



# Universidad Austral de Chile

Facultad de Ciencias  
Escuela de Química y Farmacia

PROFESOR PATROCINANTE: Dr. Eduardo Quiroz R.  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
FACULTAD DE CIENCIAS

**“DETERMINACIÓN DE METALES 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 de Grado presentada como  
parte de los requisitos para optar  
al Título de Químico Farmacéutico.

**YENNY CAROLA CONTRERAS SANDOVAL**

VALDIVIA-CHILE

2006

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Laboratorio de Elementos Traza y Nutrientes del Instituto de Química de la Universidad Austral de Chile, por el financiamiento otorgado a este proyecto.

Al Doctor Eduardo Quiroz, por la confianza entregada, su buena disposición y apoyo incondicional durante todo este tiempo.

Al Profesor Bernardo Jara, por estar siempre dispuesto a escuchar, por su gran apoyo y paciencia además de su buena disposición.

Al Señor Manuel Aguilar perteneciente al Instituto de Microbiología, y a la Señorita Alejandra Castillo del Instituto de Física de la Universidad Austral de Chile por su disposición y ayuda en parte del tratamiento de mis muestras.

A mis padres por estar siempre conmigo a pesar de que unos cuantos kilómetros nos separan, y a mis hermanos Carlos e Ingrid por acompañarme durante todos estos años.

A mis amigas: Kathy, Fabiola, Karina, Ximena, Marvin y Norma. A mis compañeras de Tesis: Yesenia, Pamelita, Valeska, Verónica y Marcelita, y a Francisco Pino por su compañía y ayuda durante gran parte de mi etapa Universitaria.

A Dios por haber sido muy generoso conmigo, al haberme permitido tener unos Padres tan preciosos y unos hermanos que no cambiaría por nada...

## INDICE

RESUMEN .....	1
SUMMARY .....	2
INTRODUCCIÓN .....	3-18
MATERIALES Y MÉTODOS.....	19-21
RESULTADOS .....	22-25
DISCUSIÓN .....	26-31
CONCLUSIONES .....	32-35
LITERATURA CITADA .....	36-46
Anexo 1:Ubicación geográfica de los distintos lugares muestreados.....	47-51
Anexo 2: Metodología de tratamiento de las muestras .....	52-59
Anexo 3: Resultados (tablas y gráficos) .....	60-83
Anexo 4:Tabla de resultados de diferentes estudios bibliográficos.....	84-85

## RESUMEN

El Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter concentra una proporción de las actividades industriales de la ciudad. Esto sugiere que ha sido afectado por diferentes sustancias contaminantes. Muestras de *Scirpus californicus* y sedimento fueron tomadas de 9 lugares del sector río Cruces, con el objetivo de evaluar la contaminación por metales pesados.

Los metales estudiados son Ni, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn y Al. Espectrometría de Absorción Atómica en su modalidad llama fue utilizada para cuantificar los iones metálicos.

Los resultados muestran que las mayores concentraciones fueron obtenidas en la raíz de *Scirpus californicus* con promedios en peso seco de  $7,50 \times 10^4$  mg/kg para el Fe; 27,4 mg/kg para el Ni; 19,2 mg/kg para el Cr; 1,10 mg/kg para el Cd; 154 mg/kg para el Cu;  $5,97 \times 10^3$  mg/kg para el Mn y  $8,82 \times 10^3$  mg/kg.

Los mayores niveles de concentración en las muestras de sedimento fueron para el Fe, Mn, Al y Cu, con promedios de  $1,33 \times 10^5$  mg/kg para el Fe;  $1,81 \times 10^3$  mg/kg para el Mn;  $5,16 \times 10^4$  mg/kg para el Al y para el Cu 56,1 mg/kg peso seco.

Se concluye que hay contaminación antropogénica en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter por los metales analizados en este estudio.

## SUMMARY

The "Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter" is a zone that concentrates a proportion of the industrial activities of the city. This suggests that it has been affected by different contaminant substances. The *Scirpus californicus* and sediment samples were collected at nine places, with the purpose of assessing the contamination by heavy metals in the Cruces river.

The studied metals are Ni, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn and Al. Flame Atomic Absorption Spectrometry was used to quantify the metal ions.

Results show that the highest concentration were obtained in the root of the plant with averages dry weight concentrations of Fe =  $7,50 \times 10^4$  mg/kg; Ni = 27,4 mg/kg; Cr = 19,2 mg/kg; Cd = 1,10 mg/kg; Cu = 154 mg/kg; Mn =  $5,97 \times 10^3$  mg/kg and Al =  $8,82 \times 10^3$  mg/kg.

The highest concentration in sediment samples were obtained for the heavy metals Fe, Al, Mn y Cu with averages dry weight concentrations of Fe =  $1,33 \times 10^5$  mg/kg; Mn =  $1,81 \times 10^3$  mg/kg ; Al =  $5,16 \times 10^4$  mg/kg and Cu = 56,1 mg/Kg .

It is concluded that there is an anthropogenic contamination in the Sanctuary by heavy metals.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación en los ríos se produce por presencia de compuestos o elementos que normalmente no se encontrarían sin la acción del hombre, o por un aumento en la concentración normal de las sustancias ya existentes. Uno de los contaminantes potencialmente más tóxicos son los metales pesados, el aporte de estos al ciclo hidrológico procede de dos fuentes, una de origen **litogénico** o geoquímica a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, etc., son arrastradas al agua y otra de origen **antropogénico** o debida a la actividad humana. De las diferentes sustancias existentes, más de un millón han sido introducidas en las aguas naturales a través de vertidos antropogénicos (Förstner *et al.*, 1993).

El estudio de los metales pesados radica su importancia en las características que estos presentan, tales como: su alta persistencia, rápida acumulación por los organismos vivos, efectos difícilmente detectables a corto plazo, y su elevada toxicidad, entre otras. Por lo general, la toxicidad de los metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, del estado de oxidación en que se encuentre el metal, de su capacidad de enlace con otros compuestos o de su interacción con los ácidos nucleicos, proteínas y enzimas, que responden a funciones celulares, produciendo alteraciones en los tejidos y órganos de los seres vivos. Por otra parte, estos son utilizados como indicadores de contaminación ambiental, ya que, su presencia en algas, moluscos o peces, es usada para establecer el grado de contaminación del ambiente acuático (Díaz, 1993).

Los metales pesados son referidos como “metales trazas”, por presentarse a bajas concentraciones (1 ppm ó menos). Generalmente muchos de los metales que se

encuentran en cantidades traza, son esenciales para la vida de algunos organismos, dentro de estos se incluyen: aluminio, cromo, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, selenio, vanadio y zinc (Harrison & Hoare, 1980).

La contaminación de las aguas se inicia en la Revolución Industrial, aproximadamente hace unos 200 años, debido al incremento rápido de la población mundial (Dekov *et al.*, 1998), la que condujo a una urbanización muy localizada creando problemas tanto en la calidad como en la cantidad del agua (Förstner *et al.*, 1990; Vink *et al.*, 1999). A partir de esto, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo de incremento en la cantidad de desechos industriales ni al crecimiento demográfico, lo cual ha provocado a menudo la transformación de las aguas de ríos, lagos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente aniquilado (Förstner & Wittmann, 1981; Rovira, 1993).

Lo que diferencia a los metales pesados de la mayoría de los contaminantes orgánicos es que por lo general, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales, debido a que no son biodegradables (Förstner & Wittmann, 1981; Murray, 1996).

En la Actualidad, los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua debido a su toxicidad y especialmente al comportamiento bioacumulativo que estos poseen (Purves, 1985; Moalla *et al.*, 1998).

El **Cobre (Cu)** corresponde a un elemento esencial eficientemente regulado a bajas concentraciones, pero rápidamente tóxico para organismos acuáticos cuando aumenta su concentración en el ambiente (Hem, 1989; Navarro *et al.*, 1998).

Según Quer-Brossa (1983) y Adriano (1986) algunos de los usos industriales que posee el cobre son: fabricación de cables, hilos conductores, bobinas de motores, interruptores, calderas, alambiques, baterías de cocina, soldadores, fabricación de tejados, para colorear el vidrio (el óxido cuproso de color rojo y el cúprico de color verde) y la lana (el sulfato). También se utiliza en la agricultura como insecticida, conservante de granos, suplemento alimentario para las aves de corral (Haguenoer & Furon, 1981; Adriano, 1986) y como preservante de maderas (Eisler, 2000). Actualmente se aprovecha principalmente como conductor de electricidad y en la manufactura de diferentes aleaciones “bronce y latón” (Adriano, 1986).

Se ha demostrado que el cobre tiene efectos adversos en la reproducción, la bioquímica, la fisiología y el comportamiento de diferentes organismos acuáticos. Uno a dos ug/L de este metal tienen efectos perjudiciales en organismos acuáticos, sin embargo, en la interpretación y aplicación de esta información se deben considerar grandes variaciones debidas a la sensibilidad y biodisponibilidad de las especies (IPCS, 1998).

En las plantas, el cobre forma parte de varias enzimas que intervienen en el metabolismo de los hidratos de carbono, del nitrógeno y de la pared celular. Los síntomas visibles de toxicidad metálica son las hojas cloróticas pequeñas y la caída temprana de las hojas. También se produce un retraso del crecimiento y la iniciación de las raíces. A nivel celular, el cobre inhibe un gran número de enzimas e interfiere con



varios aspectos de la bioquímica vegetal (por ejemplo la fotosíntesis, la síntesis de pigmentos y la integridad de la membrana) y la fisiología (en particular interfiere con los ácidos grasos y el metabolismo de las proteínas e inhibe la respiración y los procesos de fijación de nitrógeno) (IPCS, 1998).

En el ser humano, la toxicidad bioquímica del cobre, cuando supera el control homeostático, se debe a sus efectos en la estructura y la función de biomoléculas como el ADN, las membranas y las proteínas, directamente o mediante mecanismos con intervención de radicales de oxígeno.

El cobre y sus compuestos no son carcinogénicos, mutagénicos ni teratogénicos pero en concentraciones elevadas, algunos estudios sugieren que es un potencial carcinogénico en roedores; mutagénico en roedores, ovejas y saltamontes; y teratogénico en pescado y animales pequeños de laboratorio (Eisler, 2000).

El **Cromo (Cr)** a nivel de trazas es otro elemento esencial. La evidencia de que el cromo es un elemento esencial en nutrición de mamíferos ha sido mayor en estudios con animales que con seres humanos. Experimentos con ratas durante los años sesenta demostraron que una deficiencia severa de cromo conducía a una hiperglicemia, colesterol elevado, placas aórticas y opacidades corneales (INTA, 1988).

En condiciones naturales se presenta casi siempre en forma trivalente y prácticamente todo el hexavalente que existe es generado por las actividades humanas (Doménech, 1995).

De las dos formas en que se encuentra el Cromo en la naturaleza, la trivalente es relativamente menos tóxica, mientras que la hexavalente supera este grado de toxicidad (Adriano, 1986).

En general la toxicidad de  $\text{Cr}^{3+}$  en mamíferos es menor debido a que tiene una pobre permeabilidad de las membranas y no es corrosivo. Por lo tanto, hay poca tendencia de que el  $\text{Cr}^{3+}$  se biomagnifique a través de la cadena alimenticia. El  $\text{Cr}^{6+}$  es más tóxico que el  $\text{Cr}^{3+}$  debido a que tienen una potente acción oxidante y es capaz de atravesar fácilmente las membranas biológicas. Es difícil distinguir entre los efectos del  $\text{Cr}^{6+}$  y los causado por  $\text{Cr}^{3+}$ , pues el  $\text{Cr}^{6+}$  es rápidamente reducido a  $\text{Cr}^{3+}$ , al atravesar las membranas biológicas y también en el medio gástrico (Eisler, 2000).

El cromo de origen antropogénico proviene principalmente de la utilización en la elaboración de pigmentos, baterías de alta temperatura, fungicidas, curtido de pieles, tratamiento de superficies, industrias papeleras (pulpa, cartón, etc.), química orgánica e inorgánica y factorías de textiles (Adriano, 1986; Doménech, 1995; Facetti *et al.*, 1998), también se utiliza en las industrias productoras de cemento.

En humanos, el cromo se absorbe por vía digestiva, respiratoria y cutánea, y al acumularse en los tejidos, causa dermatosis y úlceras en la piel. En altos niveles este metal es teratogénico, mutagénico y carcinogénico (Eisler, 2000).

Las propiedades cancerígenas del cromo, están asociadas con el  $\text{Cr}^{6+}$  el estado de oxidación superior del cromo; la principal preocupación en lo que respecta al cromo, esta relacionada con la contaminación de cromato procedente de vertidos y residuos de baños cromados y con vertidos originados en torres de refrigeración donde el  $\text{Cr}^{6+}$  se emplea para inhibir la corrosión (Spiro, 2004).

Tanto  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  pueden existir en el medio acuático con poca materia orgánica, sin embargo, en condiciones oxigenados, el  $\text{Cr}^{6+}$  es la forma predominante. Las plantas

acuáticas acumulan cromo producto de su absorción en el agua y la inhibición de la fotosíntesis parece ser un síntoma de la toxicidad de este metal (Eisler, 2000).

El **Níquel (Ni)** es un micronutriente esencial, suele estar presente en su mayor parte en forma soluble y sólo una baja proporción forma complejos no muy estables. Este elemento químico es muy móvil en el medio acuoso y numerosas sales de este metal son solubles en el agua (Doménech, 1995; Marín, 1996).

El níquel que alcanza el medio ambiente lo hace siguiendo principalmente dos caminos: 1.- meteorización de minerales y rocas, 2.- y como resultado de las actividades antropogénicas. Las actividades humanas que más contribuyen a su incorporación al medio ambiente son la minería, la fabricación de las aleaciones y la industria del enchapado. Aparece también en aguas residuales de industrias relacionadas con tintes, bebidas no alcohólicas y helados, también contiene níquel la escorrentía superficial de aguas urbanas (Elsokkary & Müller, 1990; Marín, 1996).

Sus principales usos industriales se dan en la producción de aceros inoxidables, aleaciones, enchapados (niquelados) de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas (automóviles, utensilios de cocina, etc.), baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos (esmaltes cerámicos), material electrónico, y otros. Es catalizador en numerosos procesos químicos (hidrogenación de grasas y aceites, intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, etc.) (Quer-Brossa, 1983).

La toxicidad de níquel en plantas se manifiesta en una reducción del crecimiento de sus raíces e inhibición de la fotosíntesis (Marschner, 1995).

Los efectos tóxicos de níquel para humanos y animales de laboratorio, producen daño en diversos sistemas como el respiratorio, cardiovascular, gastrointestinal, hematológico, musculoesquelético, hepático, renal, dérmico, ocular, inmunológico, neurológico y sistema reproductivo. La toxicidad de níquel en mamíferos está gobernada por la forma química de níquel, dosis y ruta de exposición.

Algunas formas de níquel son carcinogénicas para humanos y animales, pero solo cuando la exposición es por vía respiratoria. Los efectos tóxicos y carcinogénicos de los compuestos de níquel están asociados con un daño en el DNA, proteínas y la inhibición de defensas celulares antioxidantes (Eisler, 2000).

El **Cadmio** (Cd) es un metal relativamente raro, usualmente está presente en pequeñas cantidades en minerales de zinc y es comercialmente obtenido como un subproducto industrial de la producción de zinc, cobre y plomo. Los mayores usos de cadmio son en acero galvanizado, en producción de pigmentos y en la manufactura de estabilizadores de plástico y baterías. El origen antropogénico de cadmio incluye fundiciones, los productos de incineración de materiales que contienen cadmio, combustibles fósiles, fertilizantes, aguas servidas municipales y descarga de lodo (Eisler, 2000).

No existe evidencia de que sea biológicamente esencial o benéfico. Se le atribuyen efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos. En concentraciones suficientes es tóxico para toda forma de vida, incluyendo microorganismos, plantas aéreas, animales y el hombre. En su forma catiónica normal, como  $\text{Cd}^{2+}$ , este elemento presenta fuertes analogías químicas con dos elementos esenciales, el  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$ , y de alguna manera, estas analogías dan cuenta de sus principales efectos tóxicos (Baran, 1995).

Por un lado, puede desplazar al zinc de algunos de sus sitios activos y por el otro, compite con el calcio en ciertos sistemas biológicos y también puede ser incorporado al hueso, ocupando los sitios de calcio en las apatitas biológicas (Baran, 1995). También explica por qué éste último es acumulado de forma activa por las plantas, ya que el zinc es un nutriente esencial para ellas (Spiro, 2004).

Los efectos letales de cadmio son directamente causado por los iones libres de cadmio, los que pueden inactivar varias enzimas dependientes de metales; sin embargo el cadmio no enlazado a metalotioneína, que es una importante proteína de transporte y almacenamiento de este metal, puede tener la capacidad para dañar directamente las membranas del túbulo renal durante la reabsorción (Eisler, 2000). Por lo tanto la unión de cadmio intracelular a la metalotioneína en los tejidos protege contra la toxicidad del metal.

El cadmio ejerce su actividad tóxica en las plantas a nivel de su membrana celular, destruyendo su estructura lipídica e inhibiendo su crecimiento (Monni *et al*, 2001).

En el ser humano, la exposición intensa por inhalación de vapores de óxido de cadmio produce neumonitis aguda con edema pulmonar, que puede ser letal. La ingestión de dosis elevadas de sales solubles de cadmio produce gastroenteritis aguda. La exposición ocupacional prolongada al cadmio ha producido efectos crónicos graves, principalmente en el pulmón y el riñón. También se han observado efectos renales crónicos en la población general. Entre otros efectos que se han detectado tras la exposición intensa de cadmio figuran: trastorno del metabolismo de calcio, la hipercalciuria, formación de cálculos renales, osteoporosis y/o osteomalacia.

El **Hierro (Fe)** es de todos los elementos trazas esenciales para la vida el que se requiere en una mayor cantidad (Spiro, 2004). Está presente en todas las células del organismo y juega un rol fundamental en muchas reacciones bioquímicas. Se encuentra en varias enzimas responsables del transporte de electrones (citocromos), de la activación del oxígeno (oxidasas y oxigenasas) y del transporte de oxígeno (hemoglobina y mioglobina) (INTA, 1988).

Es soluble en su estado ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y se oxida en presencia de aire a la forma insoluble férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Es un metal extraordinariamente común y se encuentra en grandes cantidades en suelos y rocas, aunque normalmente en forma insoluble. Sin embargo, debido a un número de complejas reacciones que se suceden de forma natural en el suelo, se pueden producir formas solubles de hierro que puede contaminar cualquier agua que lo atraviese (Gray, 1996).

Elevadas concentraciones de hierro pueden afectar negativamente el crecimiento y el sistema de raíces de varias especies de plantas de humedales, dependiendo de sus mecanismos de tolerancia (Snowden & Wheeler, 1993, 1995). También su exceso cataliza la formación de radicales de hidroxilos en los cloroplastos, los cuales son altamente fitotóxicos y responsables de la peroxidación de la membrana de lípidos y la degradación de proteínas en las plantas (Marschner, 1995), esto según Lucassen *et al.* (2000), haría que aparezcan en las plantas puntos necróticos de color café.

En dosis tóxicas en humanos, el hierro es absorbido casi completamente y logra entrar rápidamente en la circulación. Si la capacidad de la transferrina para transportar hierro es excedida, queda hierro libre que es el responsable del daño al unirse a los tejidos de los cuales el hígado es el más afectado, donde se evidencia una necrosis hemorrágica

del hepatocito (Paris, 2000). Además su exceso permite catalizar la producción de radicales oxígeno y por otra, puede estimular el crecimiento bacteriano y agravar infecciones (Spiro, 2004).

El **Manganeso (Mn)** es un elemento esencial que actúa como cofactor enzimático y como constituyente de metaloenzimas. Está involucrado en el metabolismo de hidratos de carbono y lípidos, como también en la función cerebral (INTA, 1988).

Entre las fuentes naturales de manganeso atmosférico se encuentran: la pulverización de los océanos, los incendios forestales, la vegetación y la actividad volcánica. La reserva principal de manganeso en el suelo procede de fuentes de la corteza, aunque hay otras, como la deposición atmosférica directa, el lavado de superficies vegetales y de otro tipo, la lixiviación a partir de los tejidos vegetales, la diseminación o excreción de material como hojas, materiales muertos de origen vegetal y animal además de los excrementos de animales.

Dentro de las fuentes antropogénicas de manganeso están los vertidos de aguas residuales municipales, los fangos cloacales, la extracción de minerales y su elaboración, las emisiones procedentes de la fabricación de aleaciones de acero y de hierro, el consumo de combustibles fósiles, en una medida mucho menor las emisiones procedentes de la combustión de aditivos de los combustibles.

Se encuentra en el medio acuático en dos formas principales en  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{4+}$ . La conversión de una forma en otra se produce mediante reacciones de oxidación y reducción, que pueden ser abióticas o mediadas por microorganismos (IPCS, 2004).

En plantas el  $Mn^{2+}$  es la forma dominante, puede ser oxidado a  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Por lo tanto el manganeso juega un rol importante en procesos redox (Marschner, 1995).

El Manganeseo (Mn), Magnesio (Mg) y Calcio (Ca) pueden competir o substituirse en varias reacciones que involucran la presencia de estos iones. La fuerza de enlace de estos tres iones por sus ligandos, basado en su capacidad de donar moléculas de oxígeno, es aparentemente el mismo o quizás mayor para manganeseo. Esto tiene importantes consecuencias en la compartimentación de manganeseo en células y la interacción de manganeseo y magnesio en nutrición (Marschner, 1995).

Los síntomas de toxicidad del manganeseo en las plantas terrestres varían ampliamente dependiendo de la especie e incluyen clorosis marginales, lesiones necróticas y desarrollo deforme de las hojas (IPCS, 2004). Las concentraciones tóxicas del manganeseo en los tejidos de las plantas son muy variables, con valores críticos que van de 100 a 5000 mg/kg (IPCS, 2004).

Estos síntomas se correlacionan por manchas de color marrón pardo en las hojas. Estas manchas marrón contienen manganeseo oxidado, pero el color marrón no deriva del  $MnO_2$ , sino de la presencia de polifenoles oxidados (Marschner, 1995).

La toxicidad de manganeseo en humanos, se manifiesta con efectos neurotóxicos donde predominan en un inicio perturbaciones psicomotoras agudas, transtorno de la marcha y en un estado mas avanzado se observa una psicosis maniática o depresión y con parkinsonismo (OMS, 1980).

El **Aluminio (Al)** no se encuentra libre en la naturaleza, pero sus combinaciones son numerosas y ampliamente distribuidas. Grandes cantidades de polvo de aluminio mezclado con aceite se usan como pintura para cañerías u otros objetos metálicos. Además se emplea para las cañerías de vapor, pues la superficie brillante disminuye la pérdida de calor por radiación, para los tanques de petróleo y gasolina para disminuir la



absorción de calor, también en utensilios de cocina, instrumentos de precisión y quirúrgicos además de metal de adorno para decoraciones interiores y objetos artísticos (Mellor, 1955).

Sólo muy recientemente ha empezado a llamar la atención como “elemento tóxico”, tanto a los científicos, como al público en general. Este hecho está vinculado con los crecientes daños que en muchos lugares del mundo están sufriendo los bosques, los que en parte se originan por la liberación del aluminio en suelos, facilitada por la creciente acidificación de los mismos. Una segunda razón que ha aumentado el interés en torno al papel del aluminio en biología, es el descubrimiento de su presencia en ciertas regiones del tejido cerebral, en pacientes afectados por el mal de Alzheimer.

En ausencia de agentes acomplejantes, por ejemplo en suelos pobres en materia orgánica, este ion puede ser liberado por efecto de precipitaciones suficientemente ácidas y de esta manera hacerse biodisponible. Como productos perjudiciales a la flora y a los sistemas biológicos en general, pueden entonces generarse hidroxosilicoaluminatos solubles ó directamente el catión Al (III) hidratado. Este último, debido a su fuerte poder polarizante, puede llegar a desplazar en forma muy eficiente al Mg (II) de muchos sistemas que lo contienen y esta puede ser, indudablemente, la forma en que el aluminio se hace tóxico para los vegetales.

Un rol eventual del aluminio podría ser el de actuar inhibiendo alguna etapa en la síntesis de neurotransmisores, como lo sugieren recientes estudios *in vitro*, que demostraron claramente que es capaz de inhibir la síntesis de la tetrahidrobiopterina, un cofactor esencial en la hidroxilación de tirosina y triptofano durante la biosíntesis de neurotransmisores.

También se ha descrito una encefalopatía, aparentemente relacionada a la acumulación de excesos de aluminio, en pacientes sometidos durante muchos años a hemodiálisis. En estos tratamientos se suelen utilizar compuestos de aluminio en las soluciones de diálisis a efectos de reprimir hiperfosfatemias, a los que se agrega el aluminio ya de por sí presente en el agua. Todo esto, sumado a los problemas renales, que no permiten una adecuada excreción del metal, favorece su acumulación tóxica.

También se ha determinado que el Al (III) puede ser retenido y acumulado en el hueso, lo que demuestra otra vez su gran afinidad por el fosfato (Baran, 1994).

La toxicidad del aluminio en plantas causa problemas en el transporte de calcio (Clark *et al.*, 1981). El principal síntoma observado sobre la toxicidad de este metal en plantas es la inhibición del crecimiento de raíces (Bennet *et al.*, 1991).

Todos estos metales interactúan con el medio en que se encuentran, de esta forma existe una puerta de entrada de estos hacia diversos organismos presentes en el ambiente acuático. Es por ello que se han realizado estudios que permiten determinar la presencia de estos elementos tanto en fauna como en flora.

El estudio de las plantas acuáticas se debe a que cumplen un rol ecológico de vasta significancia al presentarse como productores primarios en las tramas tróficas, brindando alimentación no sólo a organismos herbívoros, sino que también omnívoros e insectívoros. Otro rol destacable de algunas plantas es otorgar oxígeno al medio y nutrientes al descomponerse en el fango (Raven *et al.*, 1992; Rottmann, 1995). Además, tienen un valor indicador que corresponde a un estado de correlación entre éstas y su ambiente, dependiendo de la amplitud ecológica de la especie y de su respuesta ecofisiológica. De esta forma, en base a la presencia o ausencia y a la

abundancia de ciertas plantas en determinados lugares, es posible señalar con cierta certeza y rapidez las cualidades de ese lugar respecto de factores como luz, humedad, pH y contenido de nitrógeno del suelo, considerándose a las plantas como integradoras del ambiente, ya que su sola existencia en un lugar es indicador del tipo de ambiente que allí existe (Hauenstein *et al.*, 1995; González, 1996). También existen plantas que contribuyen al tratamiento de aguas residuales en pantanos naturales o artificiales, donde los compuestos presentes en el agua son absorbidos e incorporados dentro de la estructura de las plantas, logrando con esto la eliminación de la contaminación, favoreciendo la restauración de la calidad de la misma. En el ámbito de la perturbación antrópica, se destaca entonces el carácter reconocido de indicadoras de contaminación, y que algunas pueden ser excelentes descontaminadoras del medio acuático en el que viven, como es el caso de *Elodea spp.*, *Eichornia crassipes* (lirio acuático) relacionada con la remoción de nutrientes y metales pesados, *Azolla pinnata* por su parte remueve plomo, zinc y también nutrientes, además su biomasa es útil para la producción de biogás (Abbasi & Nipanay 1985; Imaoka & Teranishi, 1988; Jain *et al.*, 1990; Karpiscak *et al.*, 1992; Hauenstein *et al.*, 1996).

Las plantas acuáticas se caracterizan por ser acumuladoras de metales pesados (Sivaci *et al.*, 2004). Esta característica ha hecho que la utilización de plantas para la remoción de metales desde aguas residuales haya adquirido gran interés en el último tiempo. Además estos metales pueden quedar disponibles para vertebrados e invertebrados herbívoros, ingresando de este modo a la cadena trófica (Harris & Davison, 2002).

Por otra parte, se realizan estudios en los sedimentos marinos y estuariales por ser estos una matriz ambiental que por su origen integra en el tiempo los cambios

geoquímicos que ocurren en la columna de agua. De tal forma que estudios de mediano y largo plazo pueden aportar interesantes antecedentes en la historia de alteración de un área (Ahumada, 1994). Se sabe que ocurren reacciones entre metales y tipos específicos de superficies de partículas (Davis & Leckie, 1978). La alta concentración de metales pesados en los sedimentos, que resulta de las reacciones con las partículas permite que los sedimentos sean una importante fuente directa de estas potenciales toxinas para la biota en algunos ambientes (Luoma & Davis, 1983; Tessier *et al.*, 1979). Es por esto que la contaminación de metales originada de la actividad del hombre es a menudo identificada principalmente por el análisis del reservorio de metales concentrados en los sedimentos en lugar del análisis de las bajas concentraciones encontradas en solución (Förstner & Wittman, 1983).

Dentro de la Décima Región de Chile, y especialmente para la provincia de Valdivia, el complejo estuarial de los ríos Calle-Calle – Valdivia – Cruces, tiene una gran importancia, pues por una parte, constituye el desagüe natural de una de las hoyas hidrográficas más importantes del país y por otra parte, una alta proporción de la población y de las actividades industriales de la provincia, se encuentran concentradas en esta zona (Segovia, 1986; Ponce, 1988). Este complejo estuarial ha sido afectado en forma considerable por diferentes sustancias contaminantes (Quiroz *et al.*, 1992; Quiroz & Saldivia, 2005; Villalobos, 1997; Quiroz *et al.*, 1996), y dado que la contaminación metálica de origen antropogénico es identificada principalmente por el análisis del reservorio de estos elementos, la presencia de ciertos metales pesados tanto en algunas especies de la flora del lugar como en sedimento, sería utilizada como un indicador que permita establecer el grado de contaminación de este ambiente acuático,

por esta razón, se plantea la siguiente hipótesis: El río Cruces se ha visto afectado en forma considerable por la adición a sus aguas de diversas sustancias contaminantes que serían responsables de la calidad del agua y de la cantidad de metales pesados presentes hoy en día, dichos contaminantes se absorberían tanto en el sedimento como en la flora del lugar, por lo que debiera detectarse su presencia en estas matrices ambientales por ser consideradas indicadoras de contaminación.

El objetivo general de este trabajo es determinar el nivel de metales pesados en sedimento y en el helófito *Scirpus californicus* del Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, río Cruces, Valdivia, utilizándolos como indicadores de impacto ambiental.

Los objetivos específicos son:

- Análisis cuantitativo por Espectrofotometría de Absorción Atómica de cromo, cobre, níquel, cadmio, hierro, manganeso, aluminio en la flora (*Scirpus californicus*) y sedimento en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, río Cruces, Valdivia, utilizando técnicas modificadas en el Laboratorio de Elementos Traza y Nutrientes del Instituto de Química de la Universidad Austral de Chile.
- Obtener información sobre el impacto de la introducción de los diferentes metales pesados a la zona estuarial.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **ÁREA DE ESTUDIO**

El Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter se ubica en el tramo del río Cruces que se extiende entre el puerto de Locuche, cerca de la ciudad de San José de la Mariquina y el lugar de origen del río Cau-Cau, al Norte de la Isla Teja, en Valdivia. Posee una extensión de 25 km y un ancho promedio de 2 km e incluye lechos, islas, islotes, riberas y bañados de los ríos Cruces y Chorocamayo. Su superficie alcanza a 4877 hectáreas, siendo el humedal de mayor extensión en Chile (San Martín *et al.*, 2000).

Para realizar el estudio se determinaron las estaciones de muestreo en el río Cruces, tomando como criterio de inclusión aquellos sectores con mayor impacto por contaminación con los metales pesados. Los puntos de muestreo fueron 8, más un punto control ubicado en el río Calle-Calle, sector las Ánimas (ver ANEXO 1: Tabla N° 1 y Figura N° 1).

### **MUESTREO**

Para realizar el estudio se recolectaron muestras de *Scirpus californicus* y sedimento en forma estacional, se consideraron tres estaciones: Invierno-Primavera-Verano para el helófito, y las estaciones Primavera-Verano para el sedimento. Las fechas de recolección fueron: 31 de Agosto de 2005 (muestreo 1), 16 de Diciembre de 2005 (muestreo 2), 16 de Marzo de 2006 (muestreo 3).

### ***Scirpus californicus***

Las muestras de los helófitos fueron cosechadas y llevadas al laboratorio de análisis, donde se procedió a su lavado con agua destilada para la remoción de arena y tierra, luego fueron secadas en estufa a 60 °C con la finalidad de obtener un peso constante.

Una vez obtenidas las muestras secas, estas fueron separadas en diferentes porciones: 1.- raíz; 2.- rizoma y 3.- tallo, posteriormente, fueron liofilizadas mediante el equipo Leybold-Heraeus modelo LYOVAC GT2 (ver ANEXO N° 2, Imagen N° 5), cada porción liofilizada fue homogenizada en un molino de bolas Retsch Modelo S 1000 (ver ANEXO 2, Imagen N° 4).

Una vez homogenizadas las distintas porciones de la planta, se procedió a pesar en balanza analítica 0,50 g de muestra en duplicado, para la determinación de los metales Cu, Cr, Cd, Ni, Fe, Mn y Al y se comienza la digestión ácida agregando 1 mL de perhidrol ( $H_2O_2$ ) al 30% y 6 mL de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) concentrado con el fin de digerir la materia orgánica y liberar los metales de la muestra, para luego ser introducidas al horno microondas Milestone modelo Ethos 1600 (ver ANEXO 2, Imagen N° 2 ), donde se produce la total digestión de las muestras.

La solución resultante de la digestión es colocada en matraces aforados de 10 mL, donde el volumen restante es completado con agua desionizada (ver el equipo de obtención de agua desionizada en el ANEXO 2, Imagen N° 3), para posteriormente ser filtradas.

### **SEDIMENTO**

Las muestras de sedimento que fueron recolectadas durante el segundo y tercer muestreo, se colocaron en bolsas plásticas y una vez en el laboratorio se vertieron en vasos precipitados que fueron llevados a la estufa a 90 °C para que el contenido líquido se evapore a sequedad y así obtener solamente el sedimento y de este modo comenzar el tratamiento de las muestras.

Se pesa 1 g de sedimento en balanza analítica por duplicado y se comienza la digestión ácida agregando 10 mL de mezcla Nitrosulfúrica (4 partes de  $\text{HNO}_3$  y 1 parte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), con el fin de digerir la materia orgánica y liberar los metales de la muestra. El sistema se mantuvo sobre una placa térmica a unos 100 °C (ver ANEXO N° 2, Imagen N° 6), por una hora, evitando que se evapore a sequedad. Posteriormente se agregan 5 mL de perhidrol 1:1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), para completar la digestión de la materia orgánica y se espera hasta que el volumen de la solución disminuya (< 10 mL), se deja enfriar y su contenido se trasvasija a un matraz aforado de 10 mL completando el volumen con agua desionizada, posteriormente las muestras son filtradas para poder realizar el análisis.

La solución obtenida de todas las muestras filtradas, tanto para el caso del helófito como sedimento fueron leídas en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM, modelo M-5 en su modalidad de Llama (ver ANEXO 2, Imagen N° 1).



## **RESULTADOS**

Los resultados de la concentración de los metales trazas que se determinaron en las diferentes porciones del helófito *Scirpus californicus* y sedimento se resumen en las tablas y gráficos que se encuentran en el ANEXO 3.

### **Scirpus californicus**

#### **Hierro:**

Al realizar el análisis de este metal en las diferentes porciones del helófito, así como en las diferentes estaciones de muestreo escogidas para el desarrollo de este estudio, se pudo determinar que la mayor concentración se observa en la porción correspondiente a la raíz, lo cual es coincidente para las tres estaciones estudiadas. La mayor concentración se presenta en la raíz, en el punto de muestreo N° 1 durante la estación de Invierno, con un valor de  $7,50 \times 10^4$  mg/kg, mientras la menor concentración se obtiene en Verano, en la porción tallo con un valor de 300 mg/kg

#### **Níquel:**

La mayor concentración se presenta en la porción raíz durante el Verano, en el punto de muestreo N° 4, con un valor de 27,4 mg/kg. Su menor concentración se presentó en la porción tallo del helófito durante Invierno, en el punto de muestreo N° 1, con un valor de 1,84 mg/kg.

#### **Cromo:**

Este metal se encuentra en mayor concentración en la raíz del helófito, durante la estación de Primavera, con un valor de 19,2 mg/kg en el punto de muestreo N° 3. La menor concentración se presenta en la porción tallo durante Verano, donde los valores se encontraron bajo el límite de cuantificación del equipo.

**Cadmio:**

Este metal presenta bajos valores de concentración durante las tres estaciones muestreadas. Su mayor concentración se encontró en la porción raíz del helófito con un valor de 1,10 mg/kg durante Invierno, en el punto Control. Su menor concentración se presentó en el tallo del helófito, con un valor de 0,07 mg/kg en Primavera, en el punto de muestreo N° 7.

**Cobre:**

Este metal presenta su más alta concentración en la raíz del helófito, con un valor de 154 mg/kg durante Invierno en el punto Control. Su menor concentración la obtuvo en en el tallo del helófito, con un valor de 1,40 mg/kg en Primavera en el punto de muestreo N° 2.

**Manganeso:**

Este metal presenta mayor concentración en la porción raíz del helófito, con un valor de  $5,97 \times 10^3$  mg/kg durante Invierno en el punto de muestreo N° 2. Su menor concentración la obtiene en el tallo con un valor de 17,0 mg/kg durante Verano en el punto de muestreo N° 6.

**Aluminio:**

Este metal presenta su mayor concentración en la raíz del helófito con un valor de  $8,82 \times 10^3$  mg/kg en Invierno, en el punto de muestreo N° 3. Su menor concentración está presente en el tallo del helófito con un valor de 120 mg/kg, durante Invierno, en el punto de muestreo N° 3.

## **Sedimento**

### **Hierro:**

Al realizar el análisis de este metal en las estaciones de muestreo escogidas para el desarrollo de este estudio (Primavera-Verano), se pudo determinar que la mayor concentración se presenta en Primavera, con un valor de  $1,33 \times 10^5$  mg/kg en el punto de muestreo N° 2. La menor concentración se obtiene en Verano con un valor de  $4,44 \times 10^4$  mg/kg en el punto Control.

### **Níquel:**

La mayor concentración se presenta en la estación de Primavera, en el punto de muestreo N° 1, con un valor de 30,9 mg/kg. Su menor concentración se presentó durante la estación de Verano, en el punto Control, con un valor de 12,3 mg/kg.

### **Cromo:**

Este metal se encuentra en mayor concentración durante la estación de Primavera con un valor de 49,1 mg/kg en el punto de muestreo N° 1. La menor concentración se presenta en la estación de Verano con un valor de 14,5 mg/kg en el punto Control.

### **Cadmio:**

Este metal presenta bajos valores de concentración durante las estaciones muestreadas. Su mayor concentración obtuvo un valor de 0,16 mg/kg durante la estación de Primavera, en el punto Control. Su menor concentración obtuvo un valor de 0,05 mg/kg en la estación de Verano, en el punto de muestreo N° 7.

**Cobre:**

Este metal presenta su más alta concentración durante la estación de Primavera, con un valor de 56,1 mg/kg en el punto Control. Su menor concentración la obtuvo en la misma estación, con un valor de 20,7 mg/kg en el punto de muestreo N° 8.

**Manganeso:**

Este metal obtiene su mayor concentración durante la estación de Primavera con un valor de  $1,81 \times 10^3$  mg/kg en el punto de muestreo N° 1. Su menor concentración la obtiene en la estación de Primavera con un valor de 166 mg/kg en el punto de Control.

**Aluminio:**

Este metal presenta su mayor concentración en la estación de Primavera con un valor de  $5,16 \times 10^4$  mg/kg en el punto de muestreo N° 2. Su menor concentración está presente durante la estación de Verano con un valor de  $2,05 \times 10^4$  mg/kg en el punto Control.

## **DISCUSIÓN**

Al comparar las concentraciones obtenidos en sedimento durante la estación de Primavera, con los criterios de contaminación de metales en sedimentos establecida por el Ministerio de Ontario, Canadá (OME, 1991) (ANEXO 4, Tabla N° 16), el metal Níquel sobrepasa los rangos establecidos para los puntos de muestreo 1-7, lo que determina que se presentan niveles de contaminación para este sistema estuarial. Según los criterios de la Agencia de Protección Ambiental de U.S. (U.S. EPA, 1991) (ANEXO 4, Tabla N° 15), este metal presentaría una contaminación moderada en los 8 primeros puntos, mientras el punto Control no estaría contaminado.

El metal Cromo, según la OME sobrepasa desde los puntos 1-8 los rangos establecidos y de acuerdo a los criterios de calidad de los sedimentos de Estados Unidos (USA/EPA), este metal se encuentra en el rango de contaminación moderada, mientras el punto Control no se encuentra contaminado.

El metal Cobre, sobrepasa en los puntos de muestreo 1-7 y Control los rangos establecidos por la OME en 1991, y de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, estos puntos caerían en el rango de contaminación moderada, mientras el punto Control se encontraría en el rango de contaminación alta.

En el caso del metal Cadmio, de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos para que exista un nivel de contaminación alta, la concentración debe ser mayor a las 6 ppm, cosa que no ocurre en esta estación ya que sus niveles fluctúan desde 0,07-0,16 mg/kg.

Durante la estación de Verano el metal Níquel de acuerdo a los criterios de contaminación de metales en sedimentos establecida por el Ministerio de Ontario,

Canadá (OME, 1991), sobrepasa el valor establecido de no contaminación en los puntos de muestreo 4 y 5, mientras según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos los puntos de muestreo 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 caen en el rango de contaminación moderada, y para el caso de los puntos 2 y Control de no contaminados. Según la OME el metal Cromo solo en los puntos 3 y Control se encuentra dentro de los rangos establecidos para no contaminado. De acuerdo a los criterios de calidad de los sedimentos de Estados Unidos (USA/EPA), este metal en el resto de los puntos se encuentra en el rango de contaminación moderada, y en los puntos 3 y Control en el rango de no contaminado.

El metal Cobre, sobrepasa en todos sus puntos los rangos establecidos por la OME en 1991, y de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, estos puntos caerían en el rango de contaminación moderada.

Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos para que exista un nivel de contaminación alta, la concentración del metal Cadmio debe ser mayor a las 6 ppm, cosa que no ocurre en esta estación ya que sus niveles fluctúan desde 0,05 – 0,08 mg/kg.

Las altas concentraciones de los metales Cromo y Cobre, pueden estar asociadas a las descargas de metales provenientes de plantas madereras y curtiembres ubicadas próximas al sector de muestreo, ya que estos se utilizan en alguna de las etapas de sus procedimientos industriales (Depto. de Normalización y Control de Chile, 1992). Además se le suman los residuos provenientes del astillero, conservera y emisarios urbanos.

En general, se encontró que los metales pesados cuantificados en los sedimentos de este estudio, presentan una distribución heterogénea, que refleja la existencia de algunas zonas puntuales de enriquecimiento de metales.

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

La mayoría de los estudios de determinación de metales que existen en el Complejo Estuarial Valdiviano son en estuarios diferentes, donde no se considera el estuario del río Cruces como estación de muestreo. Villalobos (1997) determinó contenidos de arsénico, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc, provenientes de 13 sitios ubicados en los estuarios de los ríos Cruces, Cau-Cau, Calle-Calle, Valdivia, Guacamayo, Tornagaleones, Cantera, Angachilla, Naguilán y Futa, además del canal San Francisco. Al igual que Saldivia (2005) en el presente estudio se obtuvieron menores concentraciones de cromo, cobre y níquel, en relación a las informadas por Villalobos (1997) (ANEXO 4, Tabla N° 17).

En un estudio realizado por Saldivia (2005); Quiroz & Saldivia (2006) en el Santuario de la Naturaleza y Humedales adyacentes, la concentración promedio de hierro en las muestras de sedimento recolectadas en el sector río Cruces fue de  $4,23 \times 10^4$  mg/kg en peso seco, concentración inferior a la detectada en este estudio la cual alcanza un valor de  $7,28 \times 10^4$  mg/kg en peso seco, lo cual nos indica que existe un aumento de la contaminación por este metal a nivel del río. El mismo estudio realizado por Saldivia (2005) determinó una concentración promedio  $1,17 \times 10^3$  mg/kg en peso seco para el metal manganeso, valor levemente superior al encontrado por este estudio, el cual alcanza un valor promedio de 954 mg/kg en peso seco, lo cual nos indica una pequeña baja en la contaminación por este metal.

Durante las tres estaciones muestreadas, en el caso de la toma de muestras de *Scirpus californicus*, y durante las 2 estaciones muestreadas en el caso del sedimento, es posible observar que los 2 metales encontrados en mayor concentración son hierro y aluminio, la presencia de altas concentraciones de estos elementos podría ser debido a la presencia de sus correspondientes sulfatos. El sulfato de aluminio ha sido utilizado históricamente para tratar todo tipo de aguas, ya sea para el consumo humano como para mejorar la calidad de los efluentes industriales o cloacales, este se produce a partir de distintas materias primas: una que no posee hierro mayormente utilizada por las papeleras y otra que incorpora hasta una cantidad de hierro que ronda el 10% del contenido de aluminio (sulfato de aluminio enriquecido con hierro); este sulfato está siendo utilizado en mayor medida en el tratamiento de aguas, siendo obtenido a partir de materias primas desarrolladas para cumplir con las exigencias para este uso.



El sulfato de aluminio con hierro posee la gran ventaja de actuar con dos cationes y a su vez incorpora una cantidad de sólidos en suspensión del orden del uno y medio porcentual que le confiere mayor eficiencia y más amplios rangos de operación.

La porción del helófito que presentó mayores concentraciones de metales corresponde a la raíz, hecho que coincide con los estudios realizados (Nelson, 1996; Quiroz *et al.*, 1996) en la misma especie en el Complejo Estuarial de Valdivia y los efectuados en los lagos Villarrica y Pellaifa (Figueroa, 2004; Quiroz *et al.*, 2004).

Tanto en *Scirpus californicus* como en sedimento las menores concentraciones se obtuvieron para el metal cadmio ya que este es relativamente raro en la naturaleza.

Mayes *et al.* (1977), sugieren que la absorción de metales en plantas acuáticas estaría relacionada con la concentración de metales en los sedimentos donde estas plantas crecieron. Al relacionar las concentraciones de metales en los sedimentos *v/s* *Scirpus californicus* se encontraron mayores concentraciones en 6 de los 7 metales en estudio en sedimento, mientras el metal cadmio presentó mayor concentración en la planta.

La presencia de altas concentraciones de metales en *Scirpus californicus* (caso de hierro, manganeso y aluminio) indicaría que esta planta es bioacumuladora. Es importante mencionar que la bioacumulación no es un proceso adverso sino natural en el desarrollo de las plantas (Raskyn & Smith, 2000), pero existen antecedentes según Saldivia (2005) que elevadas concentraciones de hierro y manganeso provocarían daños en la especie luchecillo (*Egeria densa*) lo que provocó la desaparición del alimento para los cisnes de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*) que habitan el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter. Para el caso de la totora (*Scirpus*

*californicus*) las elevadas concentraciones de estos metales no serían adversas para su sobrevivencia.

La dinámica de absorción de metales es mayoritariamente desde la raíz hacia el tallo (porción que presenta las menores concentraciones), solo para el caso de cromo se presentó una menor concentración en rizoma.

## **CONCLUSIONES**

### **En relación a *Scirpus californicus*:**

- Existe variación temporal de los metales traza, las mayores concentraciones de los metales se produjeron en Invierno, para los metales Cu, Mn, Cd y Fe. Mientras los metales Cr y Al presentaron una mayor concentración en Primavera, y el metal Ni en Verano. Las menores concentraciones de los metales Mn y Fe se detectaron en Verano, mientras los metales Ni y Al presentaron bajas concentraciones en Invierno. En Primavera se detectaron bajas concentraciones de Cd, Cr y Cu.
- Los metales pesados que presentaron mayores concentraciones durante las tres estaciones muestreadas fueron Fe, Al, Mn y Cu, mientras los metales con menores concentraciones fueron Cr, Ni y Cd.
- El Fe fue el metal que presentó las más altas concentraciones durante todas las estaciones estudiadas.
- El Cd fue el metal que presentó las más bajas concentraciones durante todas las estaciones estudiadas.
- Las diferencias existentes entre las porciones de *Scirpus californicus*, se deberían a que la planta presenta una dinámica de absorción mayoritariamente desde la raíz hacia el tallo. Las altas concentraciones encontradas en la porción raíz se deben a que la planta absorbe los diferentes metales desde el sedimento donde está anclada, además de recibir un aporte proveniente de la columna de agua por encontrarse sumergida, mientras el tallo es una porción más bien de tipo aérea.

- El punto de referencia no es considerado como un buen punto Control, ya que se detectaron concentraciones elevadas de algunos metales tanto en el helófito como en el sedimento.
- De acuerdo a las concentraciones promedio obtenidas en este estudio tenemos el siguiente orden para los metales: Fe >Al> Mn> Cu> Ni> Cr >Cd.
- El análisis de los metales pesados en *Scirpus californicus* demostró que ya sea en menor o mayor proporción hubo acumulación de estos, observándose para el caso del cadmio mayores concentraciones en planta que en el sedimento, lo cual sugiere que esta especie es dinámica en lo que se refiere a la acumulación de metales pesados, por lo que la hipótesis planteada se acepta ya que se detecta la presencia de este tipo de contaminantes tanto en sedimento como en el helófito en estudio, considerándose entonces tanto el sedimento como *Scirpus californicus* buenos indicadores de contaminación.

#### **En relación al Sedimento:**

- Existe variación temporal de los metales traza en sedimento, las mayores concentraciones de todos los metales en estudio se produjeron en Primavera, mientras en Verano se detectaron las más bajas concentraciones.
- Los metales pesados que presentaron mayores concentraciones durante las 2 estaciones muestreadas fueron Fe, Al, Mn y Cu, mientras los metales con menores concentraciones fueron Cr, Ni y Cd.
- El Fe obtuvo las más altas concentraciones durante Primavera - Verano.
- El Cd presentó las más bajas concentraciones durante Primavera - Verano.

- De acuerdo a las concentraciones promedio obtenidas en este estudio tenemos el siguiente orden: Fe >Al> Mn> Cu> Cr> Ni >Cd.
- En comparación a *Scirpus californicus* este presentó mayores concentraciones de todos los metales en estudio, solo el metal cadmio obtuvo una mayor concentración en planta. Este hecho se debe a que el sedimento es considerado como un resumidero de una gran cantidad de sustancias y elementos químicos de origen natural o generados por el hombre (Giordano *et al.*, 1992).
- Lo que diferencia el estudio del sedimento con otro tipo de matrices, es que este tiene la ventaja de reflejar las condiciones existentes tiempo atrás, mientras para el caso de la toma de muestras de agua esta da una visión puntual en el momento de la recolección, dicho de otro modo, mediante el análisis del agua se obtiene una imagen fija (foto) de la situación existente en el momento de la toma de la muestra, por el contrario mediante el uso de sedimento y especies bioacumuladoras (caso de *Scirpus californicus*) se obtiene una visión retrospectiva (película) de lo sucedido tiempo atrás.

### **Comentarios subyacentes:**

#### **En relación al Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter:**

- En relación a los eventos ocurridos en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter durante el año 2004, que involucró la muerte y migración de los cisnes de cuello negro y la desaparición de *Egeria densa*, la CONAMA ha implementado un programa de fiscalización de las actividades productivas de la cuenca del río Cruces. Actualmente más de 45 empresas han sido fiscalizadas, con el objetivo de proteger y recuperar el área del Santuario. En su desarrollo participan todos los servicios

públicos con competencia ambiental, tales como la Autoridad Sanitaria, Servicio Nacional de Pesca, Servicio Agrícola y Ganadero, Corporación Nacional Forestal, Gobernación Marítima, Dirección General de Aguas, quienes conforman el Comité Operativo de Fiscalización. Las actividades fiscalizadas se enmarcan en los rubros industrial, agrícola, forestal y manejo de residuos, principalmente. También es importante dar a conocer que se encuentra en proceso de elaboración el anteproyecto de Norma Secundaria de Calidad Ambiental para el río Cruces, cuyo objetivo de acuerdo a la Ley 19.300 de Bases del Medio Ambiente es la protección o conservación del medio ambiente.

- La formulación del Programa Integral de Gestión del río Cruces está a cargo de la Corporación Nacional Forestal (CONAF). Este programa contempla una serie de acciones, entre ellas: 1.-Generar estudios y antecedentes que permitan declarar la Reserva Nacional Río Cruces; 2.- Formalizar un Comité de Coordinación para el desarrollo del plan que incorpore la participación activa de la ciudadanía y del sector productivo en su formulación; 3.- Desarrollar acciones tendientes a formular el Plan Nacional para la Conservación del Cisne de Cuello Negro y, 4.- La elaboración de un plan de restauración para el humedal.

### LITERATURA CITADA

Abbasi, S. and Nipaney, P. (1985) Waste Water Treatment using Aquatic Plants: Survivability and Growth of *Salvinia molesta* (Mitche II) over waters Treatment with Zinc (II) and the Subsequeute Utilization of the Harvested Weeds for Energy (biogas) Production. *Res. Conserv.* 12: 47-55.

Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. *Springer Verlag*. New York, p 533.

Ahumada, R. (1994) Herramientas conceptuales para la conservación del ambiente costero: criterios para evaluar los impactos ambientales en los sistemas marinos. Tercer Curso de Contaminación Marina. "Marco Conceptual y Criterios Científico-Técnicos para Establecer Normas de Emisión de Contaminantes". Comité Oceanográfico Nacional, CONA.

Baran, E. (1994) Química Bioinorgánica. Mc. Graw-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S.A. pp.245.246.

Baran, J. (1995) Química Bioinorgánica. Mc. Graw-HILL/ INTERAMERICANA, Madrid. 321pp.

Bennet, R. J., Breen, C.M. and Fey, M.V. (1991) The aluminium signal: new dimensions of aluminium tolerance. *Plant and Soil*, 134, 153-166.

Clark, R.B., Pier, H.A., Knudsen, D. and Maranville, J.W. (1981) Effect of trace element deficiencies and excesses on mineral nutrients in sorghum, *J. Plant Nutr.*, 3,357-374.

Davis, J. and Leckie. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J.Colloidal Inetrface*, 67: 90-106.

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

Dekov, V.M., Araujo, F., Van Grieken, R. and Subramanian, V. (1998) Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *The Science of the Total Environment* 212, 89-105.

Díaz, O.P. (1993) “*Tagelus dombeii* como Indicador de la Calidad del Agua Marina en la Zona Costera de la Bahía San Vicente (VIII región, Chile) y del riesgo de Contaminación por Mercurio y Metilmercurio de origen antrópico”. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias Ambientales, Centro EULA. Universidad de Concepción.

Domenech, X. (1995) Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes. *Ed. Miraguano*, Madrid, pp 174.



Eisler, R. (2000) Handbook of Chemical Risk Assessment, Hazard to Humans, Plants and Animal. Lewis publishers, Boca de Raton, Florida, 650 p.

Elsokkary, I.H. and Müller, G. (1990) Assessment and speciation of chromium, nickel, lead and cadmium in the sediments of the River Nile, Egypt. *The Science of the Total Environment* 97/98, 455-463.

Facetti, J., Dekov, V.M. and Van Grieken, R. (1998) Heavy metals in sediments from the Paraguay River: a preliminary study. *Science of the Total Environment* 209, 79-86.

Figueroa, M. (2004) Determinación de metales trazas (Ni, Pb, Cr, Cu y As) en *Scirpus californicus*. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile. 60 p.

Förstner, U., Ahlf, W. and Calmano, W. (1993) Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science Technology* 28(8-9), 307-316

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. and Kersten, M. (1990) Sediment criteria development. In: Heling D, Rothe P, Förstner U, and Stoffers P (Eds), Sediments and environmental Geochemistry. Berlin: *Springer-Verlag*, pp 311-338.

Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1981) Heavy metal pollution in the aquatic environment (2nd Ed). *Spring-Verlag*. Berlin. Heidelberg New York, pp 486.

Förstner, U. and Wittman, G. (1983) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, Berlin.

Giordano, P., Musmeci, L., Ciarilli, L., Vernillo, S; Chirico, S; Piccioni S. and Constantini, S. (1992) *Mar. Poll. Bull.* 24, 350.

González, M. (1996) *Comunidades Acuáticas y Palustres como Indicadoras de Gradientes de Contaminación Orgánica. Avance Preliminar. Programa de Doctorado en Ciencias Biológicas. Universidad de Concepción.*

Gray, N. (1996) *Calidad del agua potable: problemas y soluciones. Acribia, Zaragoza. 365pp.*

Haguenoer, J.M. and Furon, D. (1981) *Toxicology et hygiene industrielles. Tome I. Les dérivés minéraux. Technique and Documentation. Paris, pp 148.*

Harris, C.J . and Davison, I.J. (2002) *Heavy Metal Concentrations in Macrophytes from the Manly Lagoon Catchment. En: UTS Freshwater Ecology Report 2002, Departament of Environmental Sciences, University of Technology, Sydney.*

Harrison, P. and Hoare, R. (1980) *Metals in Biochemistry, Chapman y Hall, London, Capítulo I.*

Hauenstein, E., González, M., Leiva, L. and Falcón, L. (1995) La importancia de las Plantas como indicadores de Contaminación. *El Árbol Nuestro Amigo*. 9 (1): 23-29.

Hauenstein, E., Ramírez, C., González, M., Leiva, L. and San Martín, C. (1996) Flora Hidrófila del Lago Villarrica (IX Región, Chile) y su Importancia como Elemento Indicador de Contaminación. *Medio Ambiente* 13 (1): 88-96.

Hem, J.P. (1989) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *United States Geological Survey, Water-Supply Paper 2254*, pp. 263.

Imaoka, T. and Teranishi, S. (1988) Rates of nutrient uptake and growth of the water hyacinth *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solme. 22 (8): 943-951.

INTA (1988) Conocimientos actuales de Nutrición. Universidad de Chile, Santiago.

IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) (1998) Environmental Health Criteria 200, Cooper. World Health Organization, Geneva, Suiza.

IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) (2004) Concise International Chemical Assessment Document 63, Manganese and its compounds: environmental aspects, World Health Organization, Geneva, Suiza.

Jain ,S., Valsudevan, P. and Jha, N. (1990) *Azolla pinnata* R Br. and *Lemna minor* for Removal of lead and Cadmium from Polluted Water. *Wat. Res.* 24 (2):177-183.

Karpiscak, M., Foster, K., Hope, S. and Warshall, P. (1992) Using water hyacinth *Eichhornia crassipens* to treat wastewater. *Arid Lands Newsletter* (32): 6-12.

Lucassen , E., Smolders, A. and Roelofs, J. (2000) Increased groundwater levels cause iron toxicity in *Glyceria fluitans* (L.). *Aquatic Botany* 66: 321-327.

Luoma, S.N. and Davis, J. (1983) Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review, *Sci. Total Environ.*, 28: 1-12.

Marin, R. (1996) Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas. *Ed. Nanuk, S.L.* pp 246.

Marschner, H. (1995) Mineral Nutrition of Higher Plants. 2da Ed. Academic Press, London. 889pp.

Mayes, M., Forman, S.D., Smith, G.J. (1977) Concentrations of heavy metals in aquatic plants from two sites in the Unites States. *Ecology* 58: 1176 – 1180.

Mellor, J.W. (1955) Química Inorgánica Moderna. Librería y Editorial El Ateneo, Buenos Aires, Argentina. pp 695-698.

Moalla, S.M., Awadallah, R.M., Rashed, M.N. and Soltan, M.E. (1998). Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiologia* 364, 31-40.

Monni, S., Uhlig, C., Hansen, E. and Magel, E. (2001) Ecophysiological responses of *Empetrum nigrum* to heavy metal pollution. *Environmental Pollution*. 112, 121-129.

Murray, K.S. (1996). Statistical comparisons of heavy metal concentrations in River sediments. *Environmental Geology* 27, 54-58.

Navarro, A., Collado, D. and Font, X. (1998) Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería). *Tecnología del agua* 172, 33-45.

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

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

OMS (1980) Límites de Exposición Profesional a los Metales Pesados que se Recomiendan por Razones de Salud: Informe de un Grupo de Estudio de la OMS, 126pp.

Paris, E. (2000) Intoxicaciones: Epidemiología, Clínica y Tratamiento. U. Católica de Chile, Santiago. 302pp.

Ponce, P. (1988) La contaminación fecal en la zona urbana del río Valdivia. Período verano – otoño – invierno. Tesis, Esc. de Tecnología Médica. Facultad de Medicina, Universidad Austral de Chile. 70p.

Purves, D. (1985) Trace element contamination of the environment. *Elsevier*, Amsterdam, pp 260.

Quer-Brossa, S. (1983) Toxicología industrial. *Salvat Editores*, Barcelona, pp 80.

Quiroz, E., Figueroa, M. y Jara, J. (2004) “Determinación de Metales Traza (Ni, Pb, Cr, Cu y As) en *Scirpus californicus* en los lagos Villarrica y Pellaifa”. VII Encuentro de Química Analítica y Ambiental, La Serena.

Quiroz, E., Jara, J. y Aguilera, A. (1992) Metales en el Área Estuarial de Valdivia. IV *Encuentro Científico del Medioambiente*. Tomo II, 786.

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*), Luchecillo (*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.

Quiroz, E., Zúñiga, M.E. y Nelson, P. (1996) "Contenido de Metales Pesados en *Scirpus Californicus*". XXII Congreso Latinoamericano de Química y XXI Jornadas Chilenas de Química.

Raskyn, I., Smith, R. (2000) *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. 304p.

Raven, P., Evert, R. and Eichhorn, S. (1992) *Biología de las Plantas*. Ediciones Reverté. Barcelona, España. 773 pp.

Rottmann, J. (1995) *Guía de Identificación de Aves de Ambientes Acuáticos*. Editores J Aguirre, G Egli, C Estades & C Tala. 77 pp.

Rovira, J.V. (1993) *Estudio de la contaminación por metales pesados del Río Jarama*. Tesis Doctoral. Madrid, pp 360.

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*), Luchecillo (*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. 162 p.

San Martín, C., Contreras, D. and Ramírez, C. (2000) El Recurso Vegetal del Santuario de la Naturaleza "Carlos Anwandter" (Valdivia, Chile). *Revista Geográfica de Valparaíso*. 31, 225- 235.

Segovia, L. (1986) La contaminación fecal en la zona urbana del río Valdivia. Período invierno – primavera. Tesis, Esc. de Tecnología Médica. Facultad de Medicina, Universidad Austral de Chile. 67p.

Sivaci, R.E., Sivaci, A. and Sökmen, M. (2004) Biosorption of cadmium by *Myriophyllum spicatum* L. and *Myriophyllum tryphyllum* orchad. *Chemosphere* 56: 1043-1048

Snowden, R. and Wheeler, B. (1993) Iron toxicity to fen plant species. *Journal of Ecology* 81: 35-46.



Snowden, R. and Wheeler, B.D. (1995). Chemical changes in selected wetland plant species with increasing Fe supply, with specific reference to root precipitates and Fe tolerance. *New Phytologist*. 131 : 503-520.

Spiro, T. (2004) Química Medioambiental. 2ª. Ed. Pearson Educación, Madrid. 504pp.

Tessier, A., Campbell, P. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51: 844-852.

USA/EPA (1991) Criteria for sediment concentration of metals in: Heavy metal contamination of sediments in the upper connecting channels of the Great Lakes (Nichols, S. J. *et al.*, 1991) *Hidrobiology*. 219, 307-315.

Villalobos, S. (1997) Distribución Espacial y Temporal de Metales Traza en los Sedimentos del Sistema Estuarial Valdivia. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile, 41pp.

Vink, R., Behrendt, H. and Salomons, W. (1999) Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science Technology* 39(12), 215-223.

# **ANEXO 1**

**Ubicación geográfica de los distintos lugares muestreados**

**Tabla 1.** Ubicación geográfica de las estaciones visitadas

<u>Puntos</u>	<u>En UTM</u>	<u>En Unidades Geográficas</u>
1.- Fuerte San Luis (Orilla río San José).	0658956E; 5614664	39° 36` 10.9052`` S 73° 8` 54.7715`` W
2.- Río Cruces (Salida Bañado).	0658007; 5613264	39° 36` 56.9262`` S 73° 9` 33.3428`` W
3.- Río Cruces.	0656768; 5612058	39° 37` 36.8458`` S 73° 10` 24.2522`` W
4.- Río Cruces (Fundo San Martín).	0655872; 5610409	39° 38` 30.8972`` S 73° 11` 0.4191`` W
5.- Río Cruces (Muelle Santa María).	0656230; 5607782	39° 39` 55.8315`` S 73° 10` 43.1709`` W
6.- Río Cruces (Bajo Isla Rialejo).	0652455; 5601661	39° 43` 16.7369`` S 73° 13` 16.4385`` W
7.- Río Cruces (Entre Punucapa y San Ramón).	0648751; 5598555	39° 44` 59.7935`` S 73° 15` 49.4225`` W
8.- Río Cruces (Cabo Blanco)	0649359; 5595390	39° 46` 42.0249`` S 73° 15` 21.2961`` W
Control	0652980; 5593106	39° 47` 53.7588`` S 73° 12` 47.2306`` W

**Figura 1:** Ubicación de la zona de muestreo en el Santuario de Naturaleza Carlos Anwandter, río Cruces, Valdivia:

E-1 = Fuerte San Luis; E-2 = Salida Bañado; E-3 = río Cruces;  
E-4 = Fundo San Martín; E-5 = Muelle Santa María; E-6 = Isla Rialejo;  
E-7 = Punucapa; E-8 = Cabo Blanco; E-C = Control.



Figura 2: Mapa del Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, río Cruces, Valdivia.



**Figura 3:** Ubicación de la zona de muestreo (Valdivia) dentro del país.



# **ANEXO 2**

**Metodología de tratamiento de las muestras**

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

Una vez pesados 0.5 gramos de las distintas porciones previamente secadas (raíz, rizoma y tallo) de *Scirpus californicus* en los vasos del horno microondas Millestone modelo Ethos 1600, se procede a adicionar a cada uno de los vasos 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %, posteriormente se cierra cada uno de los vasos, y son colocados en el horno microondas, luego se digita el programa diseñado para la digestión de plantas secas, según lo especificado por el manual de procedimientos.

Step	Time	Power	Press	Temp1	Temp2
1	00:02:00	250	0	0	0
2	00:02:00	0	0	0	0
3	00:06:00	25	0	0	0
4	00:05:00	400	0	0	0
5	00:05:00	600	0	0	0

Vent 00:05:00 Rtrctrl o Twist on.



**Programa utilizado para el lavado de los vasos del horno microondas.**

Para el lavado de cada uno de los vasos del microondas se deben adicionar 4 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Luego se introducen en el Horno Microondas y se digita el programa de lavado.

Step	Time	Power	Press	Temp1	Temp2
1	00:05:00	240	0	0	0
2	00:08:00	360	0	0	0

### Análisis a la llama.

#### Preparación de los estándares:

Para la determinación de la concentración de los elementos Cadmio, Cromo, Cobre, Hierro, Manganeso, Níquel y Aluminio en las distintas porciones (raíz, rizoma y tallo) de *Scirpus californicus* y Sedimento, se realizó la preparación de tres estándares, para cada uno de los elementos.

Las concentraciones de cada uno de los estándares se resumen en la siguiente tabla:

<b>C. estándar (mg/L)</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>
1	0.05	0.5	0.5	1	0.5	0.5	5
2	0.1	1	1	2.5	1	1	25
3	0.25	2	2	5	2	2	50

Todos los estándares de estos elementos se prepararon a partir de estándares certificados, cuya concentración es de 1000 ppm.

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

La Técnica de Absorción Atómica, consiste en atomizar una muestra líquida previamente tratada, donde el proceso de atomización se realiza con una llama o con un horno. Una vez que los elementos se encuentran en estado atómico, se hace pasar a través de ellos una radiación de la longitud de onda correspondiente al elemento que se desea cuantificar, se efectúa un balance energético entre la radiación emitida y la radiación recibida, produciéndose una disminución energética directamente proporcional al número de átomos presentes, lo que se relaciona finalmente con la concentración del elemento en la muestra, mediante la ecuación de Lambert - Beer.

Las longitudes de onda para cada metal en estudio se resumen en la siguiente tabla:

<b>Metal</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>
Níquel	232.0
Cromo	357.9
Cadmio	228.8
Cobre	324.8
Hierro	248.3
Manganeso	279.5
Aluminio	309.3

**Imagen 1.** Equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica **UNICAM**, modelo M-5.



**Imagen 2.** Horno Microondas **Milestone**, modelo Ethos 1600, utilizado para realizar digestión ácida de las diferentes porciones de la totora (*Scirpus californicus*).



**Imagen 3.** Equipo de purificación de agua, para obtener agua Suprapur, libre de iones y minerales.



**Imagen 4.** Molino de bolas Retsch Modelo S 1000, utilizado para moler las diferentes porciones de la totora (*Scirpus californicus*).



**Imagen 5.** Equipo Leybold-Heraeus modelo LYOVAC GT2, utilizado en la liofilización de las diferentes porciones de la totora (*Scirpus californicus*).



**Imagen 6.** Placa térmica, utilizada para realizar la digestión ácida de los sedimentos.



# **ANEXO 3**

**Resultados (Tablas y Gráficos)**

**Tabla Nº 1:** Concentración de metales trazas (mg/kg) en las diferentes porciones de *Scirpus californicus* en la estación de Invierno.

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

		METALES						
Puntos de Muestreo	Porción	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-3</sup>	Mn mg/kg x 10 <sup>-3</sup>	Al mg/kg x 10 <sup>-3</sup>
1	Raíz	9,83	5,54	0,35	17,4	75,0	1,60	2,89
	Rizoma	5,70	3,14	0,20	14,9	5,28	0,44	1,05
	Tallo	1,84	2,71	0,19	7,33	2,28	0,49	1,00
2	Raíz	11,0	5,58	0,20	16,2	41,6	5,97	2,67
	Rizoma	<1,80	2,28	<0,09	3,51	6,46	0,57	0,38
	Tallo	<1,80	<2,00	<0,09	3,29	2,73	0,43	0,28
3	Raíz	<1,80	5,45	<0,09	10,5	44,3	1,88	0,92
	Rizoma	<1,80	<2,00	<0,09	6,23	1,88	0,99	0,31
	Tallo	<1,80	<2,00	<0,09	5,05	1,02	0,60	0,12
4	Raíz	<1,80	<2,00	<0,09	6,24	24,3	0,89	0,61
	Rizoma	<1,80	<2,00	<0,09	3,18	1,59	0,52	0,43
	Tallo	<1,80	<2,00	<0,09	2,54	1,53	0,43	0,19
5	Raíz	3,42	4,18	<0,09	13,4	21,1	1,19	2,75
	Rizoma	2,91	<2,00	<0,09	11,9	2,43	0,32	1,82
	Tallo	2,74	<2,00	<0,09	4,95	2,20	0,21	0,48
6	Raíz	5,34	11,1	<0,09	16,8	40,7	0,91	3,51
	Rizoma	2,71	<2,00	<0,09	9,38	2,18	0,55	0,39
	Tallo	2,24	<2,00	<0,09	2,85	1,06	0,16	0,23
7	Raíz	9,58	6,09	0,23	15,2	15,6	2,37	3,84
	Rizoma	1,98	<2,00	<0,09	9,00	2,21	0,34	0,38
	Tallo	<1,80	<2,00	<0,09	2,28	0,62	0,16	0,28
8	Raíz	6,05	11,2	<0,09	12,3	46,1	0,52	6,58
	Rizoma	2,56	3,12	<0,09	4,72	3,99	0,22	3,39
	Tallo	<1,80	<2,00	<0,09	4,34	3,61	0,18	1,28
Control	Raíz	4,93	11,7	1,10	154	41,6	0,19	4,24
	Rizoma	<1,80	<2,00	<0,09	21,1	3,12	0,15	0,68
	Tallo	<1,80	<2,00	<0,09	7,28	1,52	0,12	0,50



**Tabla Nº 2:** Concentración de metales trazas (mg/kg) en las diferentes porciones de *Scirpus californicus* en la estación de Primavera.

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

METALES								
Puntos de Muestreo	Porción	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg <sub>3</sub> x 10 <sup>-</sup>	Mn mg/kg <sub>2</sub> x 10 <sup>-</sup>	Al mg/kg <sub>2</sub> x 10 <sup>-</sup>
1	Raíz	8,65	8,84	0,15	11,3	14,0	6,26	51,2
	Rizoma	<1,80	3,18	0,09	7,90	4,32	5,51	5,51
	Tallo	<1,80	<1,90	<0,07	3,34	1,01	3,13	4,58
2	Raíz	4,76	8,85	0,26	8,42	26,5	9,97	39,1
	Rizoma	<1,80	1,98	0,07	2,71	3,28	4,40	3,50
	Tallo	<1,80	<1,90	<0,07	1,40	0,85	1,03	2,48
3	Raíz	<1,80	19,2	0,24	23,6	23,0	9,91	88,2
	Rizoma	<1,80	13,0	0,16	9,95	1,43	5,76	4,94
	Tallo	<1,80	6,50	0,08	4,02	0,60	1,73	3,56
4	Raíz	3,08	13,4	0,15	11,9	65,3	41,3	64,1
	Rizoma	<1,80	3,74	0,11	7,94	5,43	1,86	9,15
	Tallo	<1,80	<1,90	0,08	5,16	0,98	1,65	5,85
5	Raíz	9,00	13,0	0,28	11,0	18,2	4,66	61,3
	Rizoma	<1,80	3,46	0,10	4,77	4,64	2,63	47,0
	Tallo	<1,80	<1,90	<0,07	3,63	0,66	1,71	7,50
6	Raíz	5,33	12,2	0,21	14,7	27,8	6,34	10,8
	Rizoma	<1,80	3,87	0,13	4,03	2,00	2,22	9,82
	Tallo	<1,80	<1,90	0,08	<1,10	0,45	0,92	2,40
7	Raíz	12,3	11,8	0,15	11,7	20,1	4,01	68,5
	Rizoma	<1,80	3,50	0,13	4,52	1,90	2,38	10,4
	Tallo	<1,80	<1,90	0,07	2,94	0,47	0,57	2,97
8	Raíz	6,32	12,7	0,40	18,7	25,1	5,61	59,5
	Rizoma	2,25	4,74	0,15	7,80	1,26	1,92	5,94
	Tallo	<1,80	<1,90	0,08	2,67	0,46	1,27	3,07
Control	Raíz	<1,80	4,93	0,19	9,77	4,90	2,89	24,1
	Rizoma	<1,80	3,06	0,18	3,18	2,05	1,76	6,18
	Tallo	<1,80	<1,90	<0,07	<1,10	0,45	0,40	2,38

**Tabla Nº 3:** Concentración de metales trazas (mg/kg) en las diferentes porciones de *Scirpus californicus* durante la estación de Verano.  
(<) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo.

Puntos de Muestreo	Porción	METALES						
		Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kgx10 <sup>-3</sup>	Mn mg/kgx10 <sup>-2</sup>	Al mg/kgx10 <sup>-3</sup>
1	Raíz	16,2	11,1	0,18	19,6	22,3	15,0	8,20
	Rizoma	4,67	3,23	0,09	6,18	20,1	7,17	1,50
	Tallo	2,96	3,01	<0,09	4,12	3,97	3,03	0,99
2	Raíz	10,3	8,43	<0,09	12,0	21,2	4,24	7,60
	Rizoma	3,16	<1,70	<0,09	4,24	2,79	2,79	0,53
	Tallo	<1,90	<1,70	<0,09	2,72	0,80	0,67	0,42
3	Raíz	7,31	8,77	<0,09	9,30	17,0	6,77	4,60
	Rizoma	3,20	<1,70	<0,09	5,92	2,38	4,05	0,68
	Tallo	3,01	<1,70	<0,09	3,49	1,70	2,22	0,20
4	Raíz	27,4	10,5	<0,09	11,8	31,1	4,96	6,40
	Rizoma	2,81	<1,70	<0,09	5,43	3,33	4,07	0,66
	Tallo	2,26	<1,70	<0,09	3,86	0,64	1,20	0,50
5	Raíz	5,86	8,68	<0,09	10,7	18,5	2,52	4,90
	Rizoma	4,42	<1,70	<0,09	6,65	3,30	2,35	1,50
	Tallo	<1,90	<1,70	<0,09	2,77	0,48	0,59	0,25
6	Raíz	4,75	4,99	<0,09	6,97	14,9	2,37	1,90
	Rizoma	2,58	<1,70	<0,09	2,06	0,88	2,04	0,32
	Tallo	<1,90	<1,70	<0,09	1,78	0,51	0,17	0,23
7	Raíz	10,7	10,5	<0,09	10,6	22,2	4,37	5,40
	Rizoma	5,45	<1,70	<0,09	4,80	1,07	2,07	0,89
	Tallo	5,11	<1,70	<0,09	2,60	1,03	1,01	0,44
8	Raíz	5,95	6,75	<0,09	7,97	10,2	3,81	2,70
	Rizoma	4,03	<1,70	<0,09	4,87	0,69	3,31	0,47
	Tallo	3,57	<1,70	<0,09	2,00	0,30	2,64	0,33
Control	Raíz	10,2	5,81	1,01	33,0	2,80	4,00	2,80
	Rizoma	5,79	<1,70	<0,09	12,0	0,71	2,60	0,40
	Tallo	3,23	<1,70	<0,09	3,59	0,55	1,52	0,26

**Tabla Nº 4:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción raíz de *Scirpus californicus*, durante la estación de Invierno.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-4</sup>	Mn mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Al mg/kg x 10 <sup>-3</sup>
1	9,83	5,54	0,35	17,4	7,50	16,0	2,89
2	11,0	5,58	0,20	16,2	4,16	59,7	2,67
3	<1,80	5,45	<0,09	10,5	4,43	18,8	0,92
4	<1,80	<2,00	<0,09	6,24	2,43	8,90	0,61
5	3,42	4,18	<0,09	13,4	2,11	11,9	2,75
6	5,34	11,1	<0,09	16,8	4,07	9,10	3,51
7	9,58	6,09	0,23	15,2	1,56	23,7	3,84
8	6,05	11,2	<0,09	12,3	4,61	5,20	6,58
Control	4,93	11,7	1,10	154	4,16	1,90	4,24

**Tabla Nº 5:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción rizoma de *Scirpus californicus* durante la estación de Invierno.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-3</sup>	Mn mg/kg	Al mg/kg x 10 <sup>-2</sup>
1	5,70	3,14	0,20	14,9	5,28	440	10,5
2	<1,80	2,28	<0,09	3,51	6,46	570	3,80
3	<1,80	<2,00	<0,09	6,23	1,88	990	3,10
4	<1,80	<2,00	<0,09	3,18	1,59	520	4,30
5	2,91	<2,00	<0,09	11,9	2,43	320	18,2
6	2,71	<2,00	<0,09	9,38	2,18	550	3,90
7	1,98	<2,00	<0,09	9,00	2,21	340	3,80
8	2,56	3,12	<0,09	4,72	3,99	220	33,9
Control	<1,80	<2,00	<0,09	21,1	3,12	150	6,80

**Tabla Nº 6:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción tallo de *Scirpus californicus* durante la estación de Invierno.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-3</sup>	Mn mg/kg	Al mg/kg x 10 <sup>-2</sup>
1	1,84	2,71	0,19	7,33	2,28	490	10,0
2	<1,80	<2,00	<0,09	3,29	2,73	430	2,80
3	<1,80	<2,00	<0,09	5,05	1,02	600	1,20
4	<1,80	<2,00	<0,09	2,54	1,53	430	1,90
5	2,74	<2,00	<0,09	4,95	2,20	210	4,80
6	2,24	<2,00	<0,09	2,85	1,06	160	2,30
7	<1,80	<2,00	<0,09	2,28	0,62	160	2,80
8	<1,80	<2,00	<0,09	4,34	3,61	180	12,8
Control	<1,80	<2,00	<0,09	7,28	1,52	120	5,00

**Tabla Nº 7:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción raíz de *Scirpus californicus*, durante la estación de Primavera.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-4</sup>	Mn mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Al mg/kg x 10 <sup>-3</sup>
1	8,65	8,84	0,15	11,3	1,40	6,26	5,12
2	4,76	8,85	0,26	8,42	2,65	9,97	3,91
3	<1,80	19,2	0,24	23,6	2,30	9,91	8,82
4	3,08	13,4	0,15	11,9	6,53	41,3	6,41
5	9,00	13,0	0,28	11,0	1,82	4,66	6,13
6	5,33	12,2	0,21	14,7	2,78	6,34	1,08
7	12,3	11,8	0,15	11,7	2,01	4,01	6,85
8	6,32	12,7	0,40	18,7	2,51	5,61	5,95
Control	<1,80	4,93	0,19	9,77	0,49	2,89	2,41

**Tabla Nº 8:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción rizoma de *Scirpus californicus*, durante la estación de Primavera.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-3</sup>	Mn	Al mg/kg x 10 <sup>-2</sup>
1	<1,80	3,18	0,09	7,90	4,32	551	5,51
2	<1,80	1,98	0,07	2,71	3,28	440	3,50
3	<1,80	13,0	0,16	9,95	1,43	576	4,94
4	<1,80	3,74	0,11	7,94	5,43	186	9,15
5	<1,80	3,46	0,10	4,77	4,64	263	47,0
6	<1,80	3,87	0,13	4,03	2,00	222	9,82
7	<1,80	3,50	0,13	4,52	1,90	238	10,4
8	2,25	4,74	0,15	7,80	1,26	192	5,94
Control	<1,80	3,06	0,18	3,18	2,05	176	6,18

**Tabla Nº 9:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción tallo de *Scirpus californicus*, durante la estación de Primavera.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Mn mg/kg	Al mg/kg
1	<1,80	<1,90	<0,07	3,34	10,1	313	458
2	<1,80	<1,90	<0,07	1,40	8,50	103	248
3	<1,80	6,50	0,08	4,02	6,00	173	356
4	<1,80	<1,90	0,08	5,16	9,80	165	585
5	<1,80	<1,90	<0,07	3,63	6,60	171	750
6	<1,80	<1,90	0,08	<1,10	4,50	92,0	240
7	<1,80	<1,90	0,07	2,94	4,70	57,0	297
8	<1,80	<1,90	0,08	2,67	4,60	127	307
Control	<1,80	<1,90	<0,07	<1,10	4,50	40,0	238

**Tabla Nº 10:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción raíz de *Scirpus californicus*, durante la estación de Verano.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-4</sup>	Mn mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Al mg/kg x 10 <sup>-3</sup>
1	16,2	11,1	0,18	19,6	2,23	15,0	8,20
2	10,3	8,43	<0,09	12,0	2,12	4,24	7,60
3	7,31	8,77	<0,09	9,30	1,70	6,77	4,60
4	27,4	10,5	<0,09	11,8	3,11	4,96	6,40
5	5,86	8,68	<0,09	10,7	1,85	2,52	4,90
6	4,75	4,99	<0,09	6,97	1,49	2,37	1,90
7	10,7	10,5	<0,09	10,6	2,22	4,37	5,40
8	5,95	6,75	<0,09	7,97	1,02	3,81	2,70
Control	10,2	5,81	1,01	33,0	0,28	4,00	2,80

**Tabla Nº 11:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción rizoma de *Scirpus californicus*, durante la estación de Verano.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-3</sup>	Mn mg/kg	Al mg/kg x 10 <sup>-2</sup>
1	4,67	3,23	0,09	6,18	20,1	717	15,0
2	3,16	<1,70	<0,09	4,24	2,79	279	5,30
3	3,20	<1,70	<0,09	5,92	2,38	405	6,80
4	2,81	<1,70	<0,09	5,43	3,33	407	6,60
5	4,42	<1,70	<0,09	6,65	3,30	235	15,0
6	2,58	<1,70	<0,09	2,06	0,88	204	3,20
7	5,45	<1,70	<0,09	4,80	1,07	207	8,90
8	4,03	<1,70	<0,09	4,87	0,69	331	4,70
Control	5,79	<1,70	<0,09	12,0	0,71	260	4,00

**Tabla Nº 12:** Concentración (mg/kg) de metales traza en la porción tallo de *Scirpus californicus*, durante la estación de Verano.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Mn mg/kg	Al mg/kg
1	2,96	3,01	<0,09	4,12	39,7	303	990
2	<1,90	<1,70	<0,09	2,72	8,00	67,0	420
3	3,01	<1,70	<0,09	3,49	17,0	222	200
4	2,26	<1,70	<0,09	3,86	6,40	120	500
5	<1,90	<1,70	<0,09	2,77	4,80	59,0	250
6	<1,90	<1,70	<0,09	1,78	5,10	17,0	230
7	5,11	<1,70	<0,09	2,60	10,3	101	440
8	3,57	<1,70	<0,09	2,00	3,00	264	330
Control	3,23	<1,70	<0,09	3,59	5,50	152	260

**Tabla Nº 13:** Concentración (mg/kg) de metales traza en sedimento durante la estación de Primavera.

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

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-4</sup>	Mn mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Al mg/kg x 10 <sup>-4</sup>
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

**Tabla Nº 14:** Concentración (mg/kg) de metales traça en sedimento durante la estación de Verano.

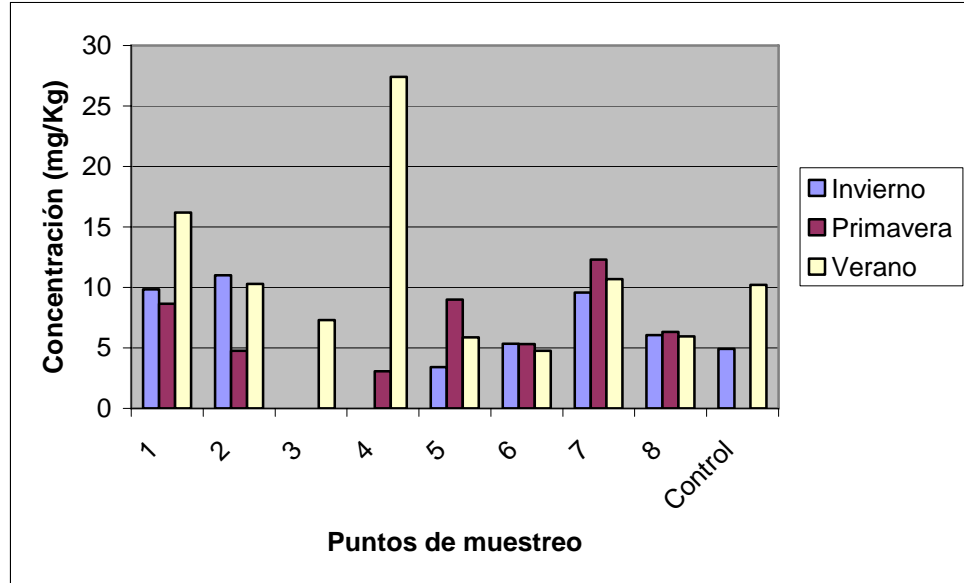
(<) Valores bajo el límite de cuantificación del equipo.

Punto de Muestreo	METALES						
	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg x 10 <sup>-4</sup>	Mn mg/kg x 10 <sup>-2</sup>	Al mg/kg x 10 <sup>-4</sup>
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

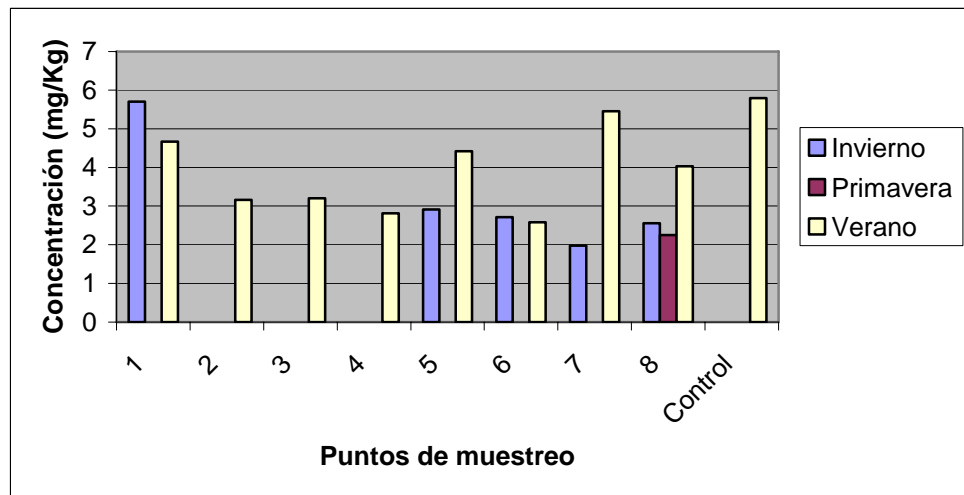


**Gráfico N° 1:**

Concentración de Ni (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

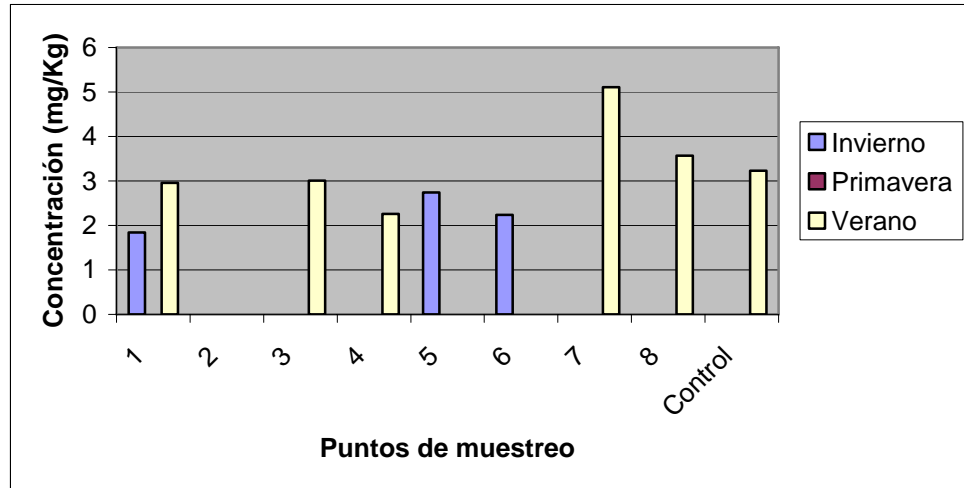
**Gráfico N° 2:**

Concentración de Ni (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

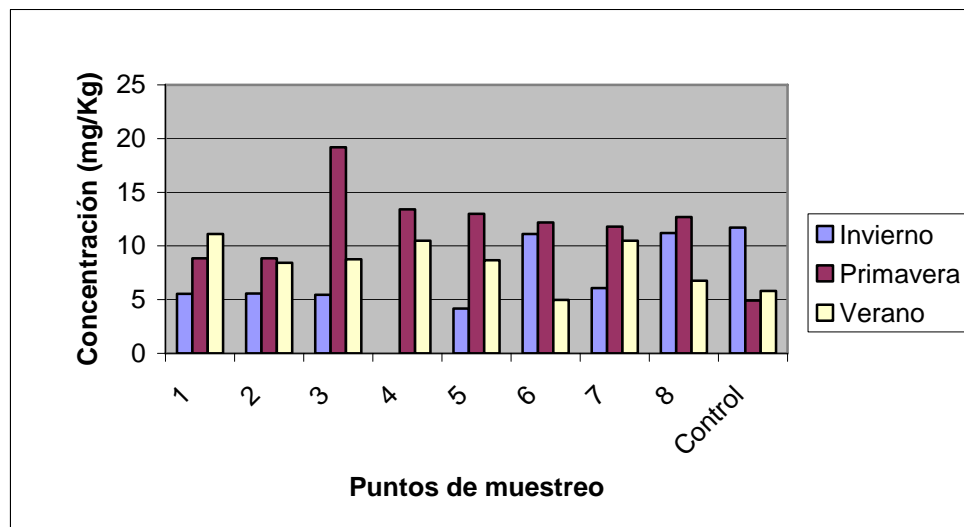


**Gráfico N° 3:**

Concentración de Ni (mg/kg) en tallo de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

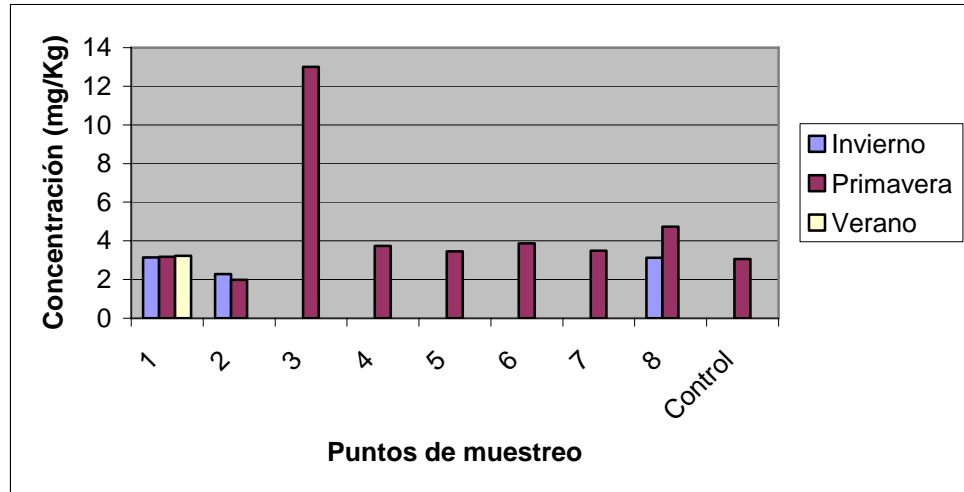
**Gráfico N° 4:**

Concentración de Cr (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

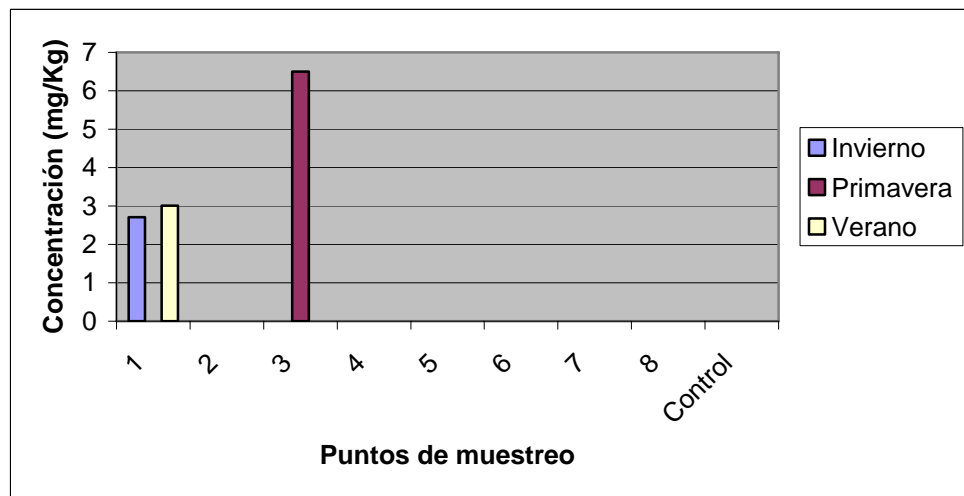


**Gráfico N° 5:**

Concentración de Cr (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

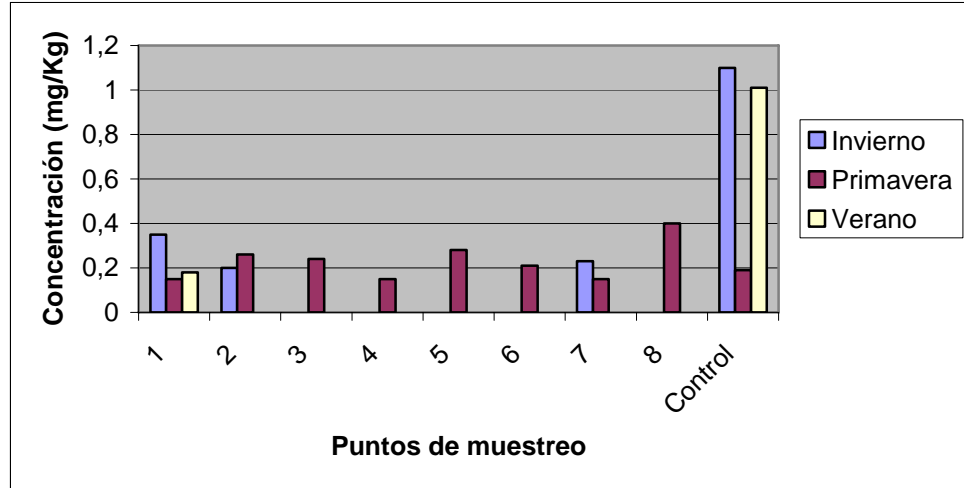
**Gráfico N° 6:**

Concentración de Cr (mg/kg) en tallo de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

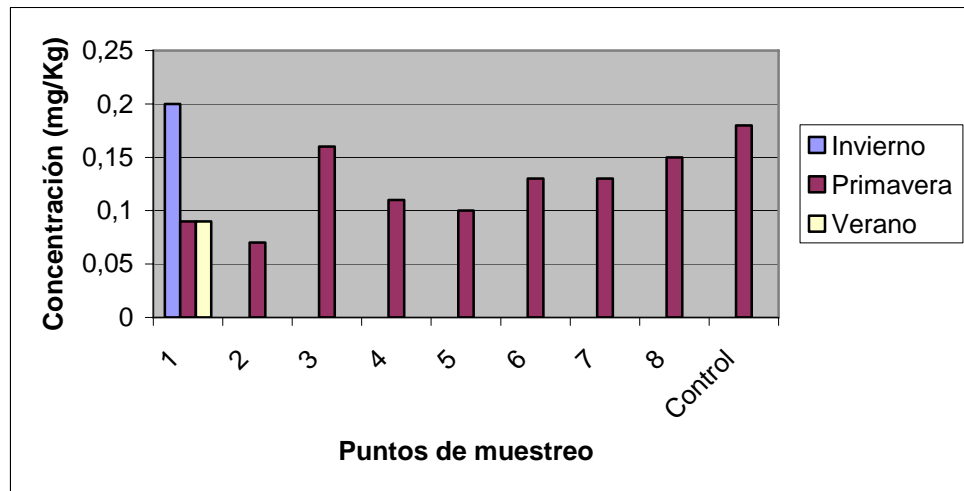


**Gráfico N° 7:**

Concentración de Cd (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

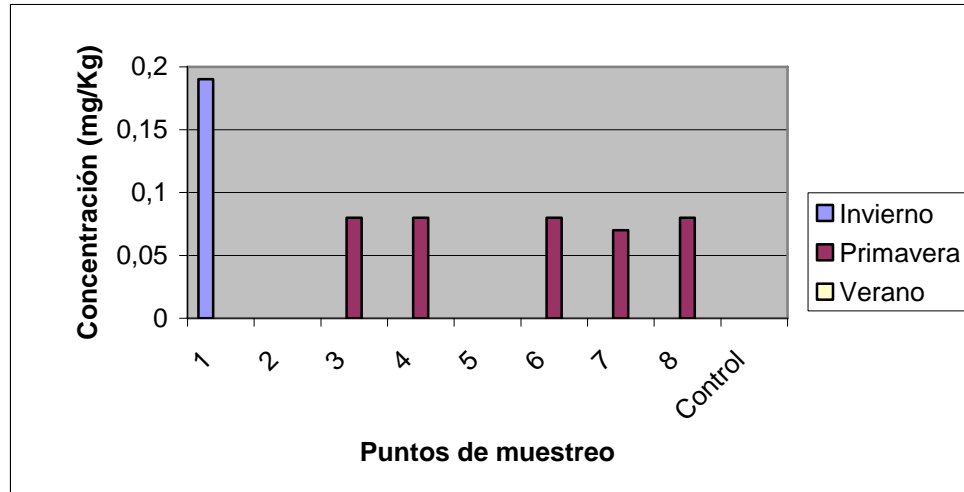
**Gráfico N° 8:**

Concentración de Cd (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

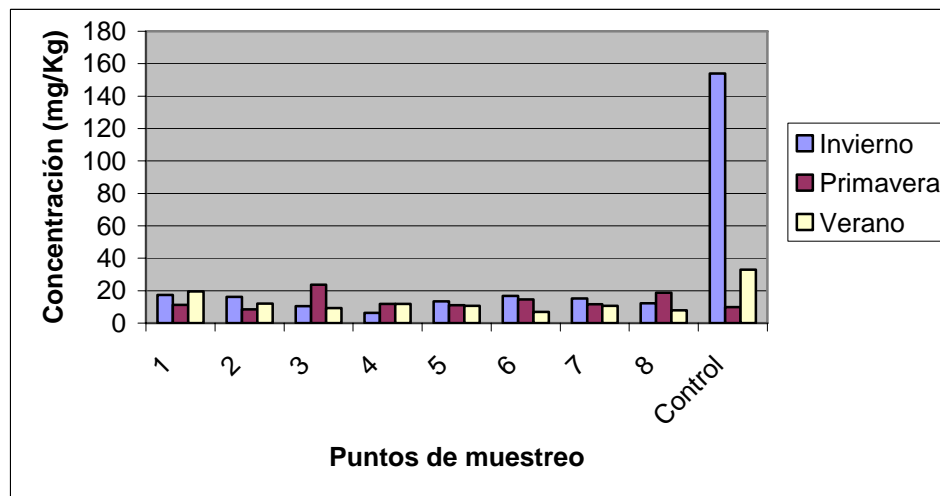


**Gráfico N° 9:**

Concentración de Cd (mg/kg) en tallo de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

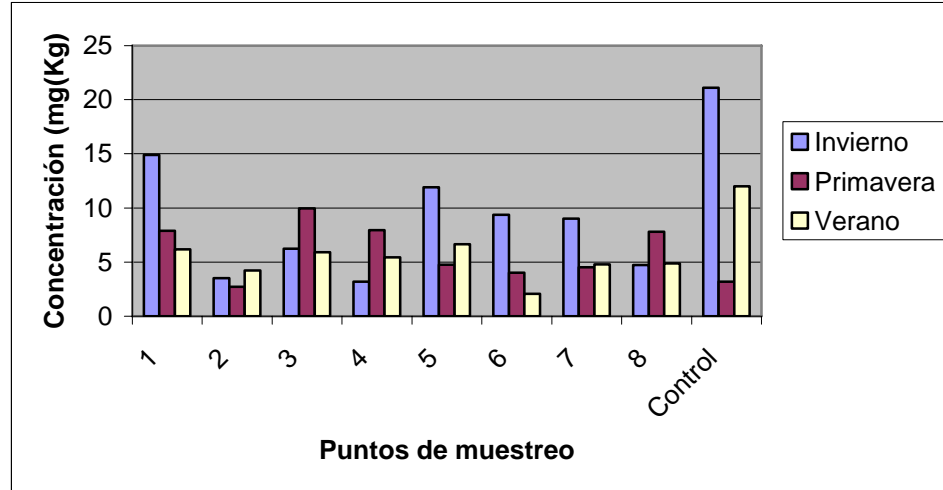
**Gráfico N° 10:**

Concentración de Cu (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

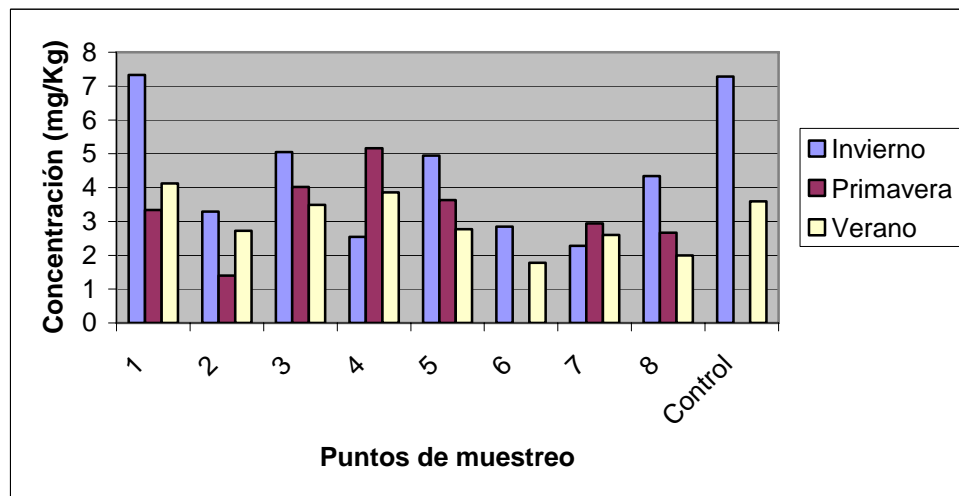


**Gráfico N° 11:**

Concentración de Cu (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

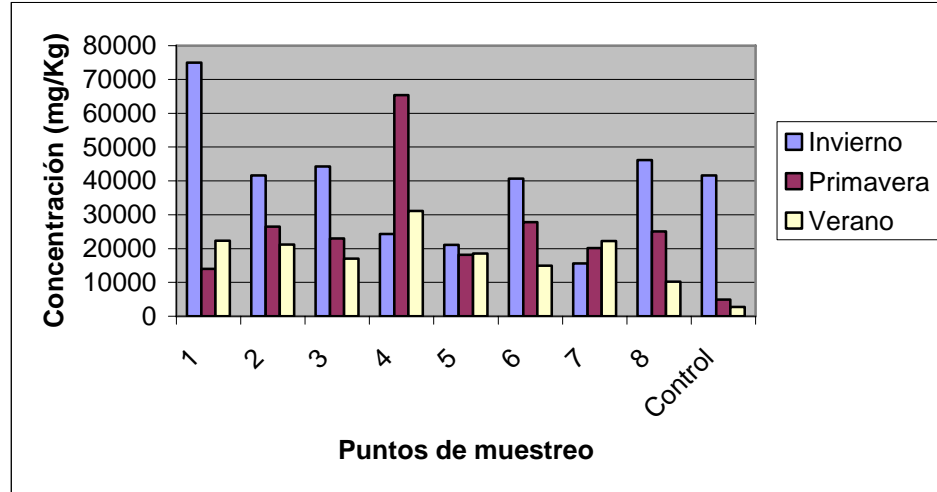
**Gráfico N° 12:**

Concentración de Cu (mg/kg) en tallo de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

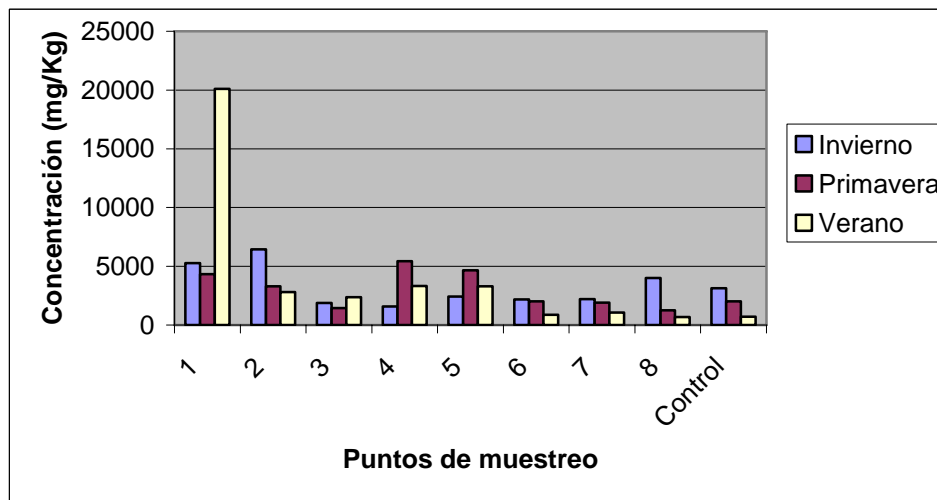


**Gráfico N° 13:**

Concentración de Fe (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

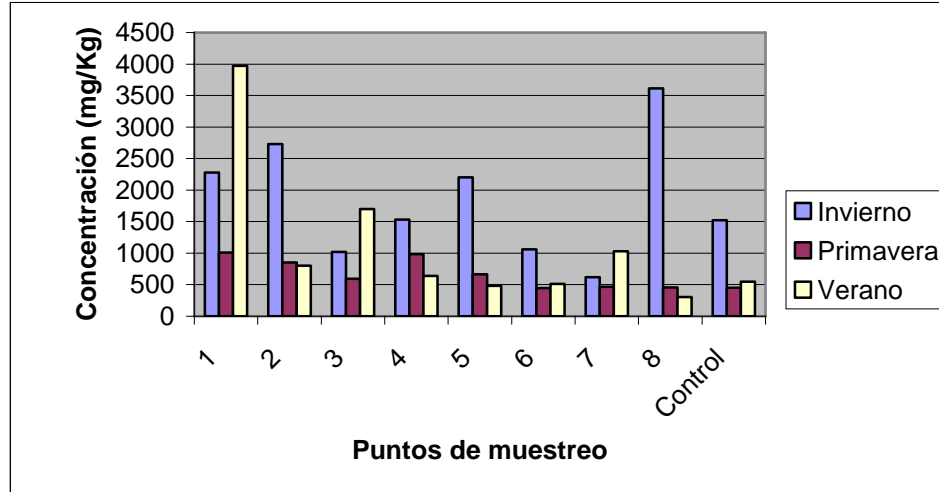
**Gráfico N° 14:**

Concentración de Fe (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

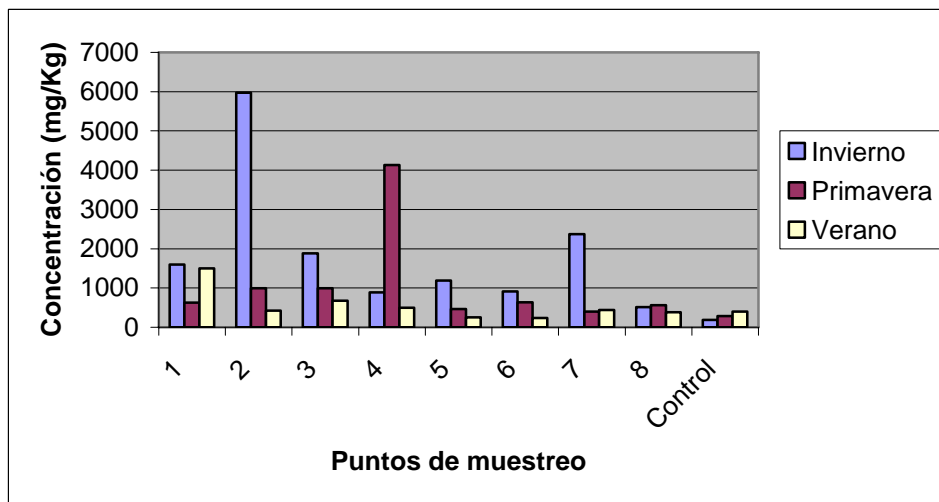


**Gráfico N° 15:**

Concentración de Fe (mg/kg) en tallo de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

**Gráfico N° 16:**

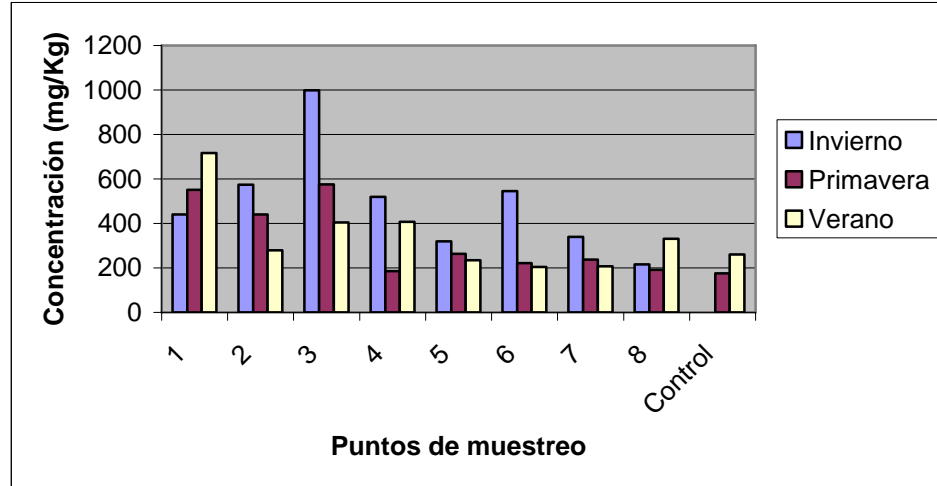
Concentración de Mn (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.



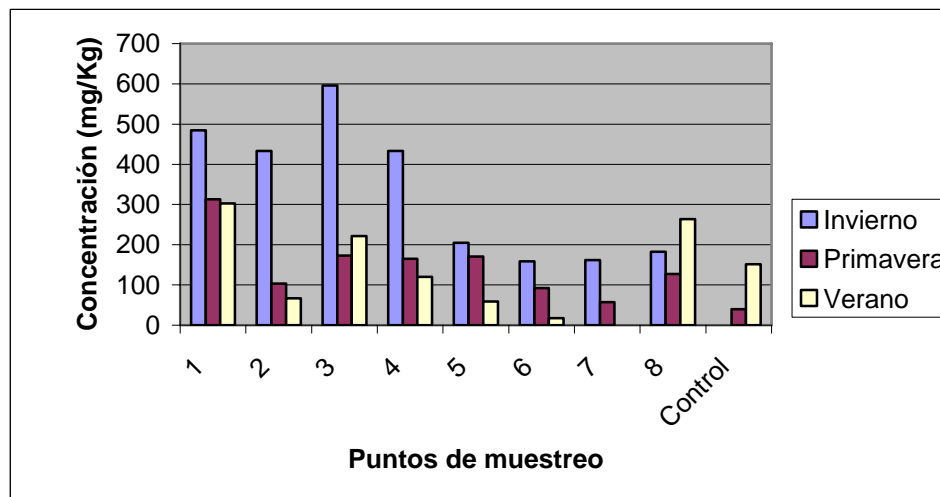


**Gráfico N° 17:**

Concentración de Mn (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

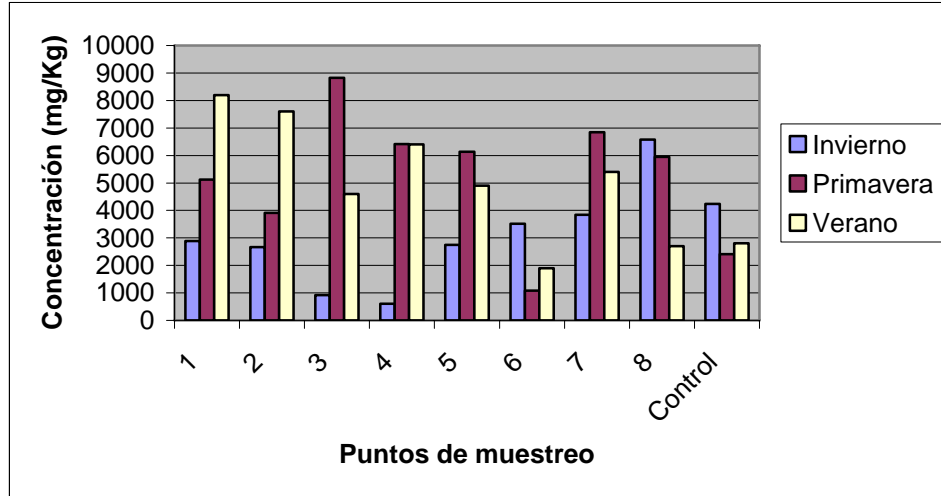
**Gráfico N° 18:**

Concentración de Mn (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

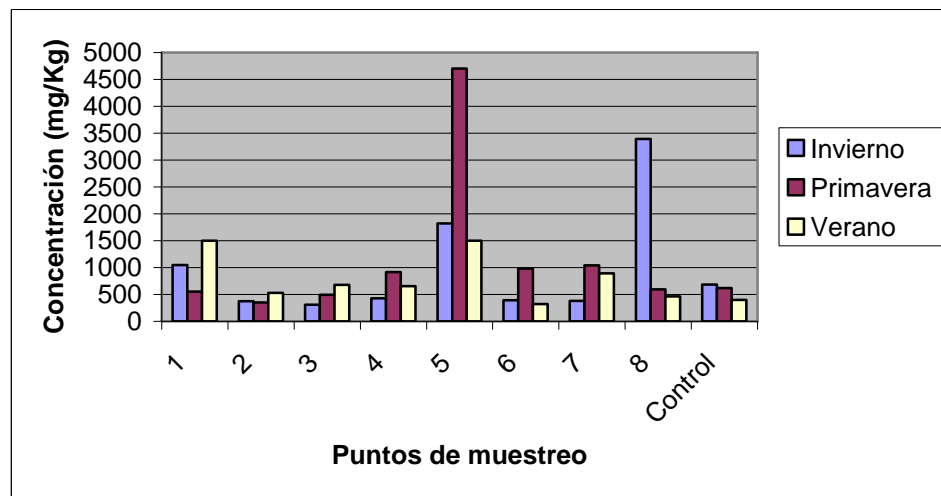


**Gráfico N° 19:**

Concentración de Al (mg/kg) en raíz de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

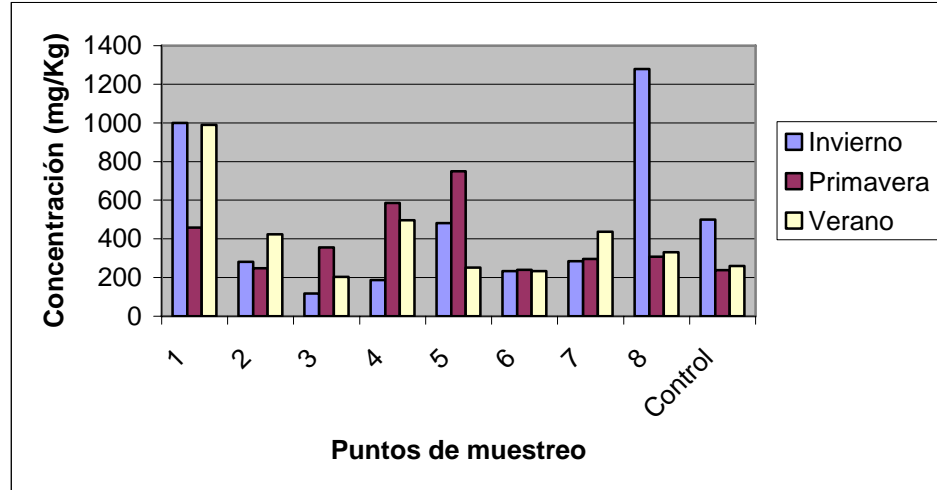
**Gráfico N° 20:**

Concentración de Al (mg/kg) en rizoma de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

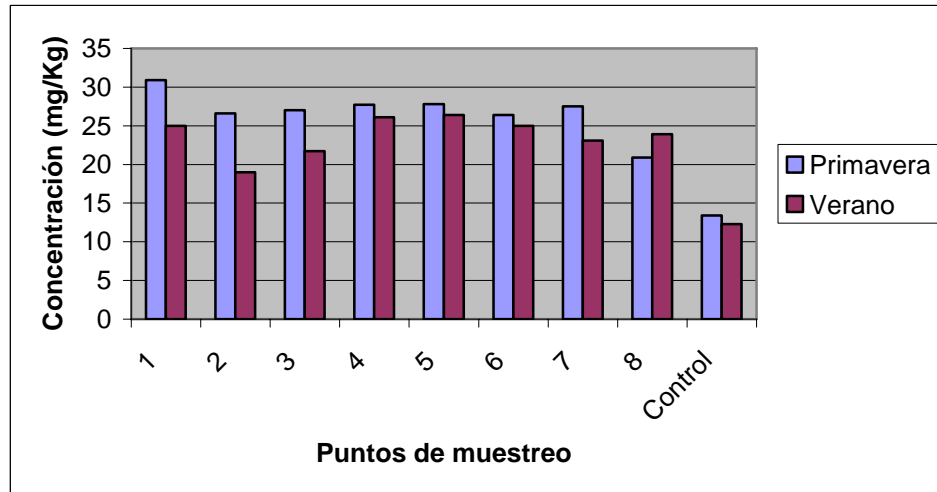


**Gráfico N° 21:**

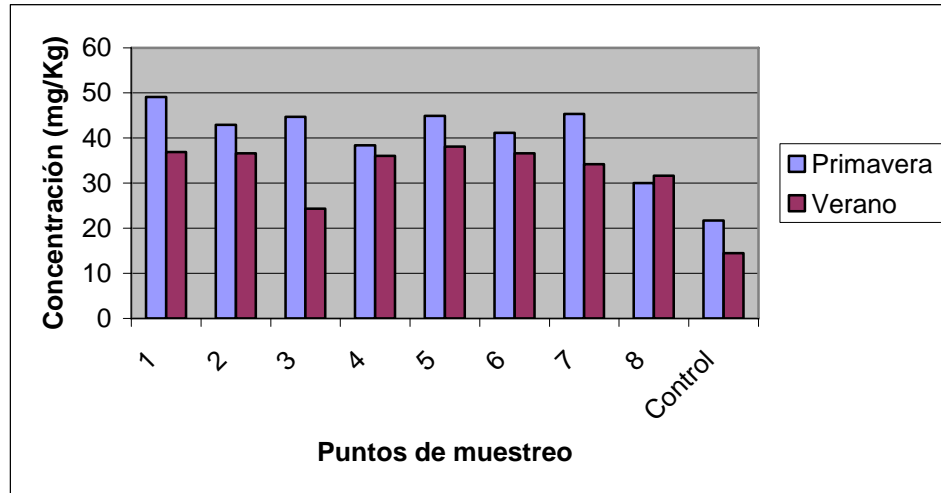
Concentración de Al (mg/kg) en tallo de *Scirpus californicus* en las diferentes estaciones.

**Gráfico N° 22:**

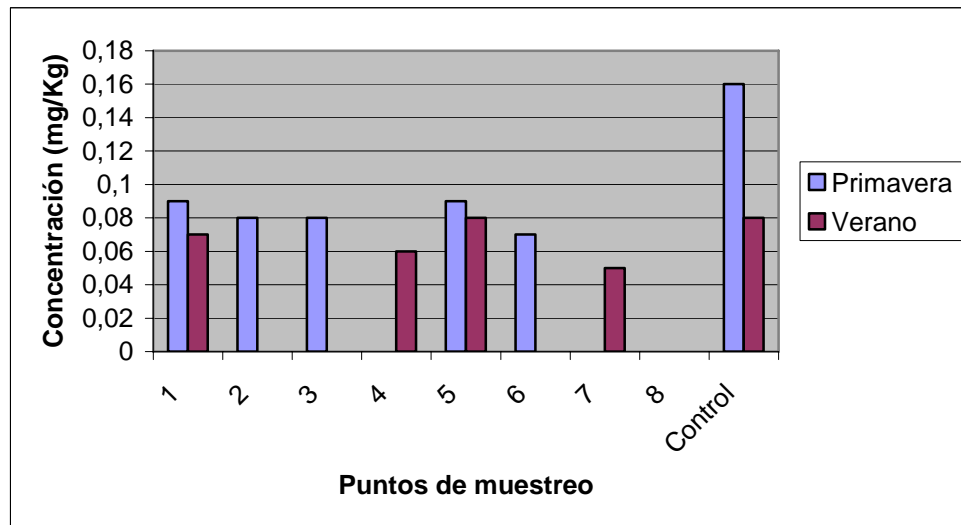
Concentración de Ni (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas.



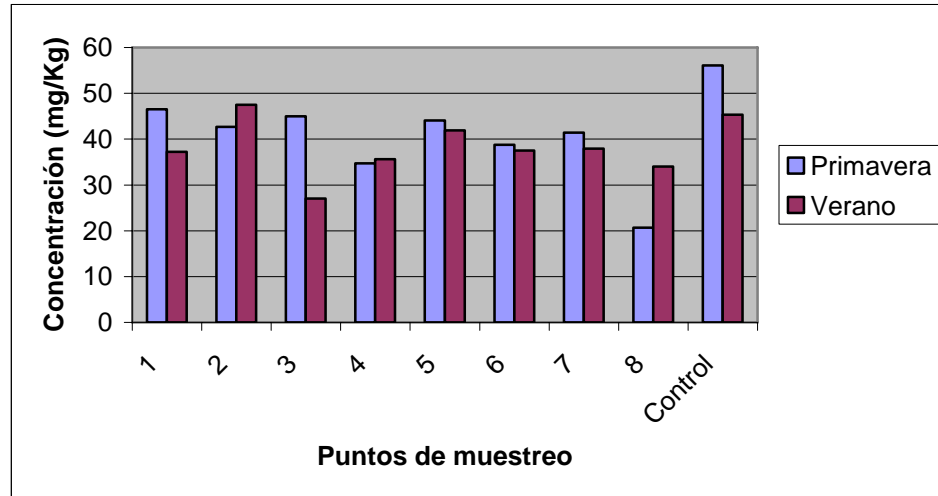
**Gráfico N° 23:**  
Concentración de Cr (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas.



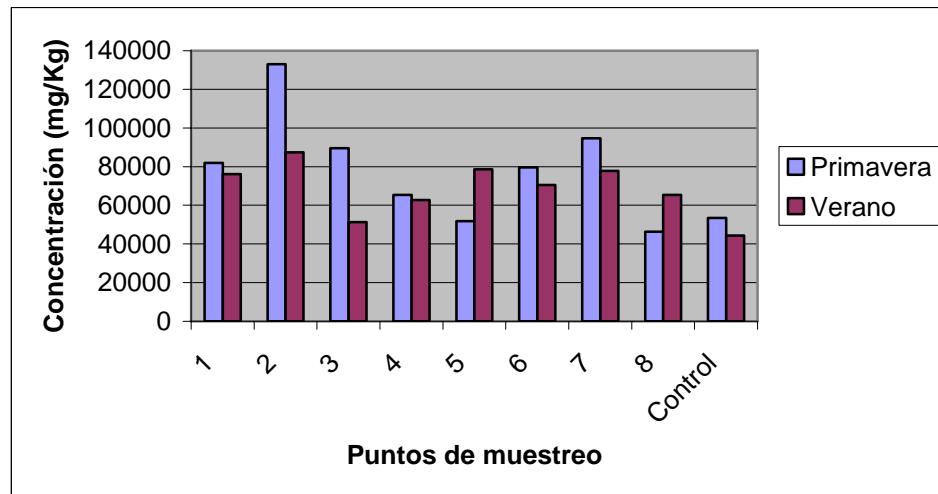
**Gráfico N° 24:**  
Concentración de Cd (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas.



**Gráfico N° 25:**  
Concentración de Cu (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas.

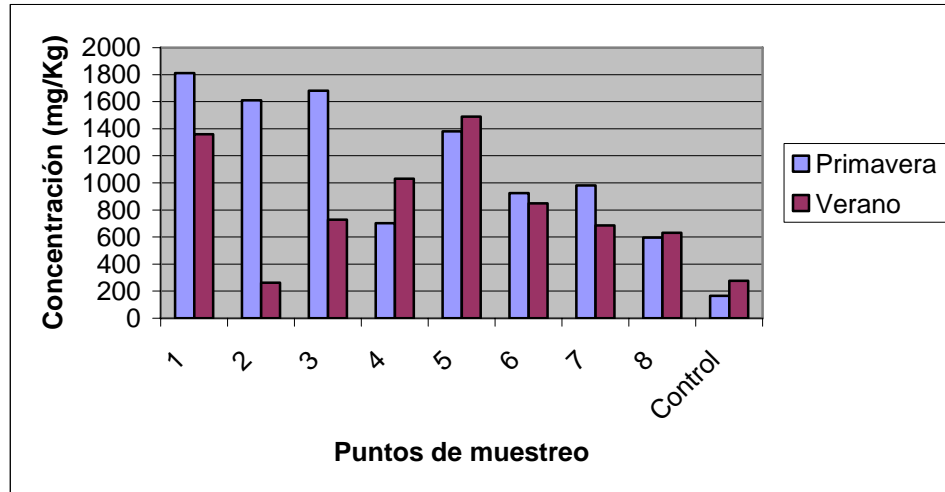


**Gráfico N° 26:**  
Concentración de Fe (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas.

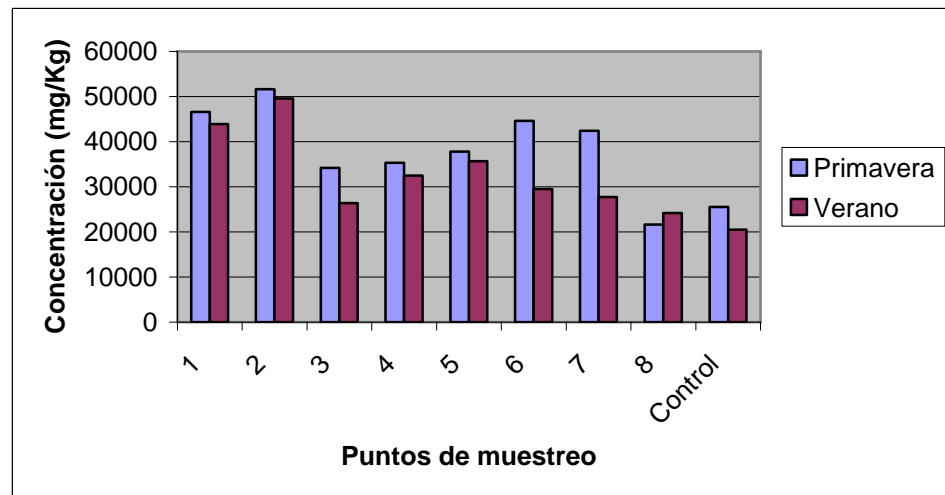


**Gráfico N° 27:**

Concentración de Mn (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas.

**Gráfico N° 28:**

Concentración de Al (mg/kg) en sedimento durante las estaciones muestreadas



# **ANEXO 4**

**Tabla de resultados de diferentes estudios bibliográficos**

**Tabla Nº 15:** 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.

<b>Metal</b>	<b>No contaminado</b>	<b>Contaminación Moderada</b>	<b>Contaminación Alta</b>
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 Nº 16:** Concentración de metales pesados (expresados en ppm) en sedimentos no contaminados según la USA/EPA y Canada/OME (1991).

<b>Metales</b>	<b>USA/EPA</b>	<b>Canada/OME</b>
As	3-8	8
Cr	25-75	25
Cu	25-50	25
Ni	20-50	25
Pb	40-60	50
Zn	90-200	100

**Tabla Nº 17:** Concentración de metales pesados en muestras de sedimento recolectados de la estación Nº 4 ubicada en el río Cruces (Villalobos, 1997). Todos los resultados están expresados en ppm.

<b>Muestra</b>	<b>Profundidad (cm)</b>	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
4A	0-5	11.15	89.00	55.45	65.95	7.8	66.70
4B	5-10	12.70	94.80	57.85	60.30	6.15	68.00
4C	10-15	12.05	93.70	60.00	35.50	8.15	73.50
4D	15-20	9.65	57.75	49.45	19.50	6.40	65.30
4E	20-25	11.15	81.15	62.95	29.30	8.20	69.20
4F	25-30	10.50	84.85	55.80	59.50	10.25	104.70