso ecoturístico para los humedales del río cruces y terrenos adyacentes (sitio Ramsar de Chile). *Gestión Ambiental*, 10, 43-60.
- Goyer, R. A. (1997). Toxic and essential metal interactions. *Annu. Rev. Nutr.*, 17, 37–50.
- Gupte, A. & Mumper, R. J. (2009). Elevated copper and oxidative stress in cancer cells as a target for cancer treatment. *Cancer Treatment Reviews*, 35, 32– 46.
- Hodgson, E & Levi, P. (1997). A textbook of modern toxicology. 2^a. Ed. Appleton & Lange, London. 496 pp.
- Hoffmann, G. (2009). Copper-Associated Liver Diseases. *Vet Clin Small Anim.*, 39, 489–511.

- Holmes, P., James, K. A. & Levy, L. S. (2009). Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health?. *Science of the Total Environment*, 408, 171–182.
- Jonathan, M., Srinivasalu, S., Thangadurai, N. (2008). Contamination of Uppanar River and coastal waters off Cuddalore, Southeast coast of India. *Environ Geol.*, 53, 1391–1404.
- Kabata-Pendias, A. & Mukherjee A. B. (2007). Trace Elements from Soil to Human. Springer, Berlin. 561 pp.
- Klaassen, C. (2007). Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 7^a. Ed. McGraw-Hill Professional, New York. 1280 pp.
- Landner, L. & Reuther, R. (2004). Metals in society and in the environment: a critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc. Kluwer Academic, Dordrecht. 407 pp.
- Lasier, P. J., Winger, P. V. & Bogenrieder, K. J.(2000). Toxicity of Manganese to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 38, 298–304.
- Li, P., Feng, X. B., Qiu, G. L. (2009). Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 591–601.
- Linnik, P. M & Zubenko, I. B. (2000). Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, 5, 11–21.

- Litter, M. I., Morgada, M. E. & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158, 1105–1118.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Reverté, México. 725 pp.
- Mandal, B. K. & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235.
- Martelli, A., Rousselet, E., Dycke, C. (2006). Cadmium toxicity in animal cells by interference with essential metals. *Biochimie*, 88, 1807–1814.
- McCarroll, N., Keshava, N., Chen, J. (2010). An Evaluation of the Mode of Action Framework for Mutagenic Carcinogens Case Study II: Chromium (VI). *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 51, 89-111.
- Meyer, P. A., Brown, M. J. & Falk, H. (2008). Global approach to reducing lead exposure and poisoning. *Mutation Research*, 659, 166–175.
- Moalla, S., Awadallah, R., Rashed, M. (1998). Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiologia*, 364, 31-40.
- Mohan, D. & Pitman, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762–811.

- Montes-Botella, C. & Tenorio, M. D. (2003). Water Characterization and Seasonal Heavy Metal Distribution in the Odiel River (Huelva, Spain) by Means of Principal Component Analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 45, 436–444.
- Morton- Bermea, O. (2006). Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la ciudad de México. *Rev.Esp.Cienc.Quím.Biol.*, 9 (1), 45-47.
- Muñoz, A. (2004). Los humedales del río cruces y la convención de Ramsar: un intento de protección fallido. *Gestión Ambiental*, 10, 11-26.
- Needleman, H. (2004). Lead poisoning. *Annu. Rev. Med.*, 55, 209–22.
- Nkwenkeu, S. F., Kennedy, G., Philippe, S. (2002). Oral manganese intake estimated with dietary records and with direct chemical analysis. *The Science of the Total Environment*, 287, 147-153.
- Nordberg, G. F. (2009). Historical perspectives on cadmium toxicology. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 192–200.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A. & Nordberg, M. (2007). Handbook on the Toxicology of Metals. 3^a. Ed. Academic Press, Amsterdam. 1024 pp.
- O'Brien, T. J., Ceryak, S. & Patierno, S. R. (2003). Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms. *Mutation Research*, 533, 3–36.

- Odum, H. T. (2000). Heavy metals in the environment: using wetlands for their removal. CRC Press, Florida. 344 pp.
- OME (Ontario Ministry of the Environment). (1991). Criteria for Sediment concentration of metals in: heavy metal concentration in the upper connecting channels of the great lakes (Nichols, S. *et al.*, 1991) *Hydrobiology*, 219, 307-315.
- Orozco, C., Pérez, A., González, M. N. (2003). Contaminación ambiental: Una visión desde la química. Thomsom, Australia. 682 pp.
- Pfeifer, G. D., Roper, J. M., Dorman, D. (2004). Health and environmental testing of manganese exhaust products from use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline. *Science of the Total Environment*, 334, 397–408.
- Piva, A., Meola, E., Gatta, P. (2003). The effect of dietary supplementation with trivalent chromium on production performance of laying hens and the chromium content in the yolk. *Animal Feed Science and Technology*, 106, 149–163.
- Purushothaman, P. & Chakrapani, G. (2007). Heavy Metals Fractionation in Ganga River Sediments, India. *Environ Monit Assess.*, 132, 475–489.
- Quintanar, L. (2008). Manganese neurotoxicity: A bioinorganic chemist's perspective. *Inorganica Chimica Acta*, 361, 875–884.

- Quiroz, E., Saldivia, M. & Jara, B. (2006). Estudio sobre la migración y muerte de cisnes de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*) en el santuario de la naturaleza Carlos Anwandter. VII Encuentro de Química Analítica y Ambiental, Iquique, Octubre, 2006.
- Quiroz, E. & Saldivia, M. (2006). Determinación de metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb y Zn) en hígado y riñón de cisne de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*), lucheillo (*Egeria densa*), sedimento y agua, recolectados en el santuario de la naturaleza Carlos Anwandter y humedales adyacentes a la provincia de Valdivia. XXVI Jornadas Chilenas de Química, Concepción, Mesa redonda de Medio Ambiente, 2006.
- Quiroz, E., Jara, B. & Uribe, M. (2008). Monitoreo de Elementos Traza (Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Al, Cr, Cd, Pb, As y Hg) en el Río Cruces, Valdivia. IX Encuentro de Química Analítica y Ambiental, Concepción, 2008.
- Ramírez, C., Carrasco, E., Mariani, S. (2006). La Desaparición del Lucheillo (*Egeria densa*) del Santuario del Río Cruces (Valdivia, Chile): Una Hipótesis Plausible. *Ciencia & Trabajo*, 20, 79-86.
- Rossman, T. G. (2003). Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach. *Mutation Research*, 533, 37–65.
- Rouessac, F & Rouessac, A. (2000). Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ. 445 pp.

- Rubio, B., Nombela, M. A. & Vilas, F. (2000). La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España). *Journal of Iberian Geology*, 26, 121-149.
- Saldivia, M. (2005). Determinación de metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb y Zn) en hígado y riñón de cisne de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*), lucheillo (*Egeria densa*), sedimento y agua, recolectados en el santuario de la naturaleza Carlos Anwandter y humedales adyacentes a la provincia de Valdivia. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 127 pp.
- Salgueiro, M. J., Zubillaga, M. B., Lysionek, A. E. (2002). The Role of Zinc in the Growth and Development of Children. *Nutrition*, 18, 510–519.
- Samecka-Cymerman, A. & Kempers, A. (2007). Heavy Metals in Aquatic Macrophytes from Two Small Rivers Polluted by Urban, Agricultural and Textile Industry Sewages SW Poland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 53, 198–206.
- Satarug, S., Baker, J. R., Urbenjapol, S. (2003). A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. *Toxicology Letters*, 137, 65-83.
- Spiro, T. G. & Stigliani, W. M. (2004). Química Medioambiental. 2^a. Ed. Pearson-Prentice Hall, Madrid. 520 pp.
- Standard methods for the examination of water & wastewater. 21. Ed. American Public Health Association, Washington, DC. 2005.

- Stoeppler, M. (1992). *Hazardous Metals in the Environment*. Elsevier, Amsterdam. 542 pp.
- Takeda, A. (2003). Manganese action in brain function. *Brain Research Reviews*, 41, 79–87.
- Tapiero, H. & Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57, 399–411.
- Tapio, S. & Grosche, B. (2006). Arsenic in the aetiology of cancer. *Mutation Research*, 612, 215–246.
- Tebbutt, T. (2001). *Fundamentos de control de la calidad del agua*. Limusa, México. 239 pp.
- Timbrell, J. (1995). *Introduction to toxicology*. 2^a. Ed. Taylor & Francis, London. 167 pp.
- Uribe, M. (2007). Determinación de elementos traza (Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Al, Cr, Cd, Pb, As y Hg) en el río Cruces, Valdivia. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 105 pp.
- USA/EPA (1991). Criteria for sediment concentration of metal in: Heavy metal contamination of sediments in the upper connecting channels of the great lakes (Nichols, S. J. et al., 1991) *Hydrobiology*, 219, 307-315.
- Waalkes, M. P. (2003). Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research*, 533, 107–120.
- Waisberg, M., Joseph, P., Hale, B. (2003). Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology*, 192, 95–117.

- Wang, L. K. & Shamma, N. K. (2009). *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press, Florida. 514 pp.
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D. (2004). Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems a literature review. *Environmental Pollution*, 131, 323-336.
- Wang, S. & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366, 701– 721.
- Winder, B. S., Salmon, A. G. & Marty, M. (2010). Inhalation of an essential metal: Development of reference exposure levels for manganese. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 57, 195–199.
- Yang, X., Feng, Y., He, Z. (2005). Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18, 339–353.
- Zhang, L. & Wong, M. H. (2007). Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. *Environment International*, 33, 108–121.
- Zubero, M. B., Aurrekoetxea, J. J., Ibarluzea, J.M. *et al.* Metales Pesados (Pb, Cd, Cr y Hg) en población general adulta próxima a una planta de tratamiento de residuos urbanos de Bizkaia. *Rev Esp Salud Pública*, 82, 481-492.

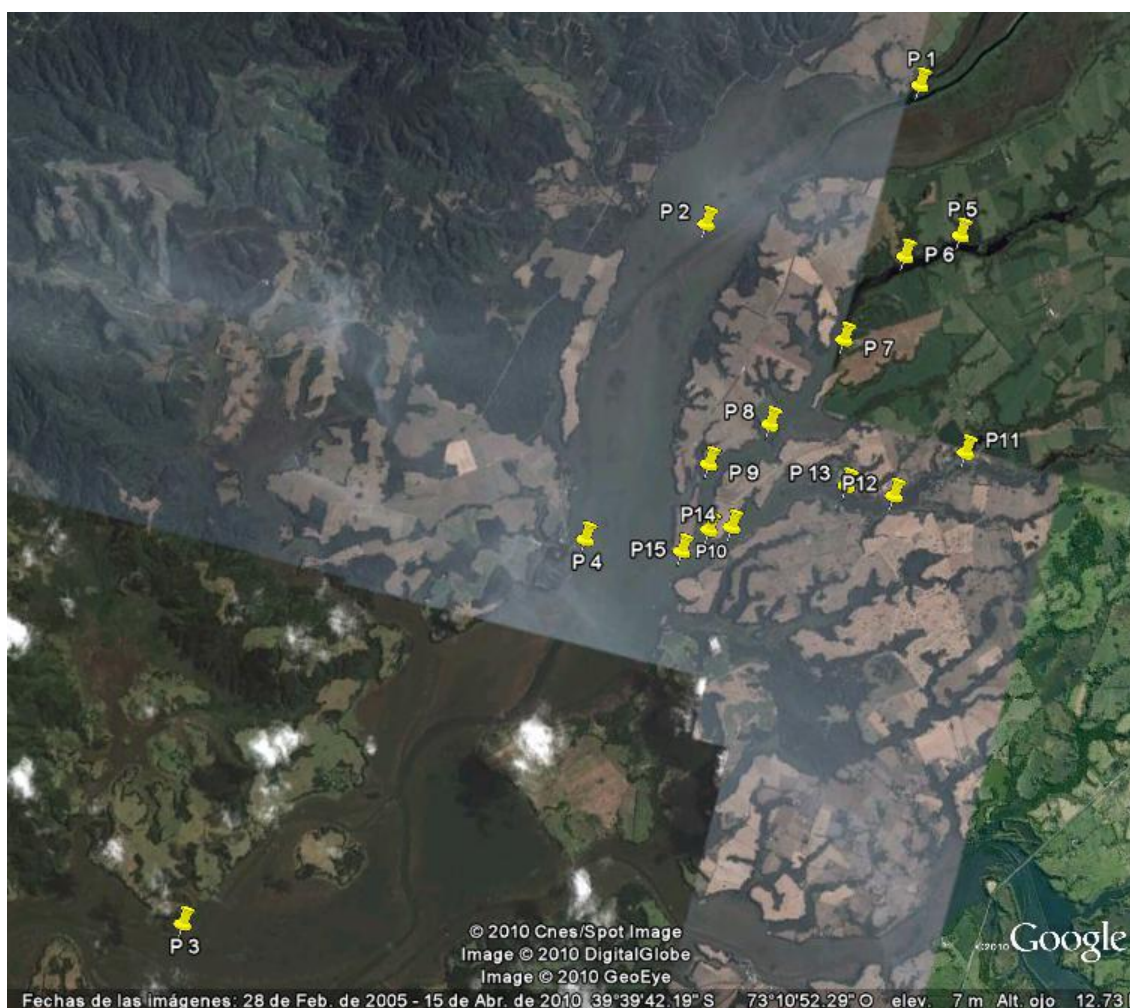
ANEXO 1

Ubicación geográfica del área de muestreo

Tabla N° 1: Puntos de muestreo y coordenadas.

Punto de Muestreo	Coordenadas	Punto de Muestreo	Coordenadas
Punto 1: Fuerte San Luis	S 39°36'18.1'' WO 73°08'55.1''	Punto 9: Nanihue 5	S 39°39'14.3'' WO 73°09'50.2''
Punto 2: Rio Cruces 1	S 39°37'38.0'' WO 73°10'26.6''	Punto 10: Nanihue 6	S 39°39'40.6'' WO 73°09'40.5''
Punto 3: Rio cruces 2	S 39°43'17.8'' WO 73°13'17.9''	Punto 11: Cudico 1	S 39°38'40.8'' WO 73°07'37.7''
Punto 4: Santa María	S 39°39'58.5'' WO 73°10'43.9''	Punto 12: Cudico 2	S 39°39'06.2'' WO 73°08'09.0''
Punto 5: Nanihue 1	S 39°37'14.1'' WO 73°08'12.6''	Punto 13: Cudico 3	S 39°39'07.5'' WO 73°08'35.3''
Punto 6: Nanihue 2	S 39°37'28.8'' WO 73°08'38.1''	Punto 14: Nan. Y Cu.1	S 39°39'37.0'' WO 73°09'29.1''
Punto 7: Nanihue 3	S 39°38'09.1'' WO 73°08'57.7''	Punto15: Nan. Y Cud. 2	S 39°39'52.4'' WO 73°09'51.6''
Punto 8: Nanihue 4	S 39°38'51.4'' WO 73°09'24.1''		

Figura N° 1: Ubicación geográfica de los puntos de muestreo.



P1: Fuerte San Luis, **P2:** Río Cruces 1, **P3:** Río Cruces 2, **P4:** Santa María, **P5:** Nanihue 1, **P6:** Nanihue 2, **P7:** Nanihue 3, **P8:** Nanihue 4, **P9:** Nanihue 5, **P10:** Nanihue 6, **P11:** Cudico 1, **P12:** Cudico 2, **P13:** Cudico 3, **P14:** Nan. y Cud. 1, **P15:** Nan. y Cud. 2.

Figura N° 2: Ubicación geográfica del punto control.

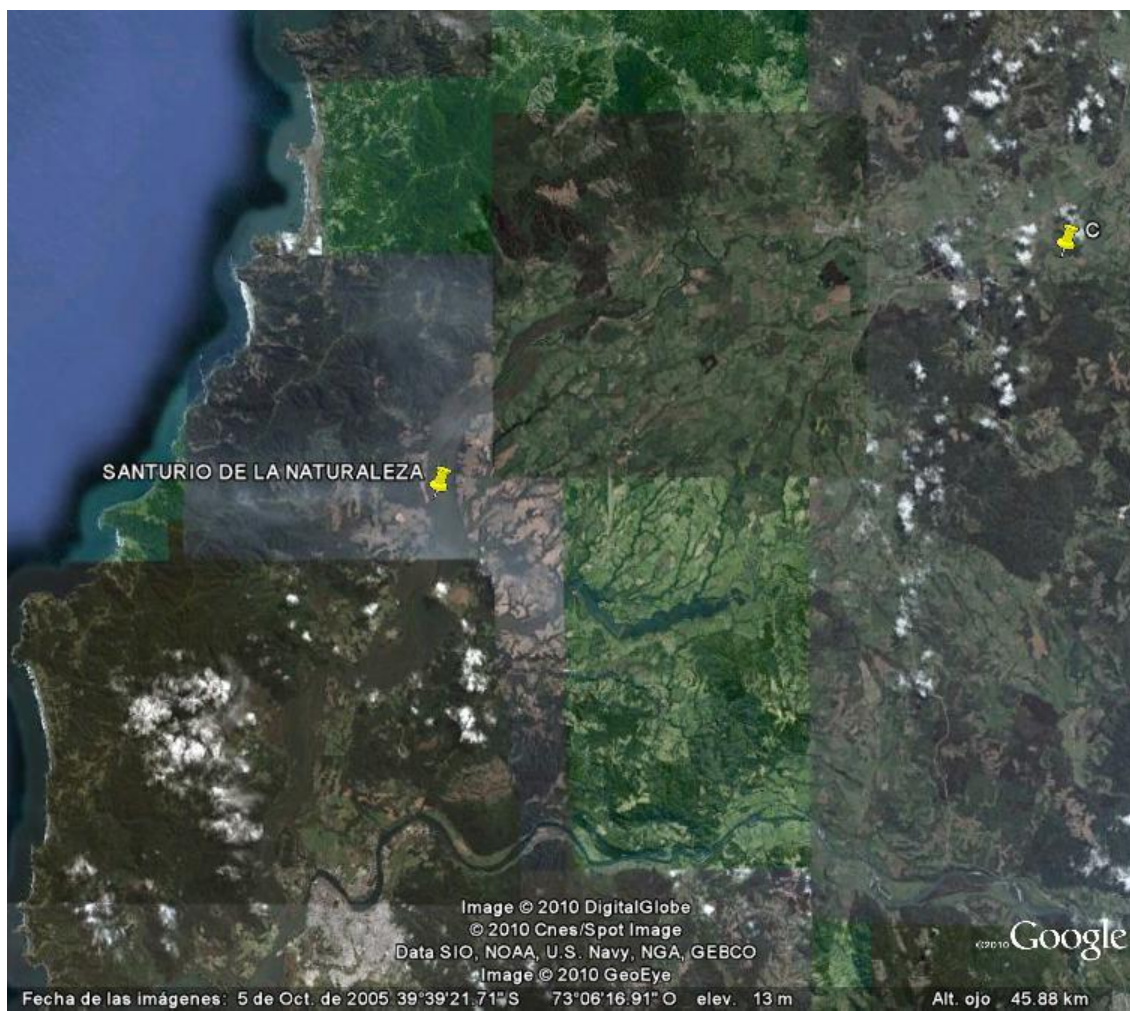


Figura N° 3: Ubicación de la zona de muestreo dentro del país.



Figura N°4: Imágenes del Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter.



ANEXO 2

Metodología de tratamiento de las muestras

PROCEDIMIENTO ANALITICO PARA LA DIGESTIÓN ACIDA EN HORNO MICROONDAS

Se procede a pesar 0,5 grs. de la muestra de sedimento por duplicado, con una precisión de 0,1 mg. en los vasos del horno microondas Milestone, modelo Start-D, esta muestra previamente ha sido sometida al proceso de secado.

A continuación se agrega a cada vaso 7 mL de HNO₃ concentrado y 1 mL de H₂O₂ al 30%, posteriormente los vasos son cerrados y colocados en el horno microondas para llevar a cabo el proceso de digestión acida, y se digita el programa utilizado.

Programa utilizado en la digestión ácida en horno microondas:

Paso	Tiempo (min.)	Energía (W)	Temperatura (°C)
1	10	1000	200
2	20	1000	200

ANÁLISIS A LA LLAMA

Descripción de la Metodología de Espectroscopía de Absorción Atómica

Esta técnica analítica se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental son capaces de absorber radiación a una determinada longitud de onda, que es específica para cada elemento. El grado de absorción de la radiación, es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra. Esta relación se explica por la ley de Lambert- Beer, en donde la absorbancia es proporcional a la concentración (Fifield & Haines, 2000).

La muestra líquida debe ser calentada a temperaturas de entre 2000 y 3000 grados Kelvin para romper los enlaces químicos y liberar de esta manera los elementos en un estado gaseoso atómico, esto se realiza mediante la utilización de una llama, con una mezcla de combustible de aire acetileno (Rouessac & Rouessac, 2000).

La radiación emitida desde la fuente (lámpara de cátodo hueco) con una longitud de onda específica para el elemento a determinar, pasa a través de la llama, en donde se encuentra la muestra atomizada. El monocromador selecciona la longitud de onda característica del elemento para que llegue al detector, el que finalmente capta la disminución de la intensidad emitida, la que es directamente proporcional al número de átomos presentes en la muestra (Stoeppler, 1992; Fifield & Haines, 2000).

A continuación se esquematiza un espectrofotómetro de absorción atómica.

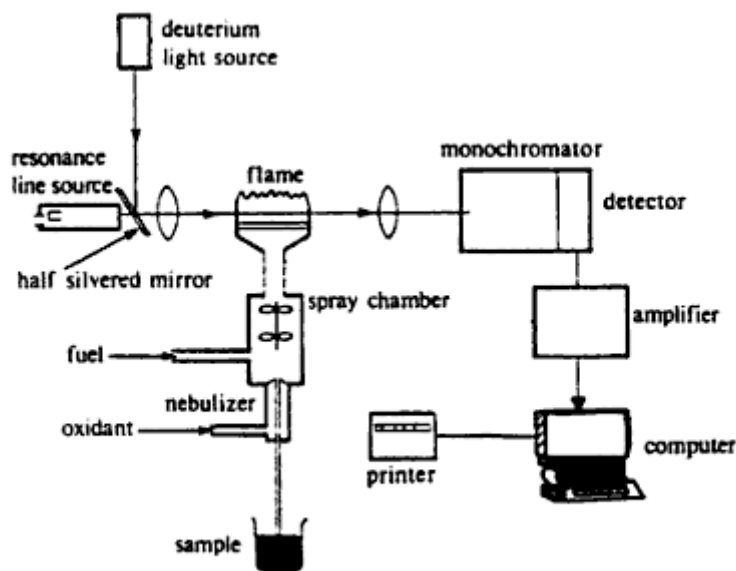


Figura: Espectrofotómetro de absorción atómica. Extraído del libro “Environmental Analytical Chemistry” (Fifield & Haines, 2000).

Tabla con las longitudes de onda para cada elemento determinado en este estudio:

Elemento	Longitud de onda (nm)
Plomo (Pb)	217,0
Cadmio (Cd)	228,8
Cobre (Cu)	324,8
Manganeso (Mn)	279,5
Zinc (Zn)	213,9
Hierro (Fe)	248,3
Arsénico (As)	193,7
Mercurio (Hg)	253,7
Cromo (Cr)	357,9

Análisis de Pb, Cd, Cu, Mn, Zn, Cr y Fe utilizando Espectrofotometría de absorción atómica en su modalidad llama.

Para realizar la atomización de la muestra previamente tratada, se utilizó una llama de aire acetileno que alcanza una temperatura máxima de 2600 °K, capaz de formar átomos libres en estado gaseoso. De manera que permite cuantificar los elementos en estudio.

Preparación de los estándares

Para la determinación de los elementos Hierro, Cobre, Cadmio, Plomo, Manganeso, Zinc y Cromo en las muestras de sedimento y agua, se procedió a preparar tres estándares para cada uno de los elementos analizados.

Los estándares ocupados para cada elemento se prepararon a partir de estándares certificados, con concentración de 1000 ppm (Merck), y con un rango de concentración entre 0,05 y 0,5 mg/L.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTO PARA DETERMINAR Hg

Para esta determinación se utilizó la técnica Espectrofotometría de Absorción Atómica Vapor frío, la cual no requiere el uso de llama, debido a que el mercurio es el único elemento que presenta una presión de vapor significativa a temperatura ambiente, por lo tanto, es suficientemente volátil. Este es llevado por medio del argón a una celda de cuarzo, por donde pasa la radiación de longitud característica, necesaria para su cuantificación (Fifield & Kealey, 2000).

Para realizar el procedimiento a la muestra se le agrega permanganato de potasio (KMnO_4), posteriormente se acidifica con HCl y es reducida a Hg elemental por la acción del borhidruro de sodio.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTO PARA DETERMINAR As

Se utilizó espectrofotometría de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros, esta técnica permite que elementos no volátiles en estado fundamental, puedan formar hidruros volátiles. Para ello la muestra debe ser tratada con un agente reductor, primero se agrega yoduro de potasio (KI) y posteriormente borhidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl), de esta forma se genera el hidruro volátil arsina (AsH_3). La arsina formada es transportada por el argón, un gas inerte, hasta la llama de aire/acetileno, donde se descompone para generar vapor elemental de arsénico, el que finalmente puede ser cuantificado (Fifield & Kealey, 2000).

Preparación de los estándares para la determinación de As y Hg

Para la determinación de arsénico y mercurio en las muestras de sedimento y agua, se procedió a preparar tres estándares para cada uno de los elementos analizados.

Los estándares ocupados para cada elemento se prepararon a partir de estándares certificados, con concentración de 1000 ppm (Merck) y con un rango de concentración entre 5 y 40 $\mu\text{g/L}$.

ANEXO 3

Tablas de resultados

Tabla N° 1: Concentración (mg/kg) de elementos traza en sedimento durante la estación de verano 2008-2009, primer muestreo.

Estaciones	Pb	Cu	Cd	Cr	Mn x10⁻²	Zn	Fe x10⁻³	As	Hg
1	10,9	50,9	0,17	30,7	4,64	142	46,3	6,82	0,173
2	9,04	50,2	< 0,1	34,7	8,63	96,5	51,0	6,59	0,168
3	8,44	45,1	0,13	28,6	8,06	102	48,2	6,13	0,123
4	6,91	29,4	0,10	14,0	2,18	67,1	29,5	4,20	0,030
5	6,85	29,5	0,29	14,5	7,19	79,8	46,7	7,76	0,082
6	7,76	33,0	0,23	18,8	5,73	69,5	51,6	5,32	0,060
7	7,21	38,6	< 0,1	21,8	7,42	78,5	53,7	6,79	0,080
8	6,00	33,2	< 0,1	19,3	8,58	73,6	65,5	7,28	0,078
9	8,25	40,9	< 0,1	26,6	5,93	87,6	61,5	6,86	0,234
10	7,46	30,6	0,14	16,2	5,50	71,1	41,1	5,56	0,070
11	5,91	28,2	0,20	12,2	11,7	59,0	49,6	5,02	0,068
12	6,20	30,4	0,27	14,4	7,39	60,9	45,4	5,35	0,092
13	8,64	41,9	< 0,1	23,4	7,56	75,9	53,6	7,36	0,112
14	8,20	38,7	< 0,1	27,7	6,68	79,7	50,2	6,31	0,098
15	9,84	40,9	< 0,1	33,6	6,91	81,3	53,5	6,83	0,149
Promedio	7,84	37,4	0,102	22,4	6,94	81,6	49,8	6,28	0,108

Tabla N° 2: Concentración (mg/kg) de elementos traza en sedimento durante la estación de invierno 2009, Segundo muestreo.

Estaciones	Pb	Cu	Cd	Cr	Mn x10⁻²	Zn	Fe x10⁻³	As	Hg
1	3,52	13,1	< 0,03	10,2	4,27	48,9	21,6	4,53	0,092
2	4,89	17,4	< 0,03	9,52	8,31	44,7	15,6	7,19	0,075
3	6,40	19,1	< 0,03	9,93	9,55	60,9	23,8	6,80	0,085
4	5,31	13,6	< 0,03	5,99	5,47	45,0	16,8	5,16	0,126
5	3,98	13,0	< 0,03	5,60	10,7	41,4	20,7	5,15	0,151
6	5,19	15,4	< 0,03	7,63	9,77	47,2	23,5	6,00	0,146
7	4,67	18,3	< 0,03	8,26	12,0	51,1	39,3	6,64	0,156
8	4,79	16,6	< 0,03	8,29	19,6	54,5	47,8	6,21	0,114
9	5,05	18,0	< 0,03	9,59	14,5	54,8	39,7	7,17	0,075
10	4,96	13,3	< 0,03	6,80	11,4	49,8	30,9	6,65	0,076
11	4,64	14,2	< 0,03	6,60	11,4	48,7	36,2	5,99	0,077
12	4,62	12,7	< 0,03	5,51	7,53	46,7	31,6	6,63	0,092
13	4,95	19,6	< 0,03	7,36	10,4	43,8	30,0	7,49	0,137
14	5,23	18,4	< 0,03	8,66	14,2	52,4	33,3	6,98	0,062
15	3,89	16,3	< 0,03	9,08	10,5	47,4	34,1	6,46	0,109
Promedio	4,81	15,9	< 0,03	7,93	10,6	49,3	29,7	6,34	0,105

Tabla N° 3: Concentraciones Promedio \pm Desviación Estándar (DE) y Coeficiente de Variación (CV) de los elementos traza (mg/kg) en las muestras de sedimento, según la estación del año.

Elemento	Verano		Invierno	
	Promedio \pm DE	CV (%)	Promedio \pm DE	CV (%)
Pb	7,84 \pm 1,37	17,5	4,81 \pm 0,66	13,7
Cu	37,4 \pm 7,29	19,5	15,9 \pm 2,38	15,0
Cd	0,102 \pm 0,106	104	< 0,03	-
Cr	22,4 \pm 7,27	32,5	7,93 \pm 1,53	19,3
Mn x 10⁻²	6,94 \pm 2,05	29,5	10,6 \pm 3,61	34,1
Zn	81,6 \pm 19,7	24,1	49,3 \pm 4,99	10,1
Fe x 10⁻³	49,8 \pm 8,01	16,1	29,7 \pm 8,89	29,9
As	6,28 \pm 0,96	15,3	6,34 \pm 0,82	12,9
Hg	0,108 \pm 0,051	47,2	0,105 \pm 0,031	29,5

Tabla N° 4: Concentración (mg/L) de elementos traza en Aguas Filtradas durante la estación de verano 2008-2009, primer muestreo.

Estaciones	Pb	Cu	Cd	Cr	Mn	Zn x 10³	Fe x10²	As	Hg
1	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	3,20	0,50	< LC	< LC
2	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,40	<	< LC	< LC
3	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,60	0,86	< LC	< LC
4	< LC	< LC	< LC	< LC	0,002	3,50	21,4	< LC	< LC
5	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	11,7	< LC	< LC
6	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,20	4,25	< LC	< LC
7	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	3,02	< LC	< LC
8	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,10	3,37	< LC	< LC
9	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	0,70	3,58	< LC	< LC
10	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	16,9	< LC	< LC
11	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	0,60	2,22	< LC	< LC
12	< LC	< LC	< LC	< LC	0,003	< LC	1,01	< LC	< LC
13	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,76	< LC	< LC
14	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,15	< LC	< LC
15	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	0,84	< LC	< LC
Control	< LC	< LC	< LC	< LC	0,002	5,35	3,51	< LC	< LC
Promedio	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	0,89	4,84	< LC	< LC

Nota: < LC= indica que la concentración es menor al límite de cuantificación del equipo:

Pb: < 0,001mg/L; Cu: < 0,003 mg/L; Cd: < 0,0002 mg/L; Cr: < 0,003 mg/L; Mn: < 0,001 mg/L;
Zn: < 0,0005 mg/L; Fe: < 0,004 mg/L; As: < 1,3µg/L; Hg < 1,1 µg/L.

Tabla N° 5: Concentración (mg/L) de elementos traza en Aguas Filtradas durante la estación de invierno 2009, segundo muestreo.

Estaciones	Pb	Cu	Cd	Cr	Mn	Zn x 10³	Fe x10²	As	Hg
1	< LC	< LC	< LC	< LC	1,3x10 ⁻³	6,20	12,6	< LC	< LC
2	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	2,25	4,51	< LC	< LC
3	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,30	4,77	< LC	< LC
4	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,00	8,31	< LC	< LC
5	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	2,00	7,00	< LC	< LC
6	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,50	7,07	< LC	< LC
7	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	2,25	7,83	< LC	< LC
8	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,90	3,49	< LC	< LC
9	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	2,25	3,66	< LC	< LC
10	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,80	8,67	< LC	< LC
11	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,40	8,98	< LC	< LC
12	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,45	9,79	< LC	< LC
13	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,45	5,05	< LC	< LC
14	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	2,85	15,3	< LC	< LC
15	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,90	13,3	< LC	< LC
Control	< LC	< LC	< LC	< LC	0,002	5,35	3,51	< LC	< LC
Promedio	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	2,10	8,02	< LC	< LC

Nota: < LC= indica que la concentración es menor al límite de cuantificación del equipo:

Pb: < 0,001mg/L; Cu: < 0,003 mg/L; Cd: < 0,0002 mg/L; Cr: < 0,003 mg/L; Mn: < 0,001 mg/L;
Zn: < 0,0005 mg/L; Fe: < 0,004 mg/L; As: < 1,3µg/L; Hg < 1,1 µg/L.

Tabla N° 6: Concentraciones Promedio \pm Desviación Estándar (DE) y Coeficiente de Variación (CV) de los elementos traza (mg/L) en las muestras de aguas filtradas, según la estación del año.

Elemento	Verano		Invierno	
	Promedio \pm DE	CV (%)	Promedio \pm DE	CV (%)
Pb	< 0,001	-	< 0,001	-
Cu	< 0,003	-	< 0,003	-
Cd	< 0,0002	-	< 0,0002	-
Cr	< 0,003	-	< 0,003	-
Mn	< 0,001	-	< 0,001	-
Zn x 10³	0,89 \pm 1,12	126	2,10 \pm 1,19	56,7
Fe x 10²	4,84 \pm 6,29	130	8,02 \pm 3,46	43,1
As	< 1,30	-	< 1,30	-
Hg	< 1,10	-	< 1,10	-

Nota: Las concentraciones para As y Hg están expresadas en $\mu\text{g/L}$.

Tabla N° 7: Concentración (mg/L) de elementos traza en Aguas No Filtradas durante la estación de verano 2008-2009, primer muestreo.

Estaciones	Pb	Cu	Cd	Cr	Mn x 10³	Zn x 10³	Fe x10²	As	Hg
1	0,002	< LC	< LC	< LC	13,0	3,10	13,0	< LC	< LC
2	< LC	< LC	< LC	< LC	47,0	2,80	87,1	< LC	< LC
3	< LC	< LC	< LC	< LC	620	2,50	56,5	< LC	< LC
4	< LC	< LC	< LC	< LC	484	2,30	32,1	< LC	< LC
5	< LC	< LC	< LC	< LC	431	2,10	285	< LC	< LC
6	< LC	< LC	< LC	< LC	386	2,30	240	< LC	< LC
7	< LC	< LC	< LC	< LC	363	1,70	184	< LC	< LC
8	< LC	< LC	< LC	< LC	270	2,20	145	< LC	< LC
9	< LC	< LC	< LC	< LC	274	2,60	184	< LC	< LC
10	< LC	< LC	< LC	< LC	594	6,30	65,4	< LC	< LC
11	< LC	< LC	< LC	< LC	400	1,60	175	< LC	< LC
12	< LC	< LC	< LC	< LC	396	1,80	167	< LC	< LC
13	< LC	< LC	< LC	< LC	254	2,20	130	< LC	< LC
14	< LC	< LC	< LC	< LC	119	0,90	36,6	< LC	< LC
15	< LC	< LC	< LC	< LC	161	1,30	56,5	< LC	< LC
Control	< LC	< LC	< LC	< LC	3,50	1,0	7,90	< LC	< LC
Promedio	< LC	< LC	< LC	< LC	321	2,38	124	< LC	< LC

Nota: < LC= indica que la concentración es menor al límite de cuantificación del equipo:

Pb: < 0,001mg/L; Cu: < 0,003 mg/L; Cd: < 0,0002 mg/L; Cr: < 0,003 mg/L; Mn: < 0,001 mg/L;
Zn: < 0,0005 mg/L; Fe: < 0,004 mg/L; As: < 1,3µg/L; Hg < 1,1 µg/L.

Tabla N° 8: Concentración (mg/L) de elementos traza en Aguas No Filtradas durante la estación de invierno 2009, segundo muestreo.

Estaciones	Pb	Cu	Cd	Cr	Mn x 10³	Zn x 10³	Fe x10²	As	Hg
1	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	1,35	4,40	< LC	< LC
2	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	9,60	< LC	< LC
3	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC
4	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	6,40	< LC	< LC
5	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	9,70	< LC	< LC
6	< LC	< LC	< LC	< LC	8,45	1,50	8,00	< LC	< LC
7	< LC	< LC	< LC	< LC	7,05	3,00	10,8	< LC	< LC
8	< LC	< LC	< LC	< LC	9,50	1,25	7,70	< LC	< LC
9	< LC	< LC	< LC	< LC	8,55	2,15	11,9	< LC	< LC
10	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	11,6	< LC	< LC
11	< LC	< LC	< LC	< LC	2,75	1,40	6,60	< LC	< LC
12	< LC	< LC	< LC	< LC	23,7	1,25	16,7	< LC	< LC
13	< LC	< LC	< LC	< LC	< LC	0,95	7,30	< LC	< LC
14	< LC	< LC	< LC	< LC	13,8	2,60	17,8	< LC	< LC
15	< LC	< LC	< LC	< LC	8,70	1,40	6,60	< LC	< LC
Control	< LC	< LC	< LC	< LC	3,50	1,0	7,90	< LC	< LC
Promedio	< LC	< LC	< LC	< LC	5,50	1,12	9,01	< LC	< LC

Nota: < LC= indica que la concentración es menor al límite de cuantificación del equipo:

Pb: < 0,001mg/L; Cu: < 0,003 mg/L; Cd: < 0,0002 mg/L; Cr: < 0,003 mg/L; Mn: < 0,001 mg/L;
Zn: < 0,0005 mg/L; Fe: < 0,004 mg/L; As: < 1,3µg/L; Hg < 1,1 µg/L.

Tabla N° 9: Concentraciones Promedio \pm Desviación Estándar (DE) y Coeficiente de Variación (CV) de los elementos traza (mg/L) en las muestras de Aguas No Filtradas, según la estación del año.

Elemento	Verano		Invierno	
	Promedio \pm DE	CV (%)	Promedio \pm DE	CV (%)
Pb	< 0,001	-	< 0,001	-
Cu	< 0,003	-	< 0,003	-
Cd	< 0,0002	-	< 0,0002	-
Cr	< 0,003	-	< 0,003	-
Mn x 10³	321 \pm 176	54,8	5,50 \pm 6,66	121
Zn x 10³	2,38 \pm 1,18	49,6	1,12 \pm 0,95	84,8
Fe x 10²	124 \pm 79,1	63,8	9,01 \pm 4,34	48,2
As	< 1,30	-	< 1,30	-
Hg	< 1,10	-	< 1,10	-

Nota: Las concentraciones para As y Hg están expresadas en $\mu\text{g/L}$.

Tabla N° 10: Concentración de elementos traza (mg/L) en aguas filtradas y No filtradas, según la estación del año.

Elemento	Verano		Invierno	
	AF	ANF	AF	ANF
Pb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cu	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Cd	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Cr	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Mn x 10³	< 0,001	321	< 0,001	5,50
Zn x 10³	0,89	2,38	2,10	1,12
Fe x 10²	4,84	124	8,02	9,01
As	< 1,30	< 1,30	< 1,30	< 1,30
Hg	< 1,10	< 1,10	< 1,10	< 1,10

Nota: Las concentraciones para As y Hg están expresadas en $\mu\text{g/L}$.

AF: Aguas Filtradas; ANF: Aguas No Filtradas.

ANEXO 4

Gráficos

Gráfico N° 1 : Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en sedimento.

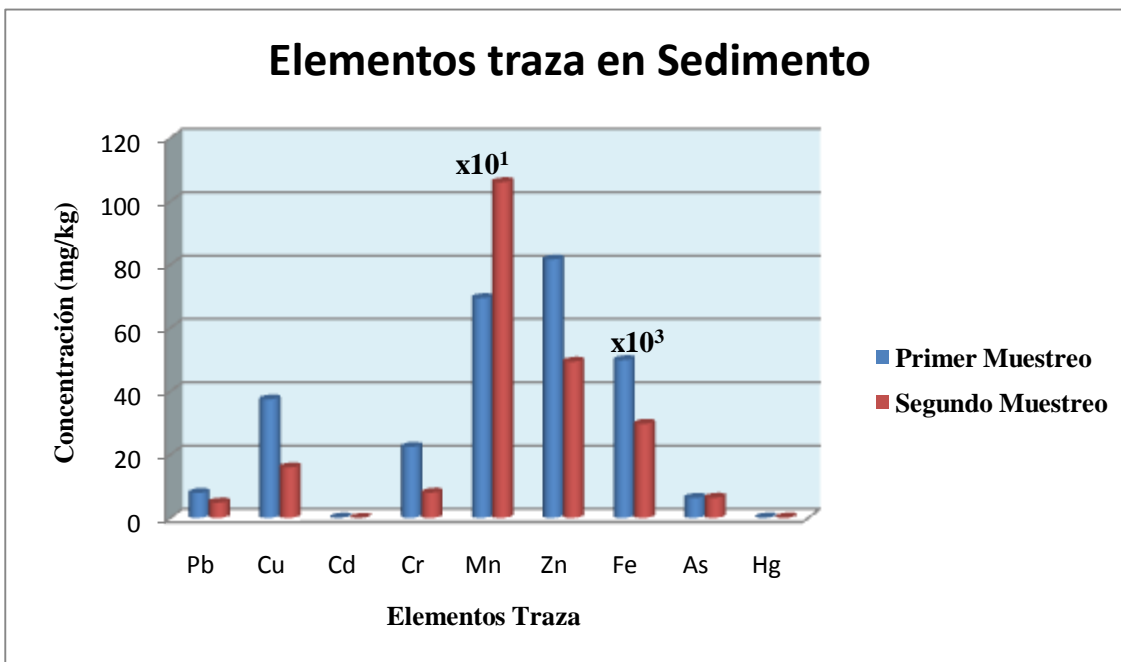


Gráfico N° 2: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Sedimento del Río Cruces.

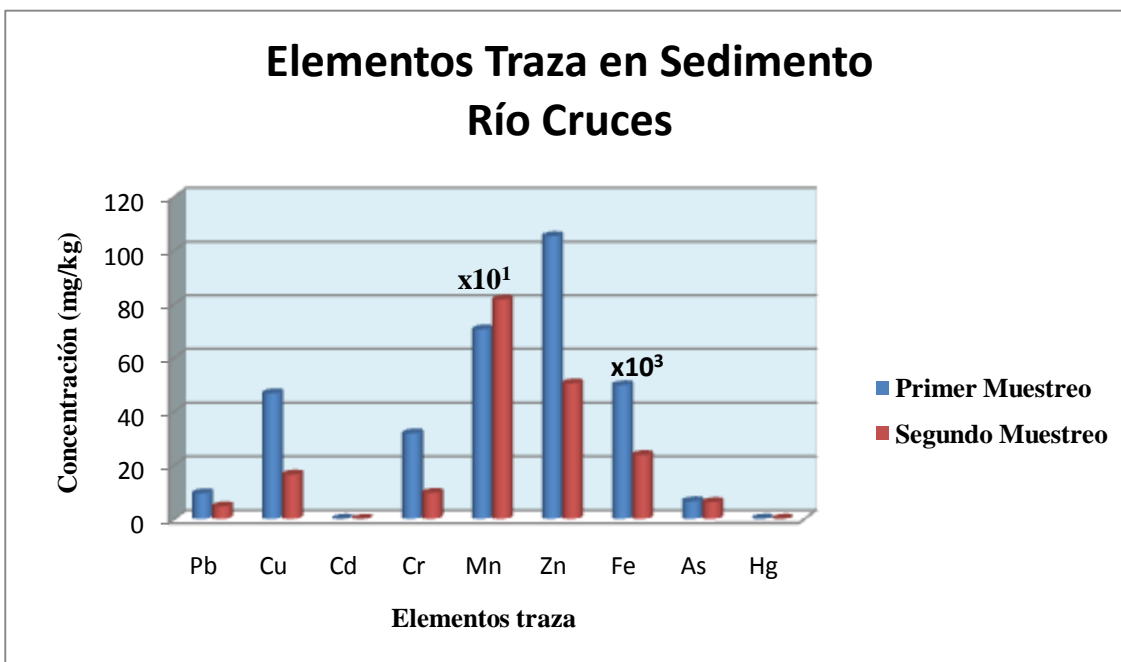


Gráfico N° 3: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Sedimento del Río Nanihue.

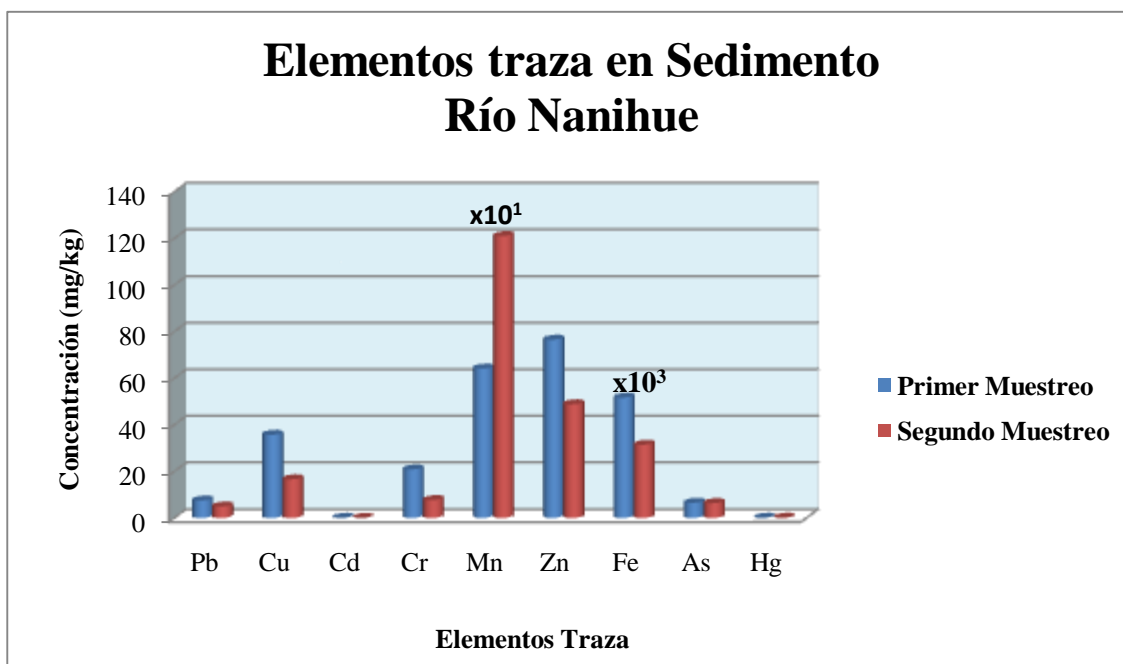


Gráfico N° 4: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Sedimento del Río Cudico.

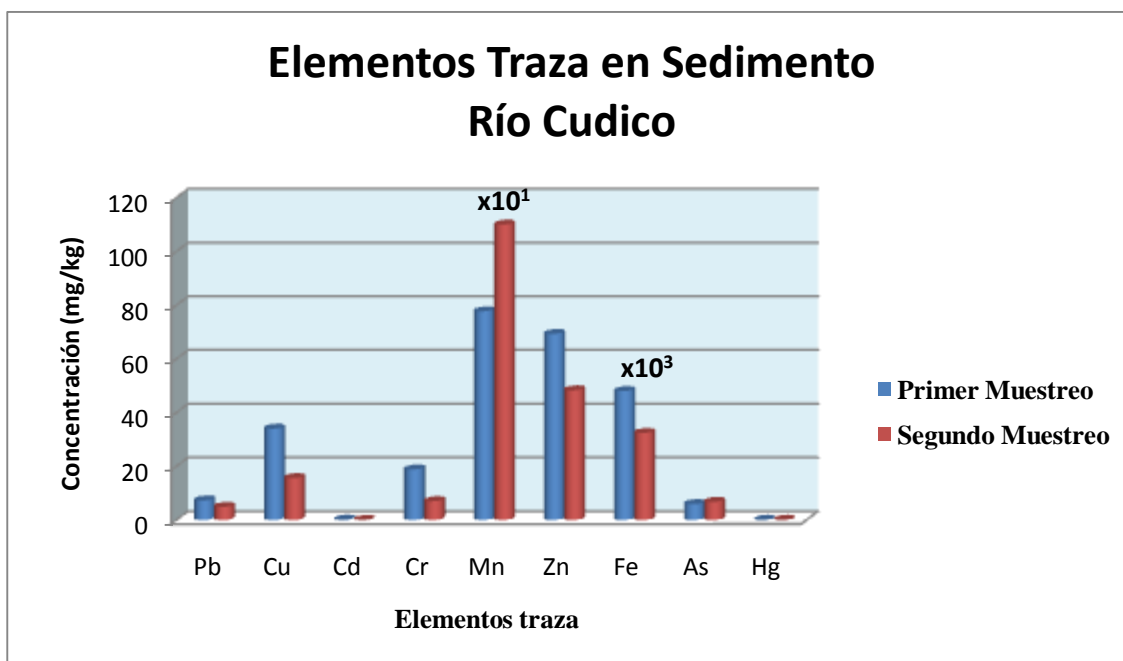


Gráfico N° 5: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas Filtradas.

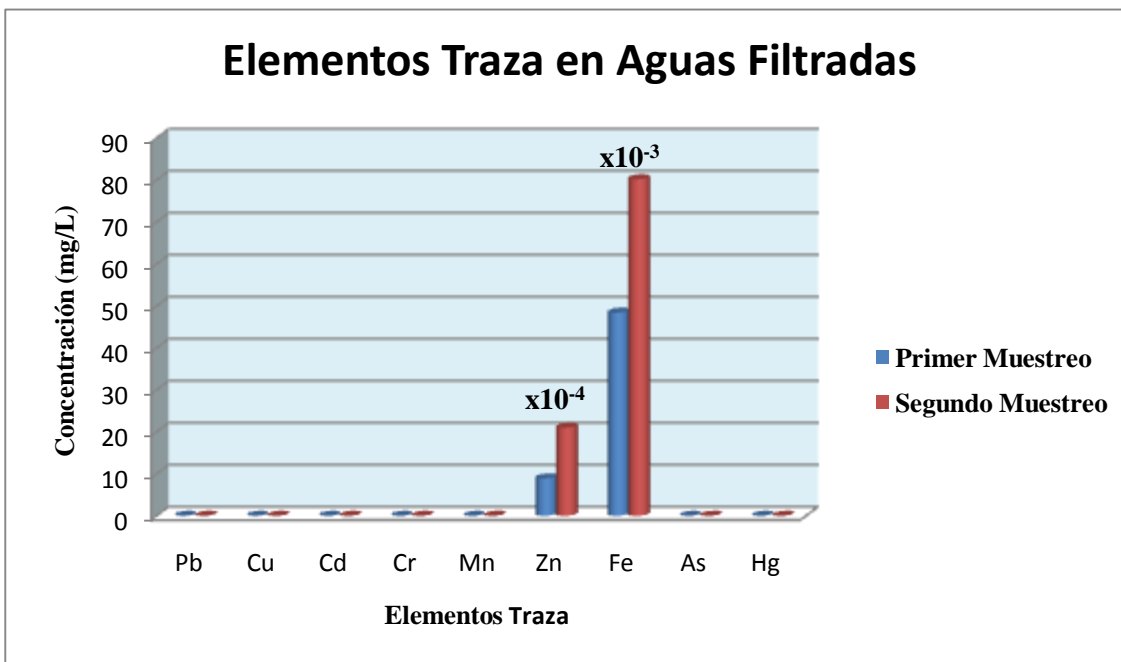


Gráfico N° 6: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas Filtradas del Río Cruces.

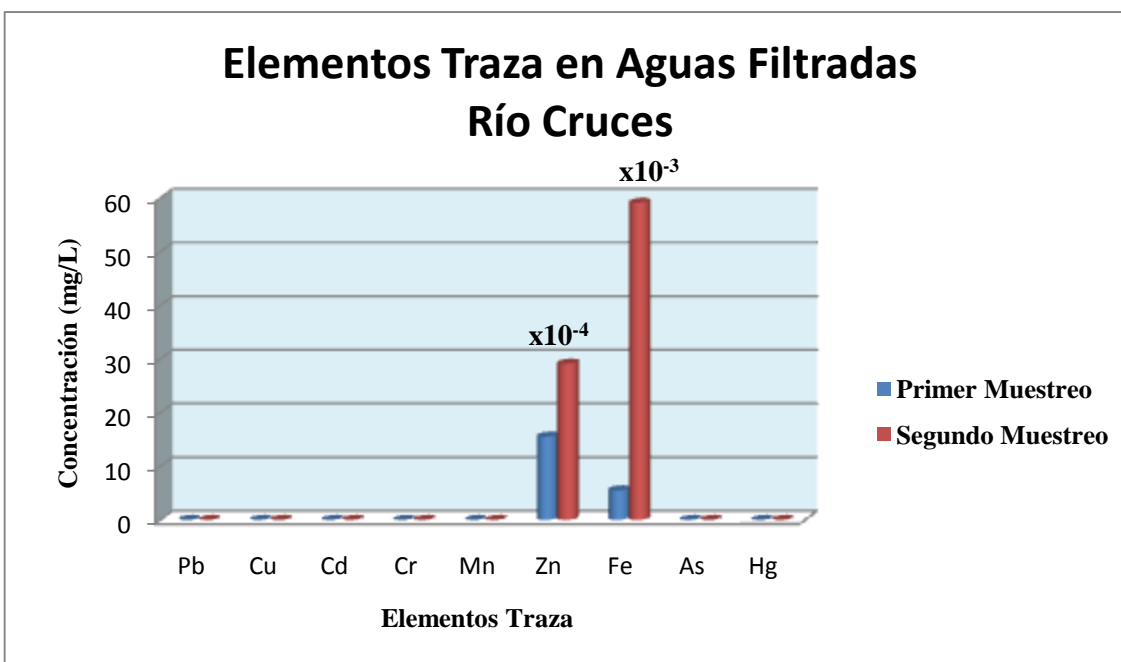


Gráfico N° 7: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas Filtradas del Río Nanihue.

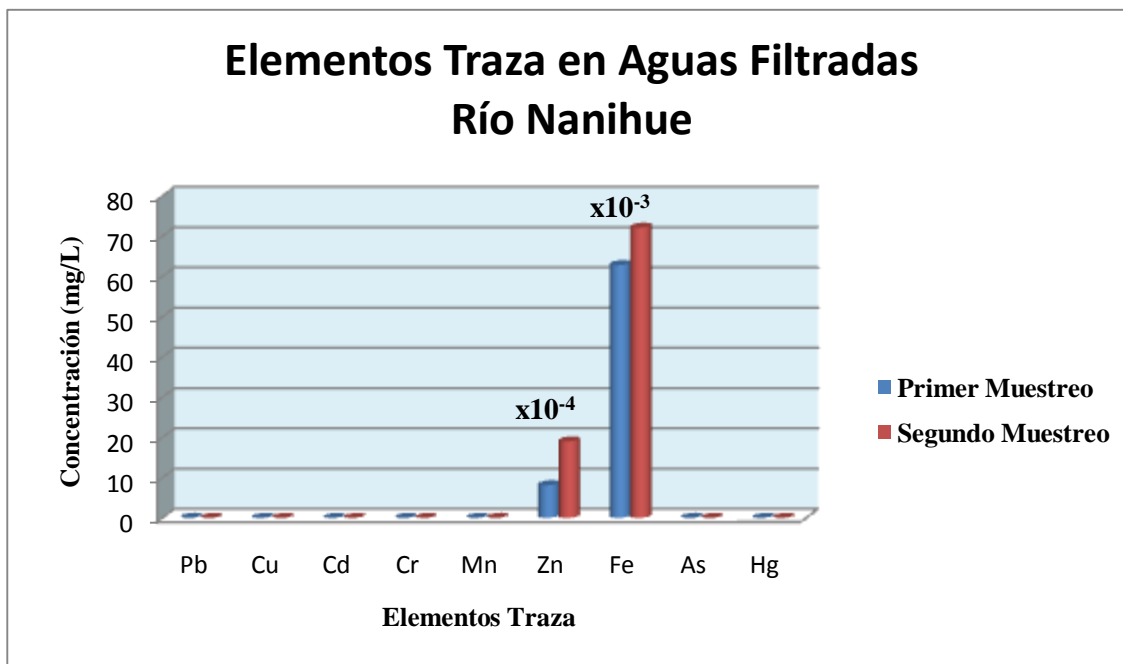


Gráfico N° 8: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas Filtradas del Río Cudico.

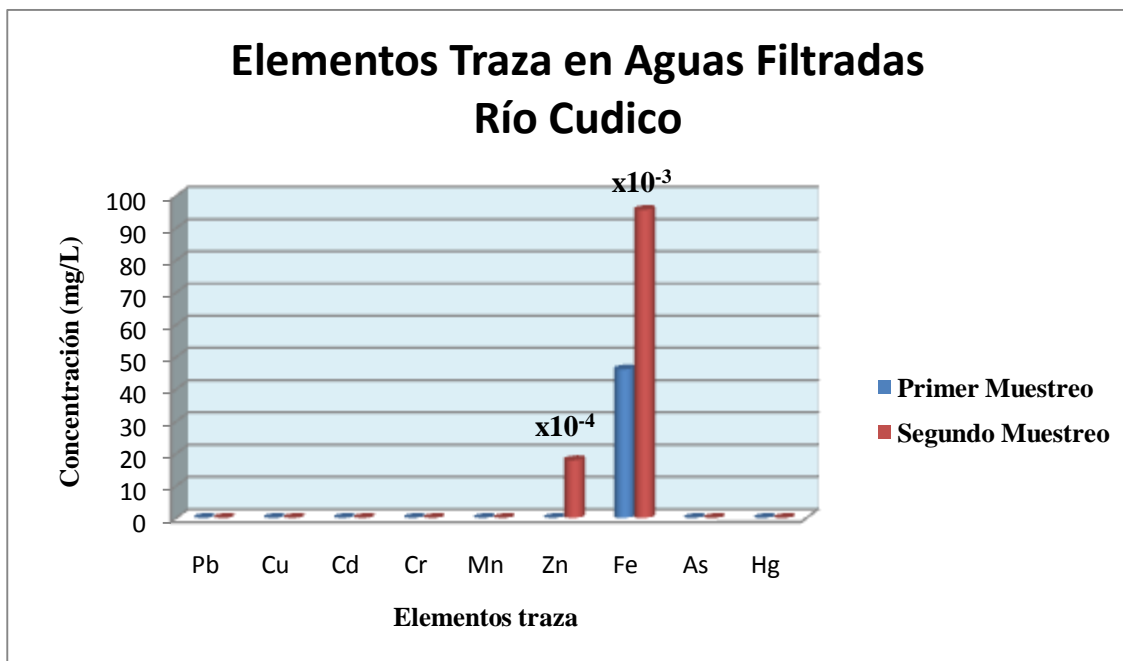


Gráfico N° 9: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas No Filtradas.

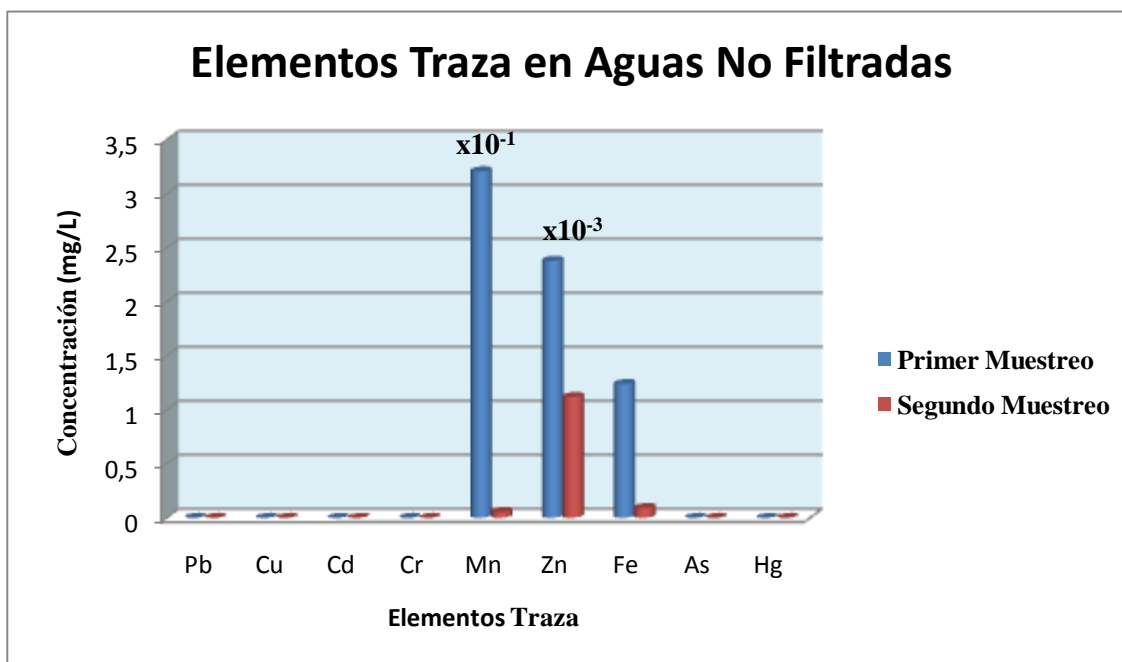


Gráfico N° 10: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas No Filtradas del Río Cruces.

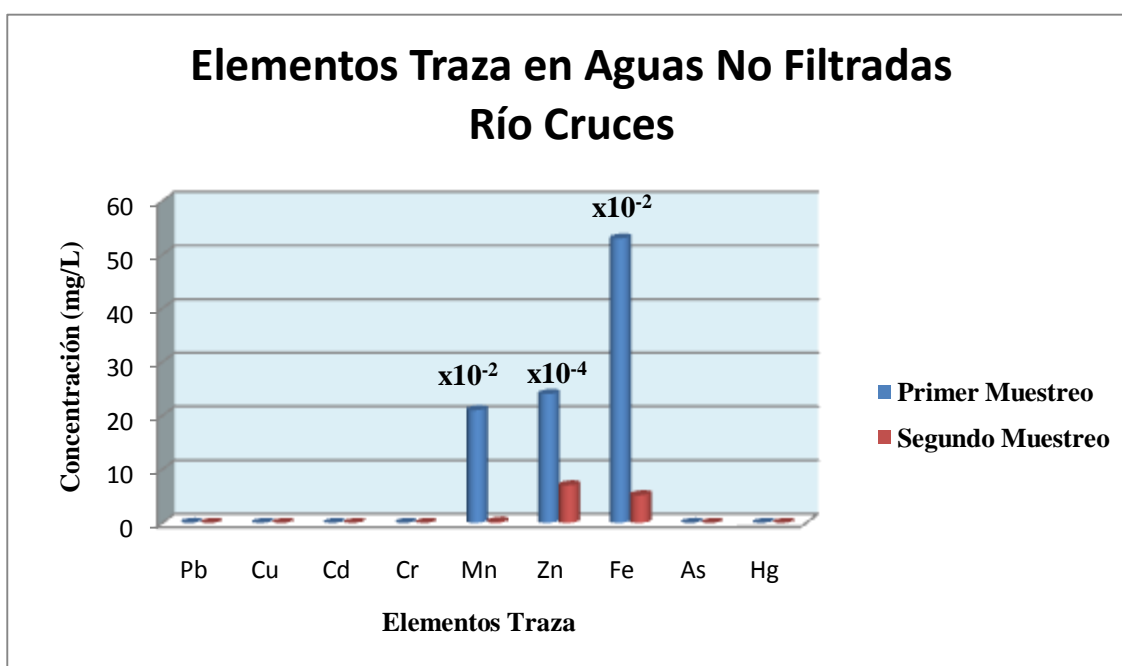


Gráfico N° 11: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas No Filtradas del Río Nanihue.

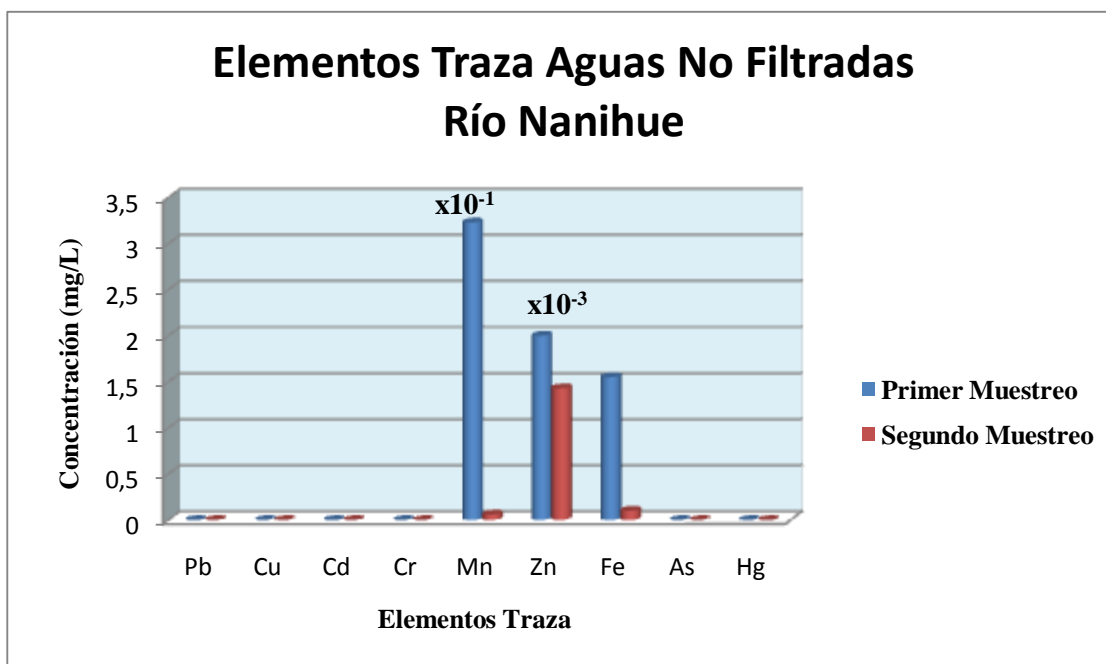


Gráfico N° 12: Concentración promedio (mg/kg) de elementos traza en Aguas No Filtradas del Río Cudico.

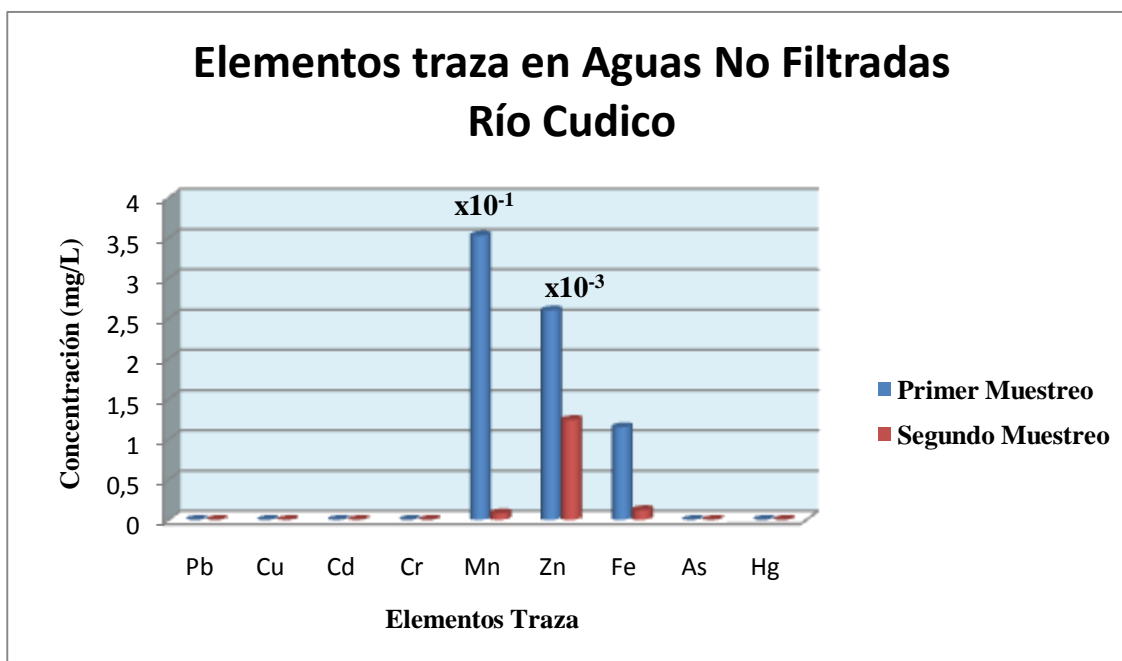


Gráfico N° 13: Concentración de Pb (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

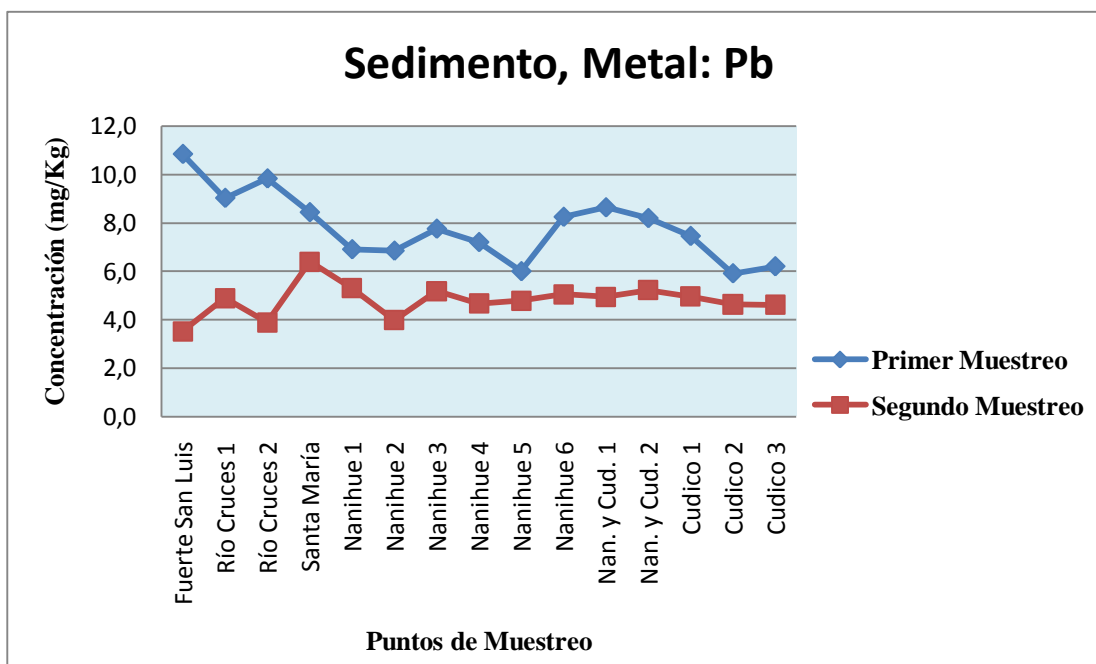


Gráfico N° 14: Concentración de Cu (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

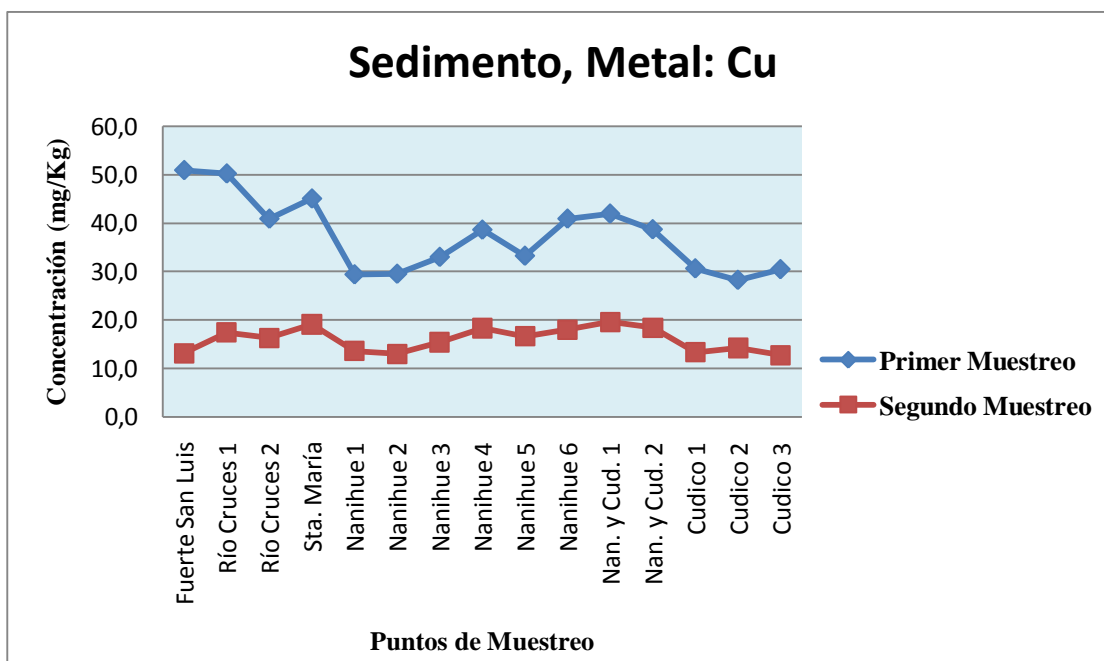


Gráfico N° 15: Concentración de Cd (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

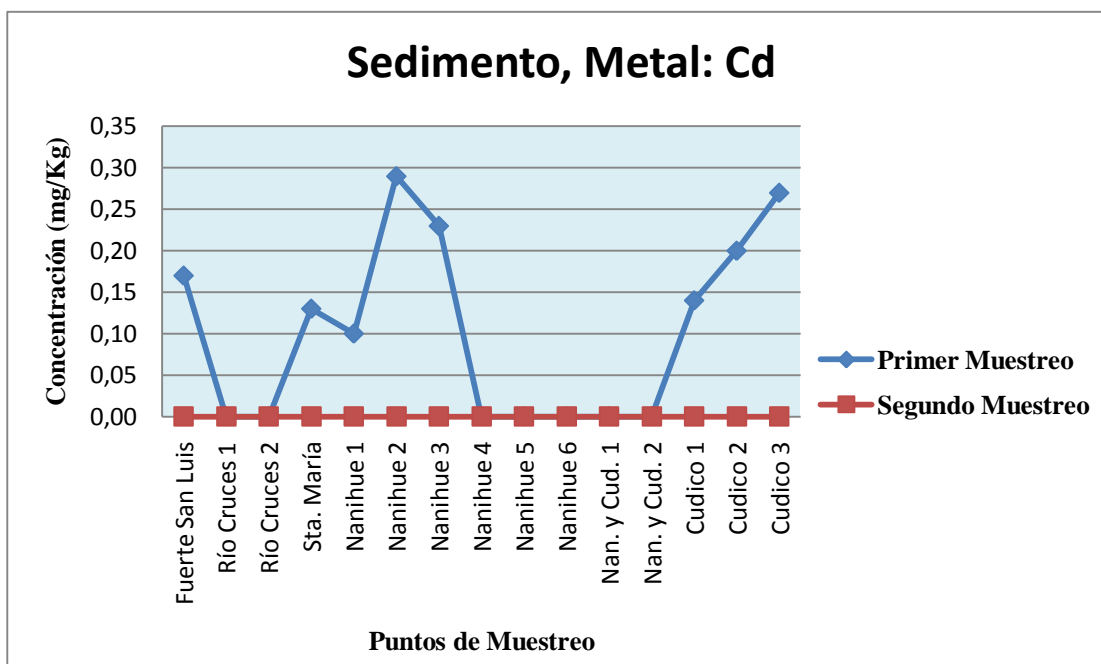


Gráfico N° 16: Concentración de Cr (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

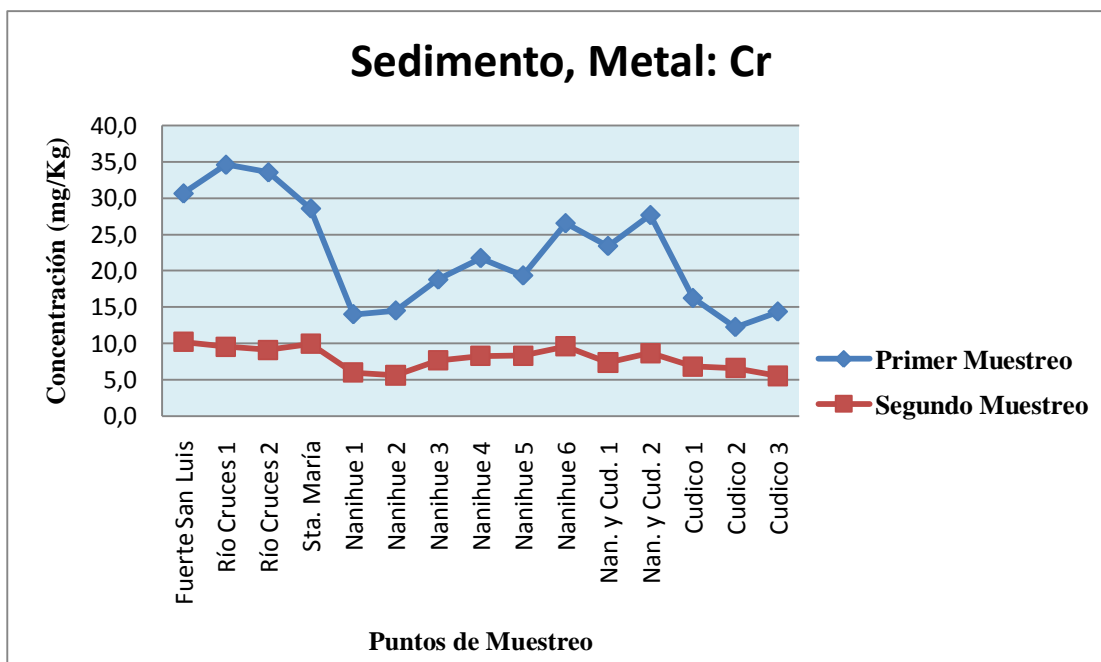


Gráfico N° 17: Concentración de Mn (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

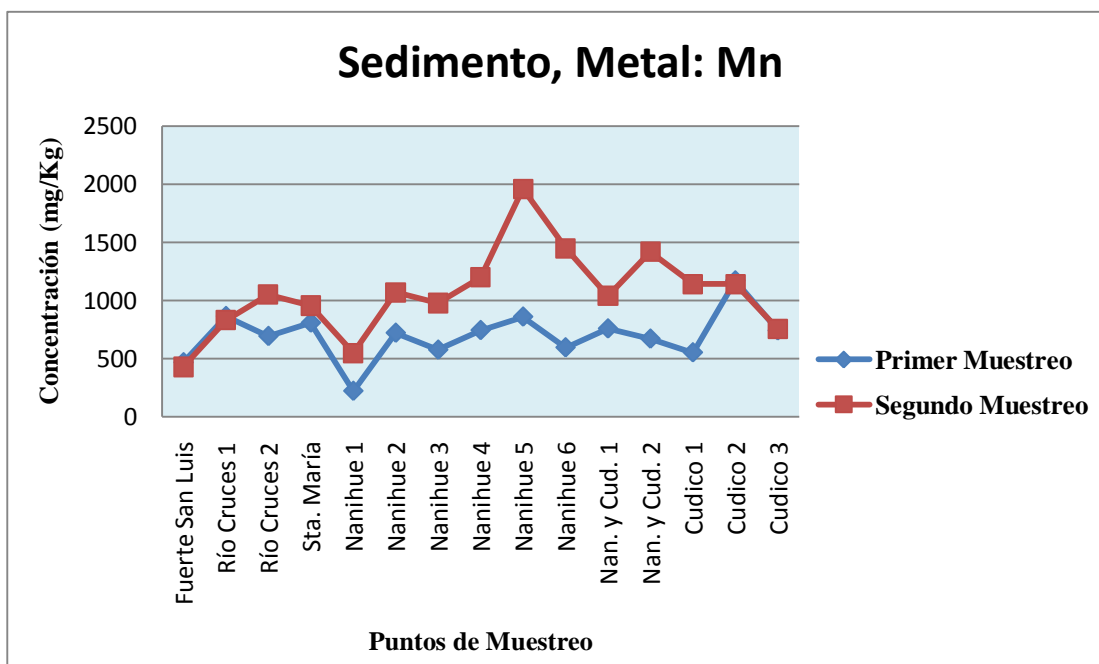


Gráfico N° 18: Concentración de Zn (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

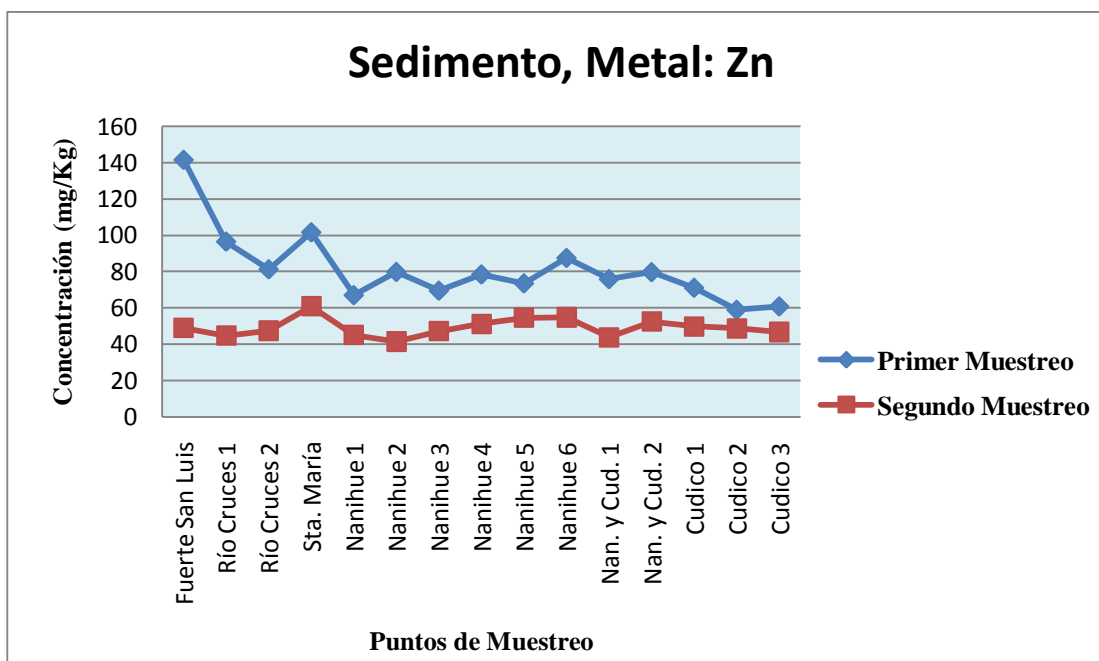


Gráfico N° 19: Concentración de Fe (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

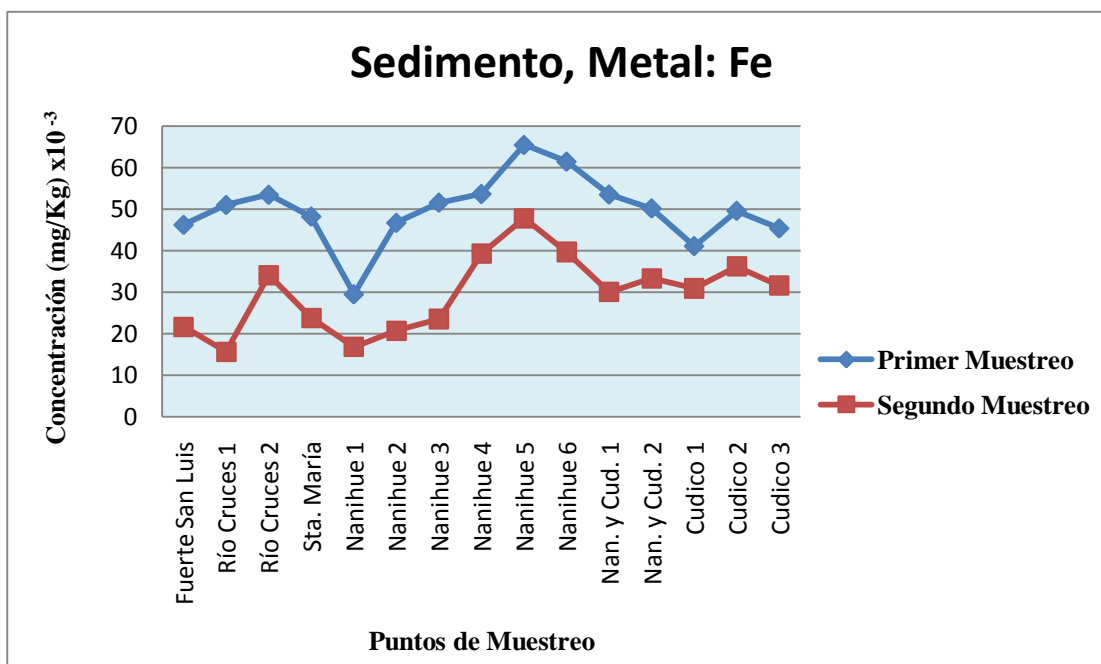


Gráfico N° 20: Concentración de As (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

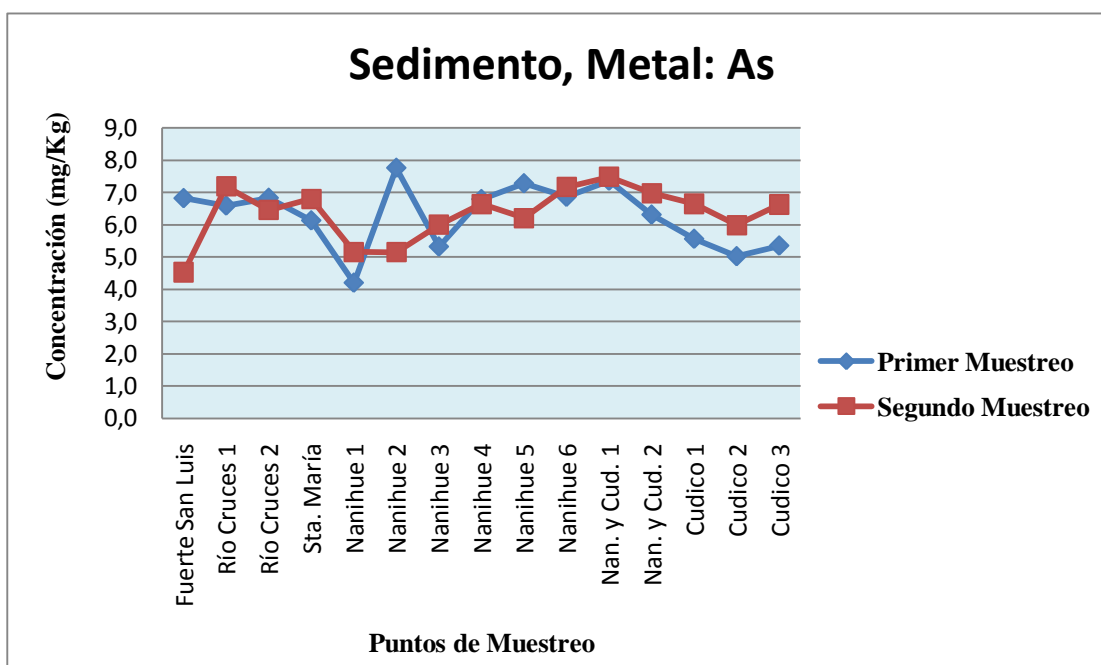


Gráfico N° 21: Concentración de Hg (mg/Kg) en sedimento en las diferentes estaciones de muestreo.

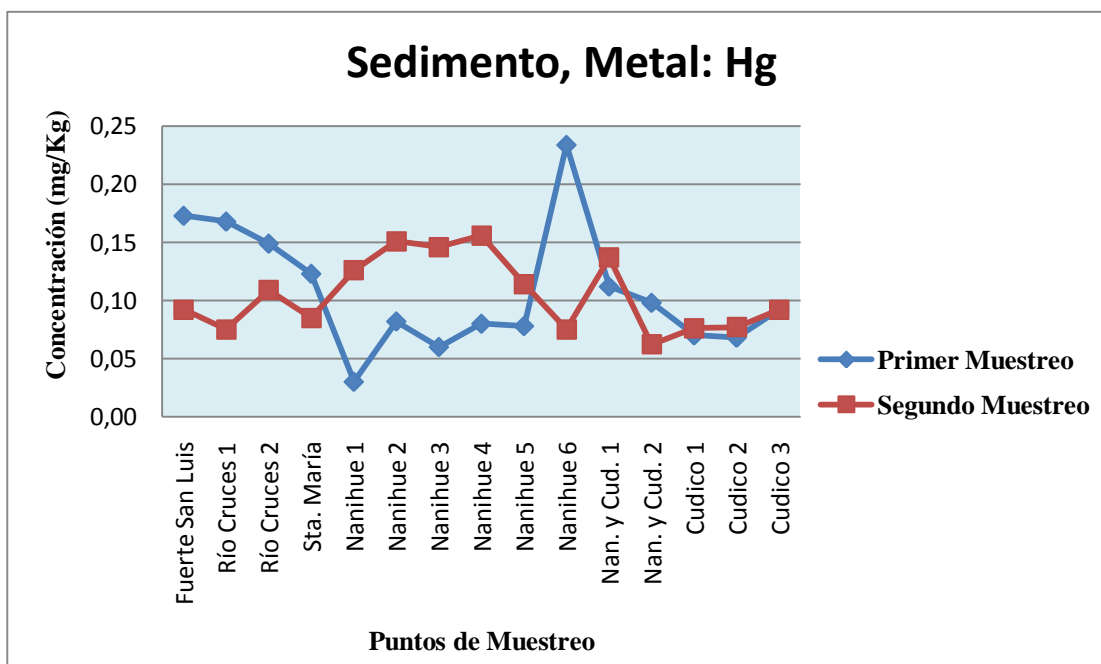


Gráfico N° 22: Concentración de Mn (mg/Kg) en aguas filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.

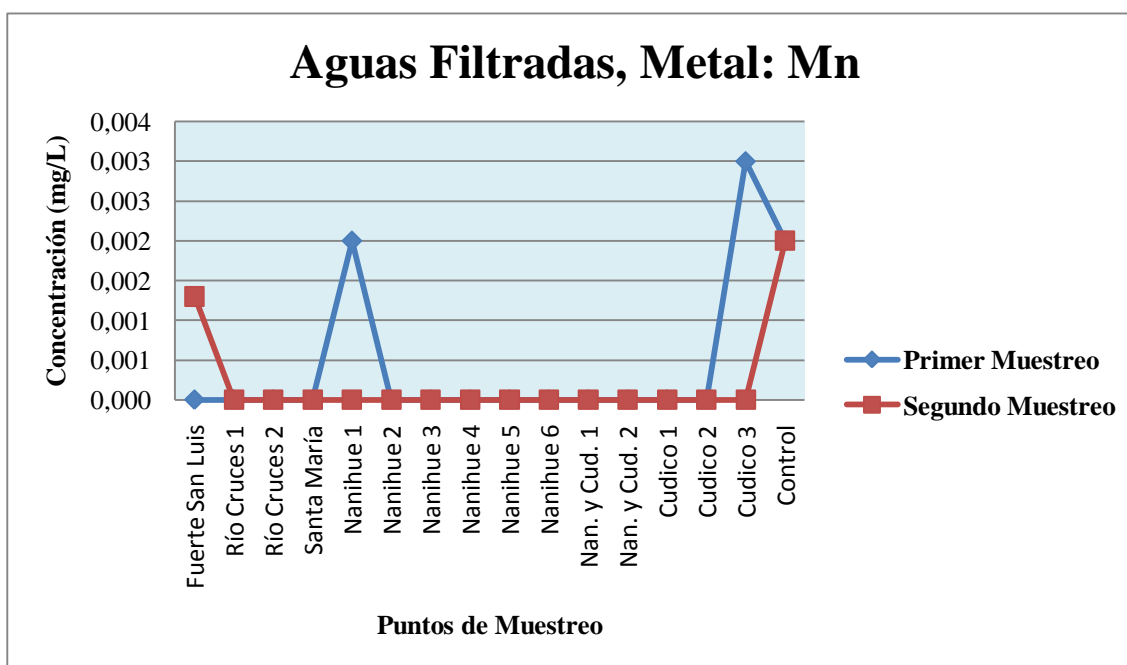


Gráfico N° 23: Concentración de Zn (mg/Kg) en aguas filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.

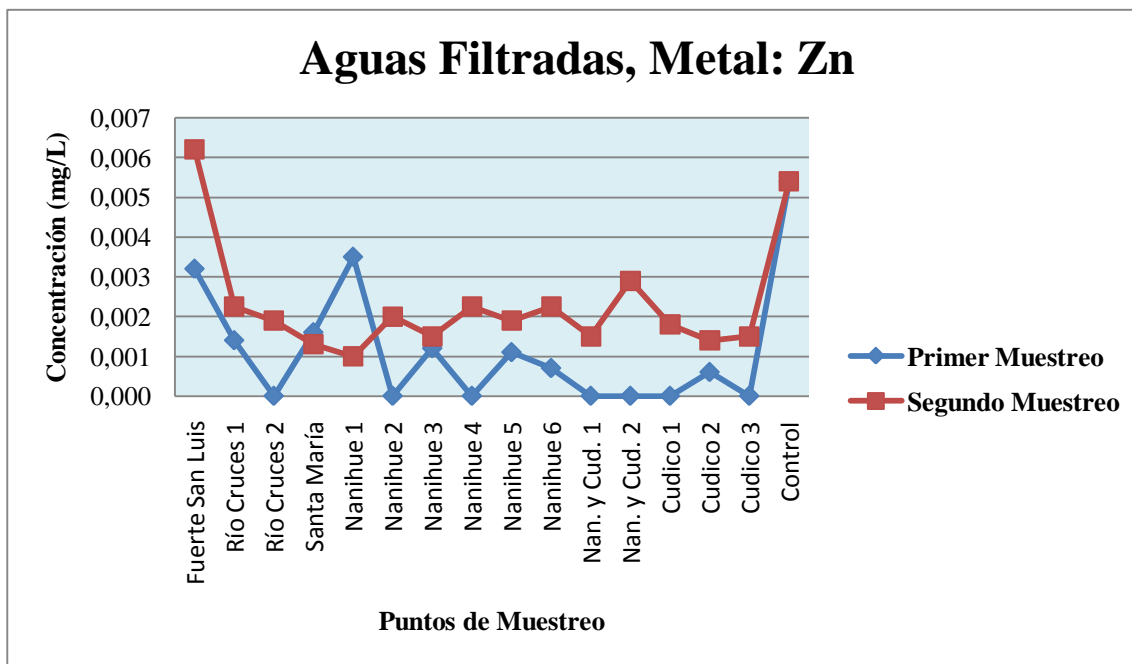


Gráfico N° 24: Concentración de Fe (mg/Kg) en aguas filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.

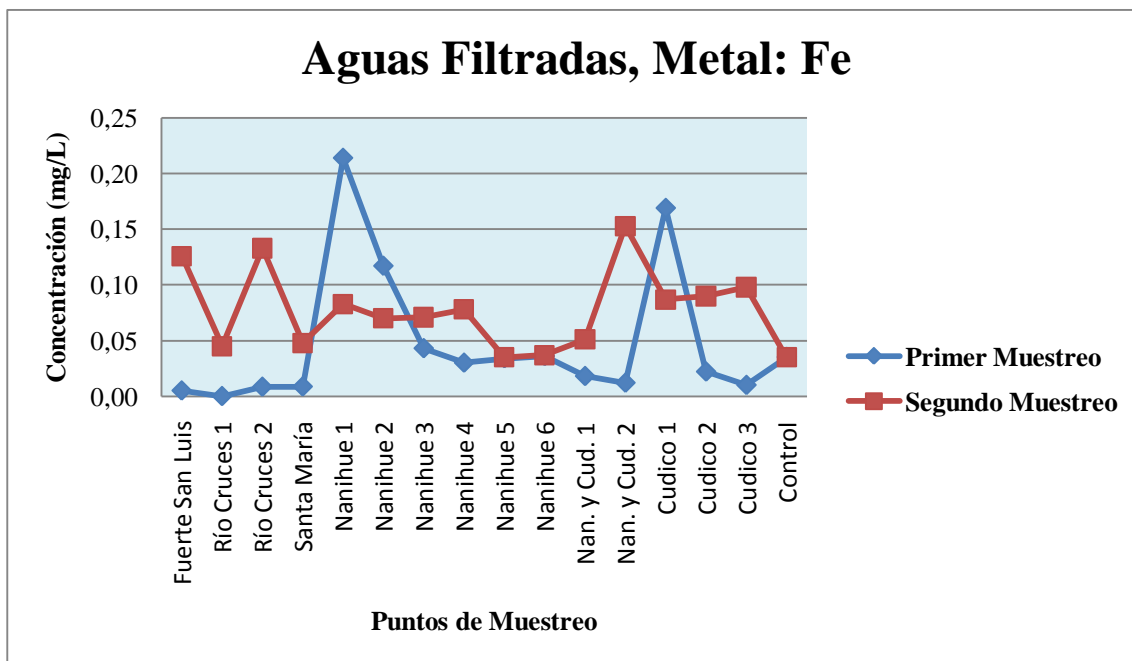


Gráfico N° 25: Concentración de Pb (mg/Kg) en aguas No filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.

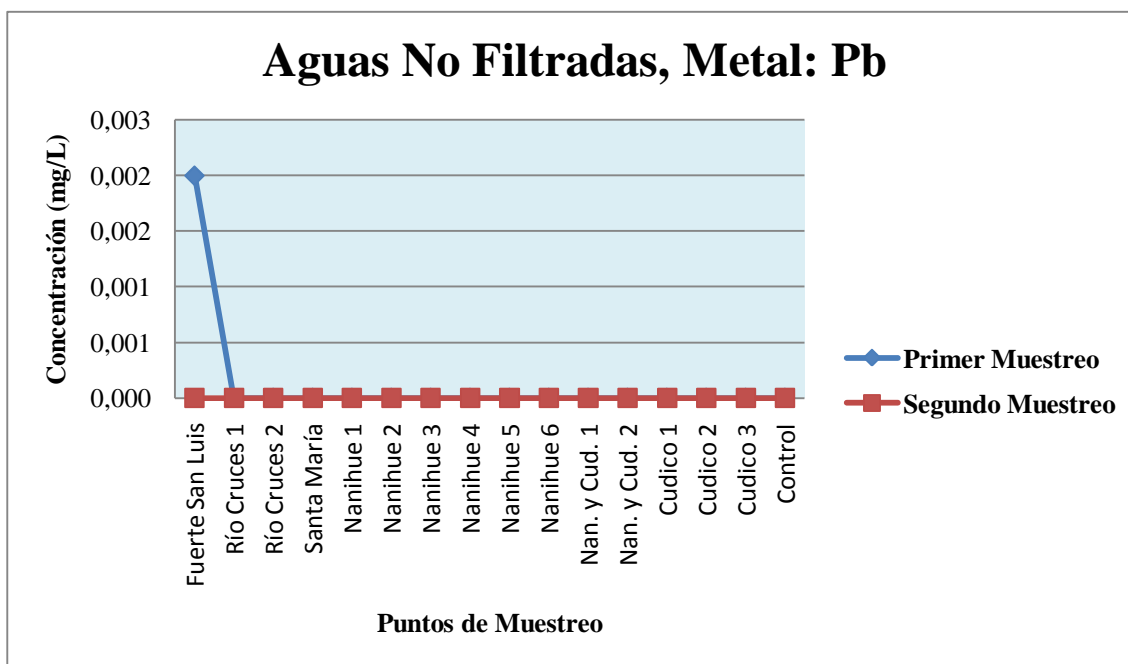


Gráfico N° 26: Concentración de Mn (mg/Kg) en aguas No filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.

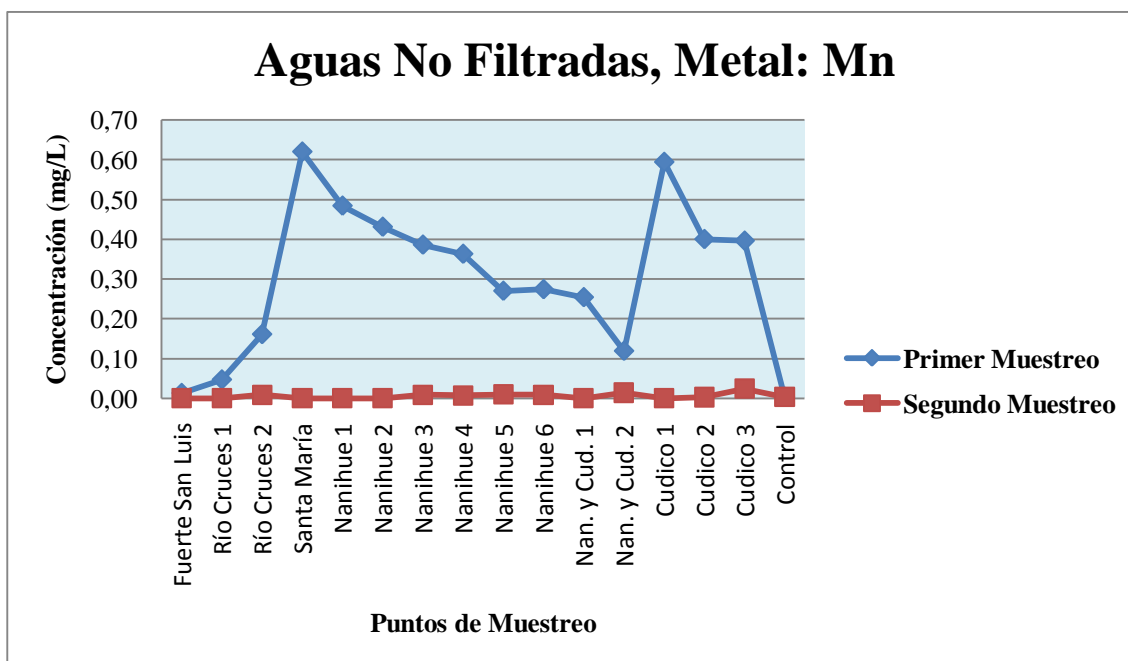


Gráfico N° 27: Concentración de Zn (mg/Kg) en aguas No filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.

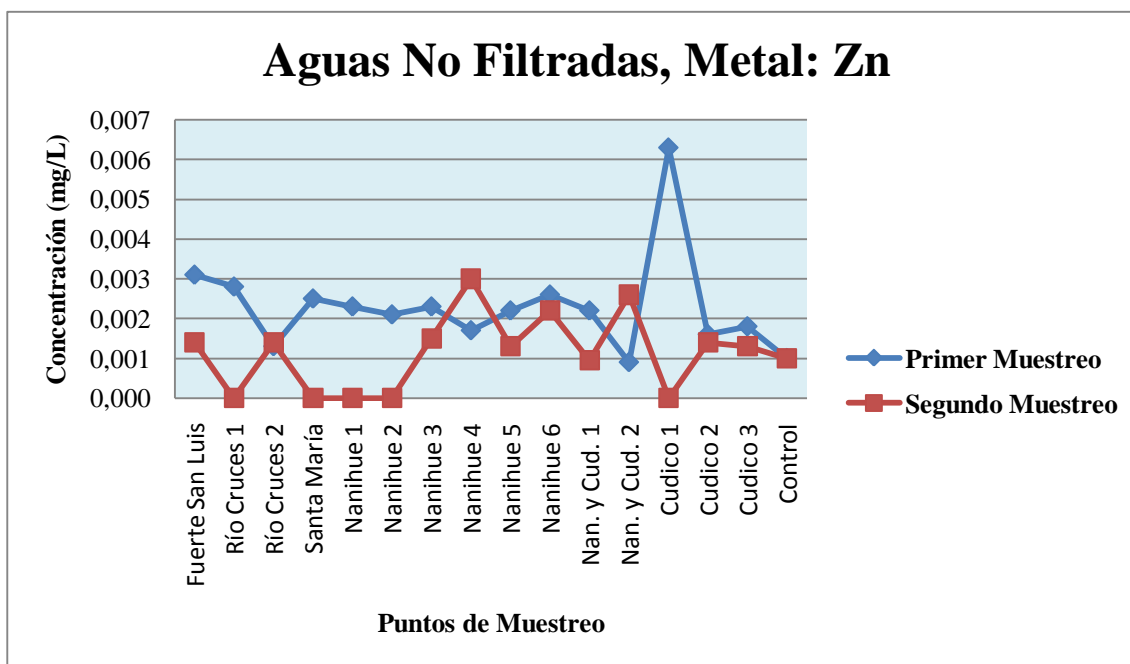
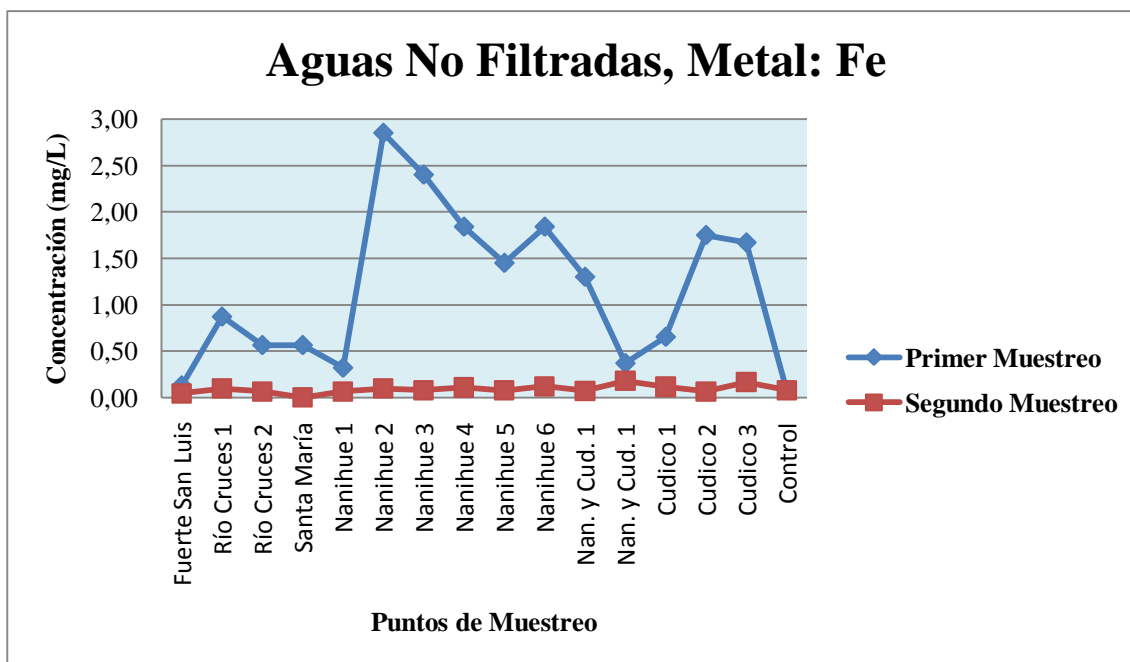


Gráfico N° 28: Concentración de Fe (mg/Kg) en aguas No filtradas en las diferentes estaciones de muestreo.



ANEXO 5

Tablas de resultados de otros estudios bibliográficos

Tabla N° 1: Criterio para la concentración de metales en sedimento establecida por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USA/EPA, 1991). Todas las unidades se expresan en ug/g.

Metal	No Contaminado	Contaminación Moderada	Contaminación Alta
Cadmio	---	---	>6,0
Cobre	<25	25-50	>50
Cromo	<25	25-75	>75
Mercurio	<1,0	---	>1,0
Níquel	<20	20-50	>50
Plomo	<40	40-60	>60

Tabla N° 2: Concentración de metales pesados (expresados en ppm) en sedimentos no contaminados según la USA/EPA y Canadá/OME (1991).

Metal	USA/EPA	Canadá/OME
Arsénico	3-8	8
Cromo	25-75	25
Cobre	25-50	25
Níquel	20-50	25
Plomo	40-60	50
Zinc	90-200	100
Hierro	* $1,7 \times 10^4$	-
Manganeso	*300	-

Fuente: Alarcón, 2003.

*Fuente: USEPA 1977.

Tabla N° 3: Concentración de metales pesados (mg/kg peso seco) detectados en menor concentración en muestras de sedimento, recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 2^{do} y 3^{er} muestreo. (FS) Fuera del Santuario.

Estación	Cadmio	Plomo	Zinc
2^{do} Muestreo			
Fuerte San Luis 1	0,25	<2,00	190
Cayumapu 1	0,38	<2,00	179
Frente San Ramón	0,23	<2,00	135
San Ramón 1	<0,06	6,05	129
Punucapa 1	<0,06	7,27	138
Punucapa 2	<0,06	7,12	139
Río Calle-Calle 1 (FS)	<0,06	7,27	163
3^{er} Muestreo			
Fuerte San Luis 2	<0,10	8,61	134
Sitio Histórico	<0,10	7,68	121
Nanihue 1	<0,10	5,99	111
Nanihue 2	<0,10	5,77	84,3
San Antonio	<0,10	6,52	90,1
Cudico 1	<0,10	5,84	74,3
Cudico 2	<0,10	7,94	91,5
Santa María 1	<0,10	7,88	107
Santa María 2	<0,10	6,28	116
Santa María 3	<0,10	6,07	124
Pichoy 1	<0,10	7,73	141
Pichoy 2	<0,10	8,25	102
Pichoy 3	<0,10	8,67	103
Cayumapu 2	<0,10	7,63	96,1
Cayumapu 3	<0,10	7,82	100
Cayumapu 4	<0,10	8,69	130
Cayumapu 5	<0,10	8,11	118
Chorocamayo	0,13	6,51	107
Tambillo 1	<0,10	5,85	102
Tambillo 2	<0,10	3,04	108
San Ramón 2	<0,10	6,28	100
San Ramón 3	<0,10	7,81	80,7
Punucapa 3	<0,10	4,92	106
Cabo Blanco	<0,10	7,80	104
Río Valdivia (FS)	<0,10	18,8	164
Río Calle-Calle (FS)	<0,10	7,25	99,1

Fuente: Saldivia 2005.

Tabla N° 4: Concentración de metales pesados (mg/kg peso seco) detectados en mayor concentración en muestras de sedimento, recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 2^{do} y 3^{er} muestreo. Correspondiente a Noviembre y Diciembre 2004.

Estación	Cobre	Cromo	Hierro (x10 ⁻⁴)	Manganeso (x10 ⁻³)	Mercurio	Níquel
2^{do} Muestreo						
Fuerte San Luis 1	43,2	12,0	4,13	1,00	0,12	16,5
Cayumapu 1	41,0	14,4	4,93	0,98	0,27	11,2
Frente San Ramón	41,0	16,2	4,93	1,14	0,16	11,7
San Ramón 1	46,9	18,4	3,87	0,46	0,05	20,1
Punucapa 1	41,0	14,9	3,78	0,41	0,07	18,7
Punucapa 2	46,0	17,9	4,56	0,69	0,07	21,1
Río Calle-Calle 1 (FS)	39,0	12,9	2,81	0,31	0,07	13,8
3^{er} Muestreo						
Fuerte San Luis 2	74,1	13,4	4,71	1,58	0,09	24,0
Sitio Histórico	71,0	12,1	4,65	1,23	0,09	23,9
Nanihue 1	51,6	10,0	7,97	2,04	0,08	14,4
Nanihue 2	55,8	11,0	4,81	1,25	0,09	15,1
San Antonio	56,7	10,7	3,72	0,90	0,08	18,2
Cudico 1	51,8	7,80	3,63	0,68	0,08	17,5
Cudico 2	54,2	11,5	3,62	0,50	0,08	17,4
Santa María 1	72,4	11,5	4,54	2,17	0,07	18,9
Santa María 2	64,3	11,0	3,86	1,86	0,14	22,2
Santa María 3	54,3	13,4	3,33	0,74	0,10	30,3
Pichoy 1	64,2	12,3	4,50	2,45	0,08	19,3
Pichoy 2	53,6	11,5	4,82	3,88	0,79	20,1
Pichoy 3	56,9	10,7	4,23	1,68	0,10	20,2
Cayumapu 2	63,5	13,0	4,27	1,53	0,09	18,6
Cayumapu 3	65,9	12,6	4,44	1,73	0,08	19,4
Cayumapu 4	65,1	11,1	3,88	1,71	0,10	18,3
Cayumapu 5	58,7	10,3	2,54	0,24	0,10	17,0
Chorocamayo	62,3	8,80	3,25	0,35	0,08	16,4
Tambillo 1	68,9	15,4	4,46	1,10	0,08	21,5
Tambillo 2	53,8	14,3	4,00	0,60	0,10	23,2
San Ramón 2	63,5	13,1	4,29	0,73	0,08	20,6
San Ramón 3	50,8	11,2	2,45	0,27	0,08	17,9
Punucapa 3	68,5	15,0	4,11	0,54	0,07	19,7
Cabo Blanco	67,6	16,2	4,31	0,69	0,08	21,8
Río Valdivia (FS)	58,3	9,90	2,72	0,27	0,08	13,5
Río Calle-Calle (FS)	47,9	8,10	3,15	0,40	0,04	13,2

Fuente: Saldivia 2005.

Tabla N° 5: Concentración (mg/kg) de metales traza en sedimento durante la estación de Primavera, estudio de Contreras 2006.

(<) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo.

METALES							
Punto de muestreo	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kgx10⁻⁴	Mn mg/kgx10⁻²	Al mg/kgx10⁻⁴
1	30,9	49,1	0,09	46,5	8,19	18,1	4,66
2	26,6	42,9	0,08	42,7	13,3	16,1	5,16
3	27,0	44,7	0,08	45,0	8,96	16,8	3,42
4	27,7	38,4	<0,05	34,7	6,54	7,03	3,53
5	27,8	44,9	0,09	44,1	5,18	13,8	3,78
6	26,4	41,1	0,07	38,8	7,96	9,25	4,46
7	27,5	45,3	<0,05	41,4	9,47	9,82	4,24
8	20,9	30,0	<0,05	20,7	4,63	5,96	2,16
Control	13,4	21,7	0,16	56,1	5,35	1,66	2,55

Fuente: Contreras 2006.

Tabla N° 6: Concentración (mg/kg) de metales traza en sedimento durante la estación de Verano, estudio de Contreras 2006.

(<) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo.

METALES							
Punto de muestreo	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kgx10⁻⁴	Mn mg/kgx10⁻²	Al mg/kgx10⁻⁴
1	25,0	36,9	0,07	37,2	7,62	13,6	4,39
2	19,0	36,6	<0,05	47,5	8,73	2,62	4,96
3	21,7	24,3	<0,05	27,0	5,13	7,28	2,64
4	26,1	36,0	0,06	35,6	6,28	10,3	3,25
5	26,4	38,1	0,08	41,9	7,86	14,9	3,57
6	25,0	36,6	<0,05	37,5	7,05	8,49	2,95
7	23,1	34,2	0,05	37,9	7,77	6,86	2,77
8	23,9	31,6	<0,05	34,0	6,53	6,31	2,42
Control	12,3	14,5	0,08	45,3	4,44	2,77	2,05

Fuente: Contreras 2006.

Tabla N° 7: Concentración (mg/kg) de metales traza en Sedimento durante la estación de Otoño 2006, primer muestreo.

METALES								
Punto de Muestreo	Cd (mg/kg) $\times 10^2$	Pb (mg/kg)	Fe (mg/kg) $\times 10^{-3}$	Mn (mg/kg) $\times 10^{-2}$	As (mg/kg)	Hg (mg/kg) $\times 10^2$	Cu (mg/kg)	Al (mg/kg) $\times 10^{-3}$
El Belloto	9,36	41,2	35,7	6,04	1,34	N.E	43,1	N.E
Pte.Nanihue	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Nanihue 1	10,1	20,1	47,0	14,7	3,65	N.E	21,5	N.E
Nanihue 2	9,79	20,1	29,2	5,41	6,18	N.E	27,3	N.E
Nanihue 3	7,07	17,3	42,0	37,2	3,52	N.E	20,7	N.E
Nanihue 4	5,32	23,5	40,3	8,61	1,66	N.E	30,3	N.E
Nanihue 5	2,77	29,5	36,4	9,84	1,98	N.E	29,1	N.E
Nanihue 6	6,17	34,1	49,4	10,1	2,90	N.E	33,9	N.E
Pte. Cudico	10,2	39,3	26,2	16,5	2,16	N.E	32,0	N.E
Cudico 1	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Cudico 2	8,20	24,3	31,6	8,86	3,01	N.E	27,2	N.E
Cudico 3	8,70	36,1	30,3	5,77	4,73	N.E	29,9	N.E
Nan. y Cud. 1	10,7	33,0	45,8	14,0	3,29	N.E	40,2	N.E
Nan. y Cud. 2	10,9	31,5	46,1	12,5	2,93	N.E	36,9	N.E
Fuerte San Luis	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Salida Bañados	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
San Martín	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Sta. María	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Bajo Isla Rialejo	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 8: Concentración (mg/kg) de metales traza en Sedimento durante la estación de Primavera 2006, Segundo muestreo.

METALES								
Punto de Muestreo	Cd (mg/kg) $\times 10^2$	Pb (mg/kg)	Fe (mg/kg) $\times 10^{-3}$	Mn (mg/kg) $\times 10^{-2}$	As (mg/kg)	Hg (mg/kg) $\times 10^2$	Cu (mg/kg)	Al (mg/kg) $\times 10^{-3}$
El Belloto	18,5	8,19	46,2	40,3	2,60	6,6	25,1	53,3
Pte.Nanahue	12,4	7,98	33,4	10,2	2,76	2,4	28,4	38,1
Nanahue 1	12,8	4,30	33,7	6,41	2,83	6,1	27,2	39,0
Nanahue 2	10,6	4,61	37,4	8,79	3,62	0,7	21,1	41,0
Nanahue 3	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Nanahue 4	9,50	5,25	36,4	9,40	3,43	5,5	24,2	32,6
Nanahue 5	11,4	5,48	49,0	18,9	2,36	2,7	37,6	42,8
Nanahue 6	10,9	5,59	33,0	3,59	2,71	0,9	33,9	47,4
Pte. Cudico	17,5	8,36	40,3	35,3	4,34	4,4	30,0	43,2
Cudico 1	13,6	4,87	40,1	16,0	4,36	1,8	26,1	38,0
Cudico 2	11,8	7,52	46,3	18,3	4,02	6,0	32,5	44,7
Cudico 3	13,2	5,43	40,4	12,2	4,73	3,7	27,1	43,8
Nan. y Cud. 1	8,88	7,02	51,0	20,5	2,74	0,5	40,2	46,7
Nan. y Cud. 2	10,4	5,77	41,7	14,6	6,10	9,0	36,9	37,0
Fuerte San Luis	9,08	6,14	35,8	7,82	4,08	3,3	35,4	44,3
Salida Bañados	11,5	6,70	41,5	10,3	7,17	2,7	39,8	53,8
San Martín	11,1	7,58	35,9	9,59	3,72	6,5	36,7	39,9
Sta. María	15,5	8,34	39,0	12,7	5,25	6,0	36,9	42,0
Bajo Isla Rialejo	7,34	6,90	32,1	8,98	3,85	5,4	33,4	39,9

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 9: Concentración (mg/kg) de metales traza en Sedimento durante la estación de Otoño 2007, tercer muestreo.

METALES								
Punto de Muestreo	Cd (mg/kg) $\times 10^2$	Pb (mg/kg)	Fe (mg/kg) $\times 10^{-3}$	Mn (mg/kg) $\times 10^{-2}$	As (mg/kg)	Hg (mg/kg) $\times 10^2$	Cu (mg/kg)	Al (mg/kg) $\times 10^{-3}$
El Belloto	3,88	7,22	N.E	13,7	3,05	5,8	N.E	35,7
Pte.Nanihue	6,05	6,57	N.E	16,8	4,09	4,9	N.E	39,3
Nanihue 1	7,86	2,94	N.E	7,63	2,33	9,5	N.E	21,6
Nanihue 2	12,2	5,56	N.E	8,32	2,97	6,3	N.E	44,9
Nanihue 3	6,76	3,65	N.E	11,7	3,30	6,0	N.E	25,6
Nanihue 4	6,37	4,99	N.E	9,65	2,49	6,7	N.E	31,4
Nanihue 5	8,39	4,03	N.E	7,36	3,34	8,8	N.E	28,0
Nanihue 6	8,44	5,89	N.E	15,4	3,84	2,7	N.E	37,1
Pte. Cudico	8,77	7,22	N.E	54,0	5,09	8,6	N.E	33,0
Cudico 1	7,57	4,34	N.E	14,2	4,66	6,9	N.E	28,0
Cudico 2	4,14	4,30	N.E	12,7	6,68	3,2	N.E	28,0
Cudico 3	5,17	6,23	N.E	15,0	5,83	8,0	N.E	35,0
Nan. y Cud. 1	8,18	6,00	N.E	10,6	4,87	6,6	N.E	37,0
Nan. y Cud. 2	4,64	6,63	N.E	12,1	5,47	8,6	N.E	39,1
Fuerte San Luis	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Salida Bañados	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
San Martín	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Sta. María	4,02	6,54	N.E	10,7	4,98	8,2	N.E	35,6
Bajo Isla Rialejo	N.E	5,15	N.E	12,2	3,04	4,5	N.E	26,0

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 10: Concentración (mg/L) de metales trazas en Aguas Filtradas durante la estación Otoño 2006, primer muestreo.

METALES							
Punto de Muestreo	Cd (mg/L)	Fe (mg/L) x10³	Mn (mg/L) x10⁴	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cu (mg/L) x10³	Al (mg/kg)
El Belloto	*	47,2	13,5	*	*	7,60	N.E
Pte.Nanihue	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Nanihue 1	*	81,4	83,5	*	*	13,1	N.E
Nanihue 2	*	30,2	9,51	*	*	6,25	N.E
Nanihue 3	*	23,9	19,3	*	*	6,21	N.E
Nanihue 4	*	18,3	69,0	*	*	8,20	N.E
Nanihue 5	*	59,7	6,10	*	*	10,5	N.E
Nanihue 6	*	73,1	34,5	*	*	6,30	N.E
Pte. Cudico	*	9,15	82,5	*	*	6,90	N.E
Cudico 1	*	*	8,50	*	*	7,80	N.E
Cudico 2	*	22,0	9,50	*	*	8,25	N.E
Cudico 3	*	*	6,10	*	*	12,7	N.E
Nan. y Cud. 1	*	*	24,5	*	*	8,40	N.E
Nan. y Cud. 2	*	*	33,6	*	*	12,1	N.E
Fuerte San Luis	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Salida Bañados	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
San Martín	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Sta. María	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Bajo Isla Rialejo	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E

(*) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo, menor que 0,001 mg/L.

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 11: Concentración (mg/L) de metales traza en Aguas Filtradas durante la estación Primavera 2006, segundo muestreo.

METALES							
Punto de Muestreo	Cd (mg/L)	Fe (mg/L) x10²	Mn (mg/L) x10³	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cu (mg/L) x10³	Al (mg/kg)
El Belloto	*	54,1	22,0	*	*	19,5	N.E
Pte.Nanihue	*	98,4	6,60	*	*	20,7	N.E
Nanihue 1	*	79,6	13,0	*	*	41,8	N.E
Nanihue 2	*	42,7	12,0	*	*	39,8	N.E
Nanihue 3	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Nanihue 4	*	18,3	7,70	*	*	30,1	N.E
Nanihue 5	*	*	8,80	*	*	46,5	N.E
Nanihue 6	*	1,8	66,0	*	*	2,80	N.E
Pte. Cudico	*	46,7	13,0	*	*	16,6	N.E
Cudico 1	*	42,1	18,0	*	*	28,2	N.E
Cudico 2	*	14,3	17,0	*	*	43,7	N.E
Cudico 3	*	*	8,90	*	*	43,7	N.E
Nan. y Cud. 1	*	2,03	50,0	*	*	21,7	N.E
Nan. y Cud. 2	*	*	43,0	*	*	39,1	N.E
Fuerte San Luis	*	*	1,70	*	*	N.E	N.E
Salida Bañados	*	*	2,30	*	*	N.E	N.E
San Martín	*	3,1	1,30	*	*	50,5	N.E
Sta. María	*	1,49	1,30	*	*	17,8	N.E
Bajo Isla Rialejo	*	*	29,0	*	*	31,9	N.E

(*) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo, menor que 0,001 mg/L.

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 12: Concentración (mg/L) de metales traza en Aguas Filtradas durante la estación Otoño 2007, tercer muestreo.

METALES							
Punto de Muestreo	Cd (mg/L)	Fe (mg/L) x10³	Mn (mg/L) x10³	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cu (mg/L) x10³	Al (mg/kg)
El Belloto	*	13,4	28,0	*	*	7,65	N.E
Pte.Nanihue	*	36,8	27,0	*	*	12,1	N.E
Nanihue 1	*	28,6	1,00	*	*	16,5	N.E
Nanihue 2	*	24,4	2,60	*	*	11,7	N.E
Nanihue 3	*	9,35	3,60	*	*	15,2	N.E
Nanihue 4	*	35,4	2,50	*	*	11,4	N.E
Nanihue 5	*	*	1,50	*	*	11,8	N.E
Nanihue 6	*	*	2,40	*	*	10,8	N.E
Pte. Cudico	*	43,6	56,0	*	*	8,05	N.E
Cudico 1	*	*	1,90	*	*	10,4	N.E
Cudico 2	*	14,6	3,30	*	*	9,35	N.E
Cudico 3	*	*	1,40	*	*	13,7	N.E
Nan. y Cud. 1	*	*	*	*	*	7,10	N.E
Nan. y Cud. 2	*	42,2	5,60	*	*	8,15	N.E
Fuerte San Luis	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Salida Bañados	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
San Martín	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Sta. María	*	*	*	*	*	6,55	N.E
Bajo Isla Rialejo	*	*	1,10	*	*	10,9	N.E

(*) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo, menor que 0,001 mg/L.

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 13: Concentración (mg/L) de metales traza en Aguas No Filtradas durante la estación de Otoño 2006, primer muestreo.

METALES							
Punto de Muestreo	Cd (mg/L)	Fe (mg/L) x10³	Mn (mg/L) x10³	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cu (mg/L) x10³	Al (mg/kg)
El Belloto	*	N.E	5,90	*	*	2,20	N.E
Pte.Nanihue	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Nanihue 1	*	N.E	16,9	*	*	3,50	N.E
Nanihue 2	*	N.E	17,2	*	*	3,90	N.E
Nanihue 3	*	N.E	14,9	*	*	2,90	N.E
Nanihue 4	*	N.E	16,8	*	*	2,60	N.E
Nanihue 5	*	N.E	27,0	*	*	2,60	N.E
Nanihue 6	*	N.E	25,8	*	*	2,15	N.E
Pte. Cudico	*	N.E	18,9	*	*	2,10	N.E
Cudico 1	*	N.E	23,7	*	*	3,85	N.E
Cudico 2	*	N.E	25,3	*	*	2,85	N.E
Cudico 3	*	N.E	20,5	*	*	1,35	N.E
Nan. y Cud. 1	*	N.E	17,4	*	*	2,35	N.E
Nan. y Cud. 2	*	N.E	11,4	*	*	3,10	N.E
Fuerte San Luis	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Salida Bañados	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
San Martín	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Sta. María	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Bajo Isla Rialejo	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E

(*) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo, menor que 0,001 mg/L.

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 14: Concentración (mg/L) de metales traça en Aguas No Filtradas durante la estación de Primavera 2006, segundo muestreo.

METALES							
Punto de Muestreo	Cd (mg/L)	Fe (mg/L) x10³	Mn (mg/L) x10³	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cu (mg/L) x10³	Al (mg/kg)
El Belloto	*	15,8	28,9	*	*	10,3	N.E
Pte.Nanìhue	*	11,3	4,73	*	*	8,55	N.E
Nanìhue 1	*	14,1	3,58	*	*	3,50	N.E
Nanìhue 2	*	19,0	4,94	*	*	8,75	N.E
Nanìhue 3	*	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Nanìhue 4	*	1,18	3,51	*	*	9,15	N.E
Nanìhue 5	*	10,7	4,64	*	*	6,90	N.E
Nanìhue 6	*	6,29	58,2	*	*	5,45	N.E
Pte. Cudico	*	10,9	15,0	*	*	8,40	N.E
Cudico 1	*	12,4	8,00	*	*	5,60	N.E
Cudico 2	*	20,1	7,93	*	*	7,10	N.E
Cudico 3	*	6,09	5,00	*	*	21,1	N.E
Nan. y Cud. 1	*	4,30	44,7	*	*	32,4	N.E
Nan. y Cud. 2	*	3,29	42,3	*	*	15,0	N.E
Fuerte San Luis	*	*	3,60	*	*	4,50	N.E
Salida Bañados	*	1,30	4,20	*	*	12,3	N.E
San Martín	*	0,70	1,08	*	*	7,10	N.E
Sta. María	*	0,54	14,5	*	*	4,20	N.E
Bajo Isla Rialejo	*	4,23	1,26	*	*	5,90	N.E

(*) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo, menor que 0,001 mg/L.

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 15: Concentración (mg/L) de metales traça en Aguas No Filtradas durante la estación de Otoño 2007, tercer muestreo.

METALES							
Punto de Muestreo	Cd (mg/L) x 10⁴	Fe (mg/L) x10³	Mn (mg/L) x10³	As (mg/L)	Hg (mg/L)	Cu (mg/L) x10³	Al (mg/kg)
El Belloto	*	22,1	43,0	*	*	3,55	N.E
Pte.Nanìhue	1,00	22,9	80,1	*	*	9,10	N.E
Nanìhue 1	7,50	19,0	53,9	*	*	6,45	N.E
Nanìhue 2	90,0	32,8	56,8	*	*	7,30	N.E
Nanìhue 3	53,5	13,2	59,9	*	*	6,77	N.E
Nanìhue 4	3,50	16,8	59,3	*	*	6,20	N.E
Nanìhue 5	31,5	3,50	46,3	*	*	3,56	N.E
Nanìhue 6	2,00	3,00	44,4	*	*	9,40	N.E
Pte. Cudico	1,00	43,3	52,1	*	*	3,55	N.E
Cudico 1	1,50	26,9	69,9	*	*	6,10	N.E
Cudico 2	2,00	19,2	75,5	*	*	4,40	N.E
Cudico 3	1,50	6,10	42,5	*	*	9,40	N.E
Nan. y Cud. 1	2,00	2,30	24,9	*	*	3,45	N.E
Nan. y Cud. 2	2,00	6,00	28,8	*	*	3,50	N.E
Fuerte San Luis	N.E	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Salida Bañados	N.E	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
San Martín	N.E	N.E	N.E	*	*	N.E	N.E
Sta. María	6,00	*	11,8	*	*	3,20	N.E
Bajo Isla Rialejo	1,50	*	14,2	*	*	2,40	N.E

(*) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo, menor que 0,001 mg/L.

(N.E) Muestras que no existen: No se tomaron las muestras o se perdieron en el incendio.

Fuente: Alvarado 2009.

Tabla N° 16: Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales (D.S N° 90 de 2000).

Contaminantes	Unidad	Expresión	Límite Máximo Permitido
Aluminio	mg/L	Al	5
Arsénico	mg/L	As	0,5
Cadmio	mg/L	Cd	0,01
Cobre total	mg/L	Cu	1
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr	0,05
Hierro disuelto	mg/L	Fe	5
Manganeso	mg/L	Mn	0,3
Mercurio	mg/L	Hg	0,001
Molibdeno	mg/L	Mo	1
Níquel	mg/L	Ni	0,2
Plomo	mg/L	Pb	0,05
Zinc	mg/L	Zn	3

Tabla N° 17: Límites máximos de elementos esenciales permitidos en el agua potable (NCh409/1.Of2005).

Elemento	Expresado como elementos totales	Límite Máximo mg/L
Cobre	Cu	2,0
Cromo total	Cr	0,05
Fluoruro	F ⁻	1,5
Hierro	Fe	0,3
Manganeso	Mn	0,1
Magnesio	Mg	125
Selenio	Se	0,01
Zinc	Zn	3,0

Tabla N° 18: Límites máximos para elementos o sustancias no esenciales permitidos en el agua potable (NCh409/1.Of2005).

Elemento o Sustancia	Expresado como elementos o sustancias totales	Límite Máximo mg/L
Arsénico	As	0,01
Cadmio	Cd	0,01
Cianuro	CN ⁻	0,05
Mercurio	Hg	0,001
Nitrato	NO ₃ ⁻	50
Nitrito	NO ₂ ⁻	3
Plomo	Pb	0,05

Tabla N° 19: Límites máximos permitidos para aguas de regadío (NCh 1.333).

Indicador	Unidad	Expresión	Requisito
Arsénico	mg/L	As	0,10
Cadmio	mg/L	Cd	0,01
Cobre	mg/L	Cu	0,20
Cromo	mg/L	Cr	0,10
Hierro	mg/L	Fe	5,00
Manganeso	mg/L	Mn	0,20
Mercurio	mg/L	Hg	0,001
Plomo	mg/L	Pb	5,00
Zinc	mg/L	Zn	2,00

Tabla N° 20: Concentraciones de metales pesados en aguas Filtradas y No Filtradas para el punto Puente Raluya. (Uribe, 2007).

Metal	Concentración (mg/L) Aguas Filtradas	Concentración (mg/L) Aguas No Filtradas
Plomo	< 0,0007	< 0,0007
Zinc	0,0018	0,0055
Arsénico	< 0,0002	< 0,0002
Mercurio	< 0,0005	< 0,0005
Cromo	< 0,002	< 0,002
Cobre	0,0024	0,011
Manganeso	0,0039	0,016
Hierro	0,095	0,249

ANEXO 6

Fotografías de los instrumentos utilizados

Figura N° 1: Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Thermo, modelo S-Series y un generador de hidruros, Thermo, modelo VP-100.



Figura N° 2: Horno digestor de microondas Milestone, modelo Start-D, utilizado para realizar la digestión ácida de cada una de las muestras.



Figura N° 3: Estufa de secado Memmert, modelo UE 600 a 60° C.



Figura 4: Placa térmica, utilizada para evaporar a sequedad las muestras de agua y para la digestión en placa de los metales en sedimento.



Figura N°5: Draga Emery utilizada para extraer el sedimento del fondo del río.

