



# Universidad Austral de Chile

Facultad de Ciencias  
Escuela de Química y Farmacia

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

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

**MARVIN ANTONIA SALDIVIA VERA**

VALDIVIA-CHILE

2005

*Sigue Adelante! No te detengas en el camino! No importa cuántas veces hayas caído, sino...Cuántas veces te has levantado! Lleva en tu mente la certeza de que cuando una puerta se te ha cerrado. Otra mas grande te espera abierta al final del camino!*

*Cuando sientas que las fuerzas te abandonan, recuerda otras veces, que sí estuviste sin ellas, y milagrosamente las cosas se solucionaron! Y todo esto porque actuaste bien y con la conciencia limpia, pero Sobretudo porque... ¡Dios Estaba Contigo! Redobla tu fe y con ella alienta tu esperanza en la Seguridad de que el mañana será mucho mejor. ¡¡¡Arriba ese Ánimo!!!! Sigue adelante con la vista al frente y el paso firme, que nada te detenga!*

*Triunfan aquellos que: Saben cuándo luchar y cuándo no, que saben discernir, y son visionarios. Si tus sentimientos, tu fuerza y tu valor son mejores cada día y te conoces a ti mismo, conocerás a los demás. No discutas con aquellos que se esconden en la profundidad de las sombras y son expertos en el arte de la envidia. Tu vuela por elevadas cumbres de los cielos y cuando tengas que combatirlos, actúa como el águila, planea primero, y luego caes en picada, con la velocidad del rayo, que destruye la ignominia.*

*No tengas miedo en reconocer que eres bueno y talentoso....*

*Ludy Mellt Sekher*

***A pesar de que muchas cosas no son como uno espera, doy gracias a la vida por darme la oportunidad de comenzar mi camino profesional con el hermoso regalo de ser mamá.***

***Estos nuevos pasos los doy junto a mi amado compañero, marco, y a ti, mi hermosa belén.***

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al Laboratorio de Nutrientes y Elementos trazas, Instituto de Química, por el financiamiento otorgado a este proyecto.

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

Al Profesor Bernardo Jara, por su apoyo incondicional, su paciencia, buena disposición, por esas amenas conversaciones y grandes consejos.

A mis Padres, mis Hermanos y Sobrinos, por su apoyo y ayuda durante toda mi Carrera.

A Marco, por acompañarme en este largo camino, por su infinita paciencia y por estar en los momentos más difíciles.

A mis amigas Pamela, Carola, Soraya, a los Compañeros de Tesis, Norma, Jenny y Ximena, a los Compañeros de Casa y de Curso, por sus palabras de ánimo y por las gratificantes conversaciones y carretes que desarrollamos a lo largo de todo este proceso estudiantil.

... a Dios por darme esa alegría, ánimo y fuerza que me caracteriza y me permite seguir adelante.

***¡A todos infinitas Gracias!***

## ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE.....	4
RESUMEN.....	6
SUMMARY.....	7
INTRODUCCIÓN.....	8
MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
Área de estudio.....	31
Muestreos.....	31
RESULTADOS.....	36
Hígado y riñón de Cisne de Cuello Negro.....	36
➤ Cadmio (Cd).....	36
➤ Cobre (Cu).....	37
➤ Hierro (Fe).....	37
➤ Manganeso (Mn).....	38
➤ Mercurio (Hg).....	38
➤ Zinc (Zn).....	39
➤ Otros Metales.....	39
<i>Egeria densa</i> (Luchecillo).....	40
➤ Hierro.....	40
➤ Manganeso (Mn).....	41
➤ Níquel (Ni).....	41
➤ Otros Metales.....	42
Sedimento.....	43
➤ Cobre.....	43
➤ Cromo.....	44
➤ Hierro.....	44
➤ Manganeso.....	45
➤ Mercurio.....	46
➤ Níquel.....	46
➤ Otros Metales.....	47

Coloración de las aguas del río Cruces y humedales adyacentes.....	48
➤ Cobre. ....	48
➤ Hierro. ....	49
➤ Manganeso. ....	49
➤ Otros Metales.....	50
Calidad de las aguas del río Cruces. ....	51
➤ Cobre. ....	51
➤ Hierro. ....	51
➤ Manganeso. ....	52
➤ Zinc. ....	52
➤ Otros Metales.....	52
DISCUSIÓN. ....	54
CONCLUSIÓN. ....	66
LITERATURA CITADA.....	69
ANEXO 1.....	81
Tablas y figuras de los distintos lugares de muestreos .....	81
ANEXO 2.....	89
Metodología de tratamiento de las Muestras .....	89
ANEXO 3.....	97
Resultados (Tablas y Gráficos).....	97
ANEXO 4.....	124
Tablas de resultados de diferentes Estudios bibliográficos .....	124

## RESUMEN.

Durante el último año, el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, ha sufrido cambios en su fisonomía, caracterizado primariamente por la migración y muerte de los cisnes de cuello negro. El recuso vegetal más importante para estas emblemáticas aves también se vió afectada, al igual que la calidad de las aguas y cubierta sedimentaria del río Cruces.

Se detectó y cuantificó los metales As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn, en muestras de hígado y riñón de cisne, *Egeria densa*, agua y sedimento recolectados de estaciones ubicadas dentro y fuera del Santuario. En el análisis de estas muestras se utilizo Espectrometría de Absorción Atómica en su modalidad Llama para los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, Generador de Hidruros para As y “Cool Vapor” en el caso de Hg.

De todos los metales analizados en los órganos de cisne se encontró que la concentración de Fe en hígado fue particularmente alta con un promedio de  $1,60 \times 10^4$  mg/Kg peso seco.

Tanto en *Egeria densa* como en las muestras de sedimento, se encontraron altas concentraciones de Fe y Mn. Las concentraciones promedios de Fe y Mn en *Egeria densa* fueron de  $3,10 \times 10^4$  y  $9,03 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, respectivamente a su vez que en las muestras de sedimento la concentración promedio de Fe y Mn fueron de  $4,22 \times 10^4$  y  $1,17 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, respectivamente.

También se encontraron altas concentraciones de Fe y Mn en los análisis realizados a las muestras de aguas de río Cruces.

Con este estudio se puede inferir que existe contaminación en el Santuario y que esta contaminación es de origen antropogénico.

## SUMMARY.

During the last year the Carlos Andwanter Natural Sactuary, has demonstrated variation in its appearance, characterized primarily by the migration and death of the black neck swans. The most abundant vegetablefood, *Egeria densa*, for these birds was also affected like the water quality and sedimentary cover from Cruces river.

The metals detected and quantified are As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb and Zn, in samples such as liver and kidney of swan, *Egeria dense*, water and sediment collected from different areas located inside and outside the Sanctuary. Flame Atomic Absorption Spectrometry was used to analyze Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn and Hydride Generation for As and "Cool Vapor" was used for Hg.

Among the various metals analized, Fe was found at highest concentration level with an average of  $1,60 \times 10^4$  mg/Kg dry weight.

*Egeria densa* as the sediment samples showed high concentration of Fe and Mn. The averages concentrations of Fe and Mn in *Egeria densa* were  $3,10 \times 10^4$  and  $9,03 \times 10^3$  mg/Kg dry weight, respectively. While in sediment samples the average concentration of Fe and Mn were of  $4,22 \times 10^4$  and  $1,17 \times 10^3$  mg/Kg of dry weight, respectively

High concentrations of Fe and Mn were also found in water samples from Cruces river.

It is concluded that there is contamination in the Sanctuary by the heavy metals analized in this study exists and that contamination as an anthropogenic.

## INTRODUCCIÓN.

Todos los procesos que involucran la obtención de una determinada materia prima, su transformación, depósito y transporte y luego su utilización y consumo, originan algún tipo de emisión de material o de residuo, los que llegan al medio ambiente e interaccionan con alguno de sus componentes para alcanzar, finalmente, a través de la cadena alimenticia al Hombre (Baran, 1995). Muchos de estos residuos no son biodegradables y por lo tanto su permanencia en el ambiente plantea una amenaza a largo plazo para la salud pública y la vida silvestre (Paredes, 1998; Alarcón, 2003).

Entre los muchos contaminantes que se vierten al medio ambiente, los metales pesados han recibido especial atención por sus efectos tóxicos duraderos, por no ser biodegradables (Gallo & Campos, 1997),.

A la hora de hablar de metales pesados, surgen varias definiciones para un mismo término. Así encontramos a Harrison & Hoare, 1980 quienes al referirse a los metales pesados lo definen como un conjunto de elementos químicos clasificados como elementos de transición y no transición, estos últimos pertenecen a los grupos III, IV, V y VI de la tabla periódica, aunque dentro de ellos se encuentren elementos como As el cual es un metaloide. También relacionan este concepto desde el punto de vista nutricional al asociarlo con el término “metales trazas”, en cuyo significado se indica la presencia de los metales en un determinado organismo como un requerimiento esencial y el cual debe presentarse en bajas concentraciones.

Otro autores como Pinochet y col. (2002) definen a los metales pesados haciendo referencia a sus características químicas como la densidad, es decir, considera como metales pesados a aquellos elementos químicos con una densidad mayor que un cierto valor, usualmente 5 a 6 g/cm<sup>3</sup>

Como no existe una definición exacta y universal para este término, es necesario tener en antecedente la existencia de todas estas definiciones que hablan de un mismo término para una mayor claridad y objetividad de la información que se está entregando.

Si bien los metales tienen un origen natural, que provienen de la erosión y lixiviación de las rocas madres, los cuales son transportados por los ríos y/o la atmósfera (Ahumada & Contreras, 1999), durante las últimas décadas han aumentado considerablemente sus concentraciones en las zonas industrializadas, contaminando la atmósfera, la cubierta sedimentaria y las aguas, sistemas que corresponden al soporte de todo el componente biótico (Aracena, 2003).

Tanto el estado físico como el estado químico de un metal son importantes para sus mecanismos de transporte y por tanto su biodisponibilidad (Spiro, 2004), así como igualmente del balance entre la captación y excreción del metal, que realiza el organismo. La eliminación de los metales desde un organismo se produce básicamente a través de la excreción y muda del exoesqueleto. De este modo la porción de los metales que es retenida por el organismo, es usualmente transferido a los niveles tróficos más altos (Mercado, 2004).

Otra característica que hace que los metales pesados sean tan peligrosos es su tendencia a acumularse en los organismos. Por esta causa, cantidades reducidas y en apariencia inofensivas absorbidas durante un largo periodo de tiempo llegan a alcanzar niveles tóxicos, este fenómeno recibe el nombre de Bioacumulación (Nebel, 1999). La bioacumulación que ocurre en el individuo se agrava conforme avanza la cadena alimenticia. Cada organismo acumula la concentración de sus alimentos, de modo que la concentración en su cuerpo es muchas veces mayor que en éstos. El siguiente organismo de la cadena tiene ahora un alimento más contaminado y acumula el agente a un grado aún mayor. Este efecto multiplicador de la bioacumulación a lo largo de la cadena alimenticia se llama biomagnificación (Nebel,

1999). Especies en el nivel superior de la cadena trófica, como por ejemplo el visón (*Mustela vison*) o el águila pelada (*Haliaeetus leucocephalus*) han registrado concentraciones 25 millones de veces mayor que las encontradas en el agua (CONAMA, 2004).

La acumulación de metales pesados en los organismos es dependiente de factores abióticos como biológicos. Dentro de los factores biológicos tenemos la edad, estado de desarrollo, sexo, especie, tamaño, adaptación fisiológica o genética a altos niveles de substratos metálicos, especificidad del tejido. Los abióticos son la temperatura del agua, salinidad y estacionalidad, especie química del metal y la concentración de iones en el medio, pH y proximidad a los orígenes antropogénicos de metales (Eisler, 2000). Sin embargo, los mas determinantes son la edad, estado de desarrollo, salinidad, temperatura, estacionalidad, y concentración de iones en el medio (Paredes, 1998).

Dentro de los elementos químicos clasificados como metales pesados se encuentran el As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn. La presencia cuantitativa de estos metales, anteriormente mencionados, fueron determinados en este estudio, por lo tanto es necesario profundizar sobre las características químicas de estos elementos y sus compuestos, su origen y como afecta nuestro ambiente y la salud humana cuando se encuentra en concentraciones tóxicas.

El **Arsénico (As)** está presente en cantidades ínfimas en todo tipo de rocas, suelos, agua y aire (IPCS, 2001). El arsénico elemental se obtiene por reacción del trióxido de arsénico ( $As_2O_3$ ) con carbón vegetal. El  $As_2O_3$  es un subproducto de las operaciones de fundición de metales. Se ha estimado que el 70% de la producción mundial de arsénico se utiliza en el tratamiento de la madera como arseniato de cobre y cromo, el 22% en productos químicos de uso agrícola y el resto en la obtención de vidrio, productos farmacéuticos y aleaciones no ferrosas. La extracción y fundición de metales no ferrosos y la utilización de combustibles fósiles son los principales

procesos industriales que contribuyen a la contaminación antropogénica del aire, el agua y el suelo con arsénico (IPCS, 2001).

La toxicidad de un compuesto con arsénico para los humanos depende en gran medida de su forma química, diferenciándose dos grupos de compuestos: los inorgánicos y los orgánicos. Los inorgánicos son los más tóxicos y aparecen sobre todo en aguas (su principal vía de transporte en el ambiente), donde se encuentran principalmente en forma de pentóxido de arsénico ( $As_2O_5$ ) o trióxido de arsénico ( $As_2O_3$ ). Generalmente aparecen por disolución de minerales, aunque también pueden aparecer por contaminaciones industriales, uso de plaguicidas o deposición atmosférica. Los compuestos orgánicos, mucho menos tóxicos que los inorgánicos, se encuentran sobre todo en alimentos y suponen la principal vía de exposición de la población al arsénico. Sin embargo, la exposición al arsénico inorgánico por la ingesta es pequeña, salvo en regiones donde el arsénico inorgánico produce contaminación de aguas de bebida, pudiendo originar envenenamientos crónicos (Aragones *et al*, 2001).

El arsénico inorgánico fue una de las primeras sustancias químicas considerada carcinógena, habiéndose confirmado que su inhalación produce cáncer de pulmón y su ingestión cáncer de piel en humanos. No obstante, mientras que la valoración de riesgo realizada para la vía inhalatoria ha sido aceptada, existen discrepancias sobre la evaluación del riesgo realizada para la ingesta. Aunque no existen datos concluyentes, se sospecha que su ingestión podría aumentar el riesgo de cáncer en otras localizaciones (hígado, tracto gastrointestinal, vejiga, riñón y sistema hematopoyético) (Aragones *et al*, 2001).

El **Cadmio** (Cd) es un metal relativamente raro, usualmente está presente en pequeñas cantidades en minerales de zinc y es comercialmente obtenido como un biproducto 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 bacterias. 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 el cadmio es biológicamente esencial o benéfico; por el contrario ha sido implicado como la causa de numerosas muertes humanas y varios efectos deletorios en peces y vida silvestre. 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 algunas 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). Se concentra principalmente en riñones, hígado y en menor cantidad en cerebro y huesos (Kalisinska *et al.*, 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 metalotioneina, 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 (IPCS, 2000).

Las aves son comparativamente más resistentes a la acción de cadmio. En general el efecto depende del grado de contaminación, la especie y su posición en la cadena alimenticia. Los efectos subletales en aves marinas son similares a la de otras especies e incluyen retardo del crecimiento, anemia, efectos renales y daño testicular. Pero a concentraciones mucho mayor comparado con la biota acuática (Eisler, 2000).

El cadmio ejerce su actividad tóxica en las plantas a nivel de su membrana celular e inhibición del 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. Otros efectos que se han detectados tras la exposición intensa de cadmio figuran trastorno del metabolismo de calcio, la hipercalciuria, formación de cálculos renales, osteoporosis y/o osteomalacia (IPCS, 2000).

El **Cobre (Cu)** es abundante en el medio ambiente y esencial para el crecimiento y metabolismo de todos los organismos vivos (Eisler, 2000).

Las fuentes naturales de exposición al cobre son el polvo arrastrado por el viento, los volcanes, la vegetación en descomposición, los incendios forestales y la dispersión marina. Entre las emisiones antropogénicas cabe mencionar los hornos de fusión, las fundiciones y refinamiento de hierro, las centrales eléctricas y fuentes de combustión como los incineradores municipales.

(IPCS, 2000). Así como también se pueden encontrar en fertilizantes, pesticidas y fungicidas (Eisler, 2000).

Se ha demostrado que el cobre tiene efectos adversos en la reproducción, la bioquímica, la fisiología y el comportamiento de diferentes organismos acuático. Se ha observado que concentraciones de cobre de apenas 1-2 ug/L 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, 2000).

Los signos de intoxicación de cobre en aves de corral, consisten en depresión y debilidad con convulsiones y finalmente coma o anemia. Las lesiones macroscópicas incluyen necrosis del proventrículo y el epitelio de la molleja con esfacelamiento de la cubierta (Calnek, 2000).

En las plantas, el cobre forma parte de varias enzimas que intervienen en el metabolismo de los hidratos de carbono, del nitrógeno y de 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, 2000).

Estudios realizados en condiciones de laboratorio por Mal *et al.* (2002), demostraron que *Elodea canadenses* fue altamente sensible a los niveles de cobre, exhibiendo una reducción del crecimiento con concentraciones de 1 ppm. Además de un rápido envejecimiento de las hojas.

Trabajos previos han demostrado que altos niveles de cobre pueden destruir los protoplastos de la célula de *E. canadensis*. El Cobre puede afectar directamente el aparato fotosintético de *E.*

*canadensis* por interacción con las enzimas, incluyendo el reemplazo del átomo central de la clorofila, magnesio, generando una molécula afuncional.

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).

La forma química en el cual el cromo es biológicamente activa, es la de  $\text{Cr}^{3+}$ , forma que es esencial en mamíferos para una mantención eficiente del metabolismo de glucosa, lípidos y proteínas, a diferencia del  $\text{Cr}^{6+}$  que es potencialmente tóxico, y se encuentra en el medio ambiente como resultado de las emisiones de las industrias y de desechos domésticos (Eisler, 2000).

El cromo utilizado en fertilizantes pueden ser un importante origen de contaminación de cromo en el suelo, agua y algunos alimentos. En general, los elevados niveles de cromo en diversos sistemas biológicos han sido positivamente relacionados con el incremento del uso del metal en industrias, fundiciones, manufactura química e inhibición de la corrosión.

Tanto  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  pueden existir en el medio acuático con poca materia orgánica, sin embargo, en condiciones oxigenadas, el  $\text{Cr}^{6+}$  es la forma predominante en sistemas acuáticos. Las plantas acuáticas acumulan cromo producto de la absorción de éstos en el agua. La inhibición de la fotosíntesis parece ser un síntoma de toxicidad de cromo en plantas acuáticas como *Macrocystis pyrifera* (Eisler, 2000).

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 causados 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).

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 (Gonzalez, 1997). Altos niveles de cromo son 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).

El **Hierro (Fe)** es considerado el elemento de transición más ampliamente difundido entre los seres vivos, encontrándose en todas las formas de vida, desde una bacteria hasta el hombre (Baran, 1995).

De todos los elementos trazas esenciales para la vida, el hierro es del que se requiere 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 responsable del transporte de electrones (citocromo), de la activación del oxígeno (oxidasas y oxigenasas) y del transporte de oxígeno (hemoglobina y mioglobina) (INTA, 1988).

El hierro 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 formar formas soluble de hierro que puede contaminar cualquier agua que lo atraviese (Gray, 1996).

En plantas el hierro es absorbido por las raíces bajo la forma de  $\text{Fe}^{2+}$  o en cierta medida bajo forma quelatada. La absorción de Fe inorgánico está por lo tanto ligada a la capacidad que tienen las raíces de reducir el pH y reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . La reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  es un estado previo a la absorción.

Cuando existen condiciones para una favorable absorción, pH reducido, la toxicidad de hierro se ve aumentada al reducirse el  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Un síntoma característicos de toxicidad de hierro en plantas es la presencia de puntos necróticos de color marrón en las hojas (Marschner, 1995).

En condiciones aeróbicos el hierro produce radicales libres de oxígeno e hidroxilo, y estos son responsables de la peroxidación de ácidos grasos polinsaturados de la membrana lipídica y la degradación de proteínas en las plantas. Para prevenir el daño oxidativo el hierro tiene que estar incorporado a ciertas estructuras (Por ej. proteínas hem y no hem), con lo cual se controla la reversibilidad de las reacciones de oxido-reducción, generándose una protección antioxidante.

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)** 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).

Es un elemento esencial que está presente en la naturaleza en las rocas, el suelo y el agua. Las rocas de la corteza son una fuente importante del manganeso que se encuentra en la atmósfera. Otras fuentes naturales de manganeso atmosférico dignas de consideración son 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 y los excrementos de los animales.

Dentro de las fuentes antropogénicas de manganeso son los vertidos de aguas residuales municipales, los fangos cloacales, la extracción de minerales y su elaboración, las emisiones procedente de la fabricación de aleaciones de acero y de hierro, el consumo de combustibles fósiles, en una medida mucho menor, las emisiones procedente 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 los microorganismos (IPCS, 2004).

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

El Manganeso (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 oxígenos, es aparentemente el mismo o quizás mayor para manganeso. Esto tiene importante consecuencia en la compartimentación de manganeso en células y la interacción de manganeso y magnesio en nutrición (Marschner, 1995).

Los síntomas de toxicidad del manganeso en las plantas terrestres varían ampliamente dependiendo de la especie e incluyen clorosis marginales, lesiones necróticas y desarrollo deformes de las hojas (IPCS, 2004). Las concentraciones tóxicas del manganeso 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 manganeso oxidado, pero el color marrón no deriva del  $MnO_2$ , sino de la presencia de polifenoles oxidados. Los síntomas de toxicidad se suelen producir con niveles de manganeso del orden de 1000 ppm en judías, 500 ppm en guisantes, 200 ppm en cebada. En el arroz los contenidos pueden alcanzar más de 2000 ppm para que la toxicidad se manifieste (Marschner, 1995).

La toxicidad de manganeso 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 **Mercurio (Hg)** es el único metal líquido en condiciones ordinarias. Es extraído de manera predominante como HgS en mineral cinabrio y es entonces convertido químicamente en una gran variedad de formas y compuestos químicos. Aplicaciones industriales y comerciales claves del mercurio se encuentran en la producción electrolítica de cloro y sosa cáustica; la fabricación de equipo eléctrico, termómetros y otros instrumentos; producción de pigmentos y pinturas; amalgamas dentales y refinamiento de oro (Kosnett *et al.*, 2000).

El mercurio es tóxico en cualquiera de sus formas. Aun en su forma elemental suele ser más tóxico de lo que habitualmente se presupone, produciendo enfermedades crónicas que afectan ante todo a los que están en continuo contacto con él (Baran, 1995).

En su forma oxidada habitual, como  $\text{Hg}^{2+}$ , el mercurio es un agente tóxico muy agudo, fundamentalmente porque a pH fisiológico es muy soluble y no es precipitado por ninguno de los aniones mayoritariamente presentes en los fluidos biológicos. Pero aún más tóxico resultan sus derivados organometálicos, como el  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  y especialmente el catión  $(\text{CH}_3)\text{Hg}^+$ , los que son generados por bacterias alquilantes. La especial toxicidad de estos compuestos se puede explicar en base a su carácter ambivalente lipofílico/hidrofílico, lo que permite penetrar con mucha facilidad las membranas (Baran, 1995).

Este metal se acumula preferentemente en fracciones mitocondriales y nucleares lisosomales, del hígado de las aves (Ikemoto *et al.*, 2004). Algunos de sus síntomas de toxicidad en aves marinas son: incoordinación muscular, hiporeactividad, hipoactividad, lentitud, caída del párpado, tranquilidad, efectos en el crecimiento, reproducción, metabolismo y comportamiento (Eisler, 2000).

La alimentación experimental en aves de corral con bajas concentraciones de metilmercurio, disminuye la producción de huevo, aumenta los huevos con menos cascarón y menor incubabilidad (Calnek, 2000).

El Hg inorgánico no presenta una elevada toxicidad por ingestión, ya que ni el metal ni sus iones respectivos ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y sus complejos) atraviesan de forma efectiva la pared intestinal. Sin embargo el  $\text{Hg}^0$  es muy tóxico por inhalación; en forma atómica es capaz de atravesar las membranas pulmonares y penetrar en el torrente sanguíneo, además puede penetrar en el cerebro. Una vez allí es probable que el metal se oxide y se una a los grupos sulfhidrilo de las proteínas ya que origina los mismos efectos neurológicos que el metilmercurio (Spiro, 2004).

El **Níquel (Ni)** es un nutriente esencial para los animales y probablemente para los humanos (INTA, 1988). Se encuentra en el suelo, el agua, el aire y la biosfera. Los yacimientos metalíferos de níquel están formados por acumulaciones de minerales de sulfuro de níquel y lateritas. La mayor parte del níquel obtenido se destina a la producción de acero inoxidable y a otras aleaciones muy resistentes a la corrosión y a la temperatura.

Las principales fuentes de emisión de níquel a la atmósfera son la combustión de carbón y petróleo para la obtención de calor o energía, la incineración de desechos y fangos cloacales, la extracción minera y la producción primaria de níquel, la fabricación de acero, la galvanoplastia y otras fuentes como la producción de cemento (IPCS, 1991).

En la atmósfera, el níquel se suspende sobre materia particulada. En aguas natural, la especie química dominante es  $\text{Ni}^{2+}$  en la forma de  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ . En suelos alcalinos, los principales componentes de la solución suelo son  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ; en suelos ácidos las especies principales de la solución son  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4$  y  $\text{NiHPO}_4$  (Eisler, 2000).

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

Dependiendo de la concentración de níquel, algunas aves marinas desarrollan una alteración de la densidad de los huesos, se inhibe el crecimiento, trastorno metabólico y reducción de la sobrevivencia como síntomas de toxicidad de níquel (Eisler, 2000).

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 y proteínas y la inhibición de defensas celulares antioxidantes (Eisler, 2000).

El **Plomo (Pb)** y sus compuestos han sido conocidos por el hombre por más de 7000 años, y lo peligroso del Pb es que ha sido reconocido hace menos de 2500 años; siendo uno de los metales más tóxicos y estudiados por la Química ambiental (Alarcón, 2003; Eisler, 2000).

Las fuentes de exposición al plomo en las áreas urbanas –ocupacional y poblacional– se asocian con los desechos y emisiones de industrias tan diversas como la metálica, la cerámica, la producción de latas para envasar alimentos, pinturas, pigmentos, juguetes y baterías, mientras que la exposición doméstica se realiza a través del contacto con las tuberías de plomo y del uso de la cerámica vidriada para cocinar y consumir alimentos (Cortez-Lugo *et al*, 2003).

El plomo trastorna fundamentalmente los procesos bioquímicos de, virtualmente, todas las células y los sistemas del organismo. Se une a las proteínas, particularmente a aquellas de los grupos del sulfhidrilo, de tal manera que puede alterar su estructura y su función, o bien competir con otros metales en los sitios de enlace. Puesto que el plomo es químicamente similar al calcio, interfiere con diversos procesos dependientes de éste (Matte, 2003).

Se han observados deficiencias psicológicas y neurocomportamentales en trabajadores que habían estado expuestos al plomo durante un tiempo prolongado. Por razones neurológicas, metabólicas y comportamentales, los niños son más vulnerables a los efectos del plomo que los adultos (IPCS, 1998).

Desde hace tiempo se sabe que la exposición prolongada a niveles elevados de plomo en el medio laboral provoca neuropatías periféricas. Con niveles más bajos se han observado una reducción de la velocidad de conducción nerviosa. Se ha observado a menudo que dichos efectos son reversibles después de cesar la exposición, según edad del sujeto y duración de la exposición.

El **Zinc (Zn)** es un elemento esencial para las plantas, los animales y esencial para el funcionamiento de más de 70 enzimas de distintas especies (INTA, 1988).

El zinc es usado primariamente en la producción de latón, aleaciones no corrosivas, y pigmentos blancos; en hierro galvanizado y productos de acero; en agricultura como fungicida, y como agente protector en suelos deficientes de zinc; y terapéuticamente en medicina humana. El mayor origen antropogénico de zinc en el ambiente incluye fundiciones y procesadores de mineral, drenajes de mina, aguas residuales domésticos e industriales, combustión de basura sólida y combustibles fósiles, corrosión de superficies galvanizadas y aleaciones de zinc y erosión de suelos agrícolas (Eisler, 2000).

La distribución y el transporte del zinc en el agua, los sedimentos y el suelo dependen de las especies de zinc presentes y de las características del medio ambiente. La solubilidad del zinc está en función sobre todo del pH. Con valores de pH ácido, el zinc puede estar presente en la fase acuosa en su forma iónica. A un pH superior a 8 puede precipitar. La formación de estos compuestos puede aumentar la movilidad y/o la solubilidad del zinc (IPCS, 2001).

En plantas como en otros sistemas biológicos, el zinc existe solo como  $Zn^{2+}$  y no forma parte de reacciones de oxido-reducción. El exceso de zinc se traduce en contenidos elevados en la planta que superan los 400 ppm sin que se pueda realmente fijar el umbral de toxicidad. Se puede producir desequilibrios en la nutrición y se ha demostrado que los contenidos de los tejidos vegetales en fósforo (P) y hierro (Fe) se ven disminuidos (Loué, 1988). Cuando se suministra continuamente, la toxicidad de zinc inhibe la elongación de la raíz, produce clorosis de las hojas y en algunas especies de plantas inhibe la fotosíntesis (Marschner, 1995).

Entre los síntomas de toxicidad de zinc que desarrollan las aves marinas se encuentran: ataxia, paresis, pérdida total del control muscular de sus piernas, lo cual dificulta su disponibilidad para nadar y, los hace altamente susceptible a la depredación, dependiendo de la concentración y de la especie, también produce una alta mortalidad. Se han observados una alta acumulación de este metal en ciertos órganos como: hígado, riñón, ovario y testículo (Eisler, 2000).

La ingesta farmacológica de zinc se ha asociado con efectos que van desde la leucopenia y/o la anemia microcítica hipocrómica hasta la disminución de la concentración de lipoproteínas de alta densidad en el suero. Estas condiciones fueron reversibles al interrumpir la terapia de zinc y administrar un suplemento de cobre.

Los cursos de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incremento notablemente la cuantía de los vertidos (Rosas, 2001).

Muchos de estos metales se vierten en el ambiente, afectando de forma perjudicial a diversos ecosistemas, como el acuático, que actúa como receptor temporal o final de estos contaminantes. Ravera *et al.* (2003) indicaron que la concentración de contaminantes en el agua solamente indica la situación a la hora del muestreo.

Estos contaminantes una vez vertidos en aguas se unen a los sedimentos finos suspendidos en la columna de agua a través de distintas formas de absorción tales como, floculación de metales absorbidos en la superficie de partículas finas de sedimento que al conglomerarse forman partículas de mayor tamaño que sedimenta a mayor velocidad, arrastrando consigo a más partículas hacia el fondo (Villalobos, 1997). De esta manera las partículas que estuvieron suspendidas y que interactuaron químicamente con los elementos disueltos en el agua, al sedimentar se disponen secuencialmente sobre el fondo (Ahumada, 1999). Bajo este escenario, los sedimentos, uno de los principales reservorios de estos elementos, actúan como recursos secundarios de contaminación en el medio ambiente marino (Acosta *et al.*, 2000) o como resumidero de sustancias y/o elementos producidos en forma natural o por actividad antropogénica. De esta manera la composición química de los sedimentos esta influenciada por los procesos y equilibrios que ocurren en la columna de agua (Ahumada, 2002).

Los sitios sedimentarios durante su formación se ordenan en estratos superpuestos, dejando un registro de los compuestos químicos que entran a los ambientes acuáticos (Ahumada, 2004). Por

lo tanto resulta útil determinar contaminación metálica en sedimentos porque la columna de sedimento refleja de mejor manera el grado de contaminación con metales en el cuerpo de agua costero, que en la columna de agua. Además de proporcionar información de los cambios de los niveles de metales en el tiempo, ya sea reciente o histórico (Ryan & Window, 1988). Sin embargo, una de las dificultades en la interpretación de este tipo de estudios reside en que el total de metales presente en los sedimentos contemporáneos está compuesto por una parte natural y otra antropogénica, pero es probable que la especiación química de los metales de origen natural y antropogénica sea diferente, esta última presenta formas más lábiles (Maddock & Lopes, 1988). Además las partículas más finas del sedimento (fango) se caracterizan por ser aquellas en donde se adsorben los metales traza de origen natural y antropogénico, en tanto que las partículas más gruesas (arena) llevan consigo solamente la señal natural de metales traza de la roca madre (Aracena, 2003).

Chile cuenta con humedales de gran importancia, de reserva natural y turística, tales como el lago Chungará en el Norte, el Peral y Peñuelas en el centro y la Hoya hidrográfica del río Cruces en la zona sur del país. En estas como en la mayoría de las zonas húmedas de América y Chile, las aves forman un componente importante de este ambiente, siendo las aves acuáticas el grupo más abundante y característico.

El Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter en el Río Cruces, es el sitio que Chile incorporó como Humedal de importancia internacional al momento de adherirse a la Convención Ramsar (Ley de la Republica desde el año 1981). Estas tierras húmedas o humedales se caracterizan principalmente por ser ambientes ricos en agua, diversidad del paisaje, abundante flora y fauna (Corti, 1996).

El ecosistema del río Cruces y sus afluentes se caracterizan por estar constituidos en un 67,5% de plantas acuáticas y palustres autóctonas y en un 32,5% de alóctonas, lo que indica el grado de intervención humana que éste presenta. *Egeria densa* cubre entre el 99 – 100% de la pradera sumergida del río Cruces, siendo la planta acuática predominante del área (Ramírez y col., 1981). La avifauna del sector está formada por más de 60 especies, entre las cuales destacan, aparte de los Cisne de cuello negro (*Cygnus melanocorypha*), las taguas (*Áulica spp.*), garzas (Ardeidae), el Yeco (*Phalacrocorax brasilianus*), algunos zambullidores (*Podicipidae*), patos (*Anatinae*), algunas rapaces como Águila pescadora (*Pandion haliaetus*), el Tiuque (*Milvago chimango*) y el Traro (*Polyborus plancus*) (Corti, 1996).

En la naturaleza las plantas acuáticas y palustres cumplen un importante papel debido a sus roles en la producción de oxígeno, ciclo de los nutrientes, control de la calidad de las aguas, estabilización de sedimentos, y proporcionando un hábitat y abrigo para la vida acuática.

Los luchecillos son plantas acuáticas, sumergidas frecuentes en ambientes dulceacuicolas de todo el mundo. Pertenecen a la Familia *Hydrocharitaceae*, de las Monocotiledóneas y a los géneros *Elodea* y *Egeria* (Ramírez, 1980).

*Egeria densa* es nativa de Sudamérica, específicamente de países como Brasil, Uruguay y Argentina y ha sido introducida en muchas regiones del mundo, donde se conoce como “peste de agua argentina”.

Esta hierba acuática está arraigada al sustrato mediante raíces adventicias, con un largo tallo, ramificado, que lleva abundantes hojas pequeñas, enteras, sin mayor diferenciación morfológica. Sólo las flores suelen sobresalir en la superficie del agua. Viven en ambientes lénticos o lóticos de poca corriente, y escasa profundidad (2 m como máximo) y mucho sedimento en el sustrato (Ramírez y col., 1981). *Egeria densa* es capaz de retener grandes cantidades de sedimento; de aquí

que al desaparecer, el fondo del cuerpo acuático queda sin protección y el sedimento es resuspendido, provocando un enturbamiento del agua (Hauenstein & Troncoso, 1984).

Los hidrófitos actúan tomando los metales de los sedimentos a través de sus raíces o de la columna de agua, a través de sus hojas. Los que pueden quedar disponible para vertebrados e invertebrados herbívoros, ingresando de este modo a la cadena alimenticia. Su naturaleza inmóvil lo hace un efectivo bioindicador de contaminación metálica, pues ellos representan los niveles reales de contaminación del sitio que habitan. Las mayores concentraciones de metales se han reportado en las raíces (Harris & Davidson, 2002).

En el pasado, la comunidad de *Egeria densa* ocupaba aproximadamente 23 km<sup>2</sup> dentro del Santuario, superando en extensión incluso a los pantanos de totora (*Scirpus californicus*, 6,7 km<sup>2</sup>). Debido a su alto contenido de agua, la biomasa de esta planta alcanzaba a 131g/m<sup>2</sup>. Hoy en día, *Egeria densa* prácticamente ha desaparecido del Santuario y humedales adyacentes, fenómeno que ocurrió probablemente en un lapso de 6 meses (CONAMA, 2005).

Esta planta acuática sirve de alimento a varias especies de aves, entre ellas los cisnes de cuello negro, esta última constituye un componente importante de estos ambientes llamados Humedales (Corti, 1996).

Estos cisnes son las aves acuáticas más grande conocida en el país. Esta dotada de un plumaje blanco a excepción de la cabeza y cuello que son negros. Las patas son rosadas, la ranfoteca es gris-azulosa con su base superior coronada por una carúncula bermellón (CONAMA, 2004).

Viven de plantas acuáticas, peces, moluscos, insectos, etc, aunque prefieren los alimentos vegetales antes que los de origen animal. Obtiene su sustento filtrando el agua; introduce el pico en el agua de poca profundidad y ligeramente lo abre y cierra, haciendo que el agua circule por dentro del pico (Agenjo, 1964). Según Corti 1996, por el análisis realizados a algunas fecas de

cisne recolectados del Santuario, determinó que *Cygnus melanocorypha* consume 99% *Egeria densa*, lo que indicaría que este cisne es exclusivamente herbívoro.

Esta ave puede también consumir plantas natantes y ocasionalmente salir a pastorear en praderas de vegas aledañas a estuarios y ríos. Cuando esto ocurre con mayor frecuencia, revela la falta de plantas acuáticas para el consumo de los cisnes de cuello negro o la respuesta ante cambios ecológicos como los que han ocurrido en el río Cruces durante el año 2004.

Las aves son útiles bioindicadores de contaminación, porque son sensibles a cambios ambientales y ocupan niveles tróficos más altos tendiendo a acumular sustancias tóxicas en sus organismos, por lo tanto son útiles para estudios de bioacumulación (Jaspers *et al.*, 2004).

La población de cisnes del Santuario del río Cruces se ha reducido a partir de la extraordinaria alza en su número que hubo entre los años 1988 y 1989, cuando llegó a casi 7000 individuos. De un promedio de aproximadamente 5000 cisnes presentes durante el año 2003, persisten en el humedal hoy en día aproximadamente 220, a la vez que cerca de 800 se ubican en cauces tributarios y aproximadamente 2050 en humedales cercanos a Valdivia. En base a las estimaciones de mortalidad de cisnes de cuello negro realizadas por CONAF y el SAG (aproximadamente 300 especímenes entre Agosto del 2004 y Marzo del 2005), puede concluirse que aproximadamente 1600 cisnes emigraron a otros humedales, algunos alejados de Valdivia (por ej. Lago Budi, Lanalhue, costa de Puerto Montt) (CONAMA, 2005).

Ante los cambios ecológicos ocurridos en el último año en el Santuario y el impacto que esto ha provocado a su ecosistema es necesario plantear la siguiente hipótesis” La migración y mortalidad de los cisnes de cuello negro que habitan en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter y que ha venido ocurriendo en el último año, así como la disminución y desaparición

de *Egeria densa*, se debe a la acumulación de metales pesados en sus tejidos corporales. Que el deterioro de la calidad de las aguas y sedimentos, se debe a un aporte de metales pesados, provenientes de fuentes de contaminación puntuales y difusa que se desarrollan sus actividades en la cuenca del río Cruces.

El objetivo general de este trabajo es determinar si el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter está contaminado con los metales pesados As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn y si esta contaminación es de origen antropogénico.

Los objetivos específicos son:

1. Determinar y cuantificar As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn en hígado y riñón de Cisne de Cuello Negro (*Cygnus melancoryphus*) recolectados del Santuario y humedales adyacentes.
2. Determinar y cuantificar As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn en Luchecillo (*Egeria densa*) de los diferentes puntos de muestreo.
3. Determinar y cuantificar As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn en muestras de Sedimento de los diferentes puntos de muestreo.
4. Determinar y cuantificar As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn, Pb y Zn en muestras de Agua de los diferentes puntos de muestreo.
5. Determinar las posibles fuentes de contaminación directas y difusas que puedan estar afectando al Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter.

Los metales pesados se analizarán por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

## **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).

Como estaciones control se consideraron diferentes lugares ubicados antes y después del Santuario.

### **Muestreos.**

Para realizar el estudio se recolectaron muestras de cisnes, lucheillo, agua y sedimento. Las fechas de recolección fueron: octubre de 2004 (muestreo 1), noviembre de 2004 (muestreo 2), diciembre de 2004 (muestreo 3 y 4) y enero de 2005 (muestreo 5 y 6).

En el primer muestreo se recolectaron 31 cisnes que se encontraban distribuidos a lo largo del Santuario y humedales adyacentes. Como muestras control se utilizaron 2 cisnes recolectados en el Santuario en el año 2002, los que permanecieron congelados.

En cada uno de ellos se disectó el hígado y riñón, los que fueron colocadas individualmente en vasos precipitado, conformando un total de 66 muestras. Posteriormente y en conjunto la totalidad de muestras de ambos órganos fueron colocadas en la estufa a 60° C por 2 días hasta peso constante. Una vez secas, las muestras fueron maceradas en un mortero de agar hasta completa homogeneidad, quedando listas para comenzar la digestión ácida, procedimiento mediante el cual se obtienen los metales en solución.

En el segundo y tercer muestreo se recolectaron muestras de *Egeria densa* y sedimento de diferentes estaciones ubicadas tanto dentro como fuera del Santuario.

En primera instancia se visitaron 7 estaciones en cada una de ellas se obtuvieron ambos productos. Posteriormente se visitaron 26 estaciones de donde se obtuvieron muestra de sedimento y sólo en 13 de ellas se obtuvieron muestra de *Egeria densa*. La ubicación geográfica de estas estaciones se detalla en la Tabla 1 (segundo muestreo) Y Tabla 2 (Tercer muestreo).

Se eligió este hidrófito porque constituye el alimento fundamental de los cisnes de cuello negro, además de ser una de las plantas acuáticas que mayoritariamente se distribuía a lo largo del Santuario del río Cruces.

Las muestras de *Egeria densa* fueron extraídas utilizando largos ganchos de madera y colocados en bolsas plásticas para ser llevadas al laboratorio donde se procedió a limpiarlas con agua destilada para luego ser liofilizadas en un equipo Leybold-Heraeus modelo LYOVAC GT2 (Instituto de Microbiología). Posteriormente las muestras fueron maceradas en un mortero de agar, hasta completa homogeneidad, quedando listas para comenzar la digestión ácida.

Las muestras de sedimento que fueron recolectadas, 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.

La presencia de aguas de color marrón en el río Cruces y humedales adyacentes desde fines del invierno del 2004, motivó a dos nuevos muestreo en diciembre del 2004 y enero del 2005 con la finalidad de comparar el contenido de metales de estas aguas de color marrón con aguas libres de color. De este modo se recolectaron aguas de 5 estaciones; 3 de ellas ubicadas en el río Cruces

(Sectores Fuerte San Luis, Santa Maria Y Cabo Blanco), una en el canal mareal Cau- Cau y otra en el estuario del río Calle-Calle. En la Tabla N°4 se muestran las coordenadas de las estaciones elegidas para este estudio.

Las tres primeras estaciones estuvieron afectadas por las aguas de color marrón durante el periodo de estudio. En la cuarta estación la presencia de aguas de color marrón fue relativo, en algunas ocasiones se encontraron afectada. En la última estación estas aguas de color marrón nunca estuvieron presentes.

En el sexto muestreo se recolectaron muestras de agua del río Cruces de 4 estaciones, 3 de ellas fuera del Santuario y solo una dentro de él (Tabla 3, Ubicación geográfica de las estaciones muestreadas).

De las 3 estaciones ubicadas fuera del Santuario, la primera de ellas se ubicó aproximadamente 100 m aguas arriba del efluente de los riles de una planta industrial de celulosa, en la comuna de San José de la Mariquina (Estación 1a). La segunda localizada aguas debajo de la descarga de esta planta (Estación 1b) y la tercera situada en el sector del río Cruces aledaño al puente Rucaco (Estación 2). La cuarta estación se ubicó frente al muelle del Fuerte San Luis al ingreso del Santuario del río Cruces (Estación 3). Estas muestras se recolectaron en duplicado de dos profundidades en las estaciones 1a, 1b y 2; superficie (50 cm bajo la superficie del agua) y fondo (Aproximadamente 50 cm sobre el fondo). En la estación 3 se agregó una profundidad media (Equidistante entre superficie y fondo).

Todas las muestras de aguas recolectadas en los dos últimos muestreos, se colocaron en frascos plásticos, que contienen 1ml de  $\text{HNO}_3$  1M, y luego llevados laboratorio, donde fueron filtradas al vacío, usando un papel filtro Millipore de nitrocelulosa cuyo tamaño es de 0,45 $\mu\text{m}$ , y se vertieron en vasos precipitados (lavados con  $\text{HNO}_3$  7%) y luego fueron colocados a la estufa a

100°C para evaporar a sequedad el contenido líquido, posteriormente se agregó 10 ml de HCl al 2%, quedando listas para comenzar la cuantificación de las muestras.

Las muestras de hígado y riñón de cisnes, *Egeria densa* y sedimento, fueron tratadas de la siguiente manera. Después de macerar en un mortero de agar las muestras de hígado y riñón de cisne se pesan en una balanza analítica 0.70g en duplicado para determinar Cd, Mn, Zn, Ni, Cu, Cr, Fe y se comienza la digestión ácida agregando 10 ml de mezcla Nitrosulfúrica (4 partes de HNO<sub>3</sub> y 1 parte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 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, por una hora, evitando que se evapore a sequedad. Posteriormente se agregan 5 ml de perhidrol 1:1(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 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.

Para determinar Pb se pesan 1g en duplicado de ambas muestras y se sigue el mismo procedimiento anteriormente mencionado pero en vez de agregar 10 ml de mezcla Nitrosulfúrica se agregan 10 ml de HNO<sub>3</sub>.

Para el tratamiento de las muestras de *Egeria densa* se sigue el mismo patrón anteriormente descrito pero se pesan 0.50 g de la muestra en duplicado y para las muestras de sedimento se pesan 2 g para la determinar todos los metales en cuestión.

Para determinar Hg y As se pesan 0.25g de muestras de hígado y riñón, 0.50 g de sedimento, 0.25g de *Egeria densa*, todas en duplicado y se comienza la digestión ácida agregando 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) y 6ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Posteriormente se colocan en el horno Microondas Millestone, modelo Ethos 1600 (Anexo 2).

Las muestras de aguas que fueron filtradas se colocaron en la estufa a 100°C hasta evaporación completa, se deja enfriar y se agregan 10 ml de HCl (2%) quedando listas para la determinación de metales.

Para la determinación de As y Hg se toman 50 ml de las muestras de aguas que fueron filtradas.

La solución obtenida de todas las muestras, anteriormente descritas, fueron leída en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM, modelo M-5 en su modalidad de Llama para los metales Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, Zn, Cd y un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer, modelo 3110 acoplado a un generador de hidruros, Perkin Elmer MHS-10 para la determinación de As y “Cool Vapor AAS”, para determinar Hg. La curva de Calibración fue hecha por el propio instrumento en base a estándares de cada metal previamente preparados.

## RESULTADOS.

### Hígado y riñón de Cisne de Cuello Negro.

Las concentraciones de metales pesados en los hígados y riñones de los cisnes capturados durante el 2002 (Controles) y el año 2004, en el Santuario de la Naturaleza y humedales adyacentes, se presentan en las tablas 5 al 8 y los gráficos 7 y 13 (Anexo 3).

Los metales pesados que obtuvieron concentraciones menores o similares a las encontradas en los órganos de los cisnes control fueron para hígado, arsénico, cromo, níquel y plomo y para riñón fueron arsénico, cadmio, cobre, cromo, níquel y plomo. En cambio los metales encontrados con concentraciones mayores a las encontradas en órganos control fueron para hígado de cisne, cadmio, cobre, hierro, manganeso, mercurio y zinc y para riñón de cisne, hierro, manganeso, mercurio y zinc.

#### ➤ Cadmio (Cd).

La concentración promedio (n=31) de cadmio en los hígados y riñones de los cisnes recolectados durante este estudio, fue de 2.44 y 11.27 mg/Kg peso seco, respectivamente. Valor que fue mayor a las detectadas en los hígados control, las que presentaron una concentración promedio de 0.88 y 2.35 mg/Kg peso seco(n=2), respectivamente.

De las 31 muestras de hígado de cisne analizadas, en 17 de ellas, la concentración de cadmio fue menor o similar a las detectadas en los hígados control, mientras que en 14 de ellas presentaron concentraciones que duplicaron y triplicaron dicha concentración. Un número mucho mayor de muestras de riñón, 25 de ellas, presentaron concentraciones de este metal, que duplicaron y triplicaron la concentración promedio del control (Gráfico 1 y 8, Anexo 3).

➤ Cobre (Cu).

La concentración promedio (n=31) de cobre en los hígados de los cisnes recolectados durante este estudio fue de 113 mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la detectada en los hígados control, las que presentaron una concentración promedio de 58.3 mg/Kg peso seco (n=2).

De las 31 muestras de hígado de cisne analizadas, en 16 de ellas, la concentración de cadmio fue menor o similar a las detectadas en los hígados control, mientras que en 15 de ellas presentaron concentraciones que muchas veces duplicaron y triplicaron, dicha concentración (Gráfico 2, Anexo 3).

La concentración promedio(n=31) de cobre en riñón de cisne, fue de 20.2 mg/Kg peso seco, valor que es relativamente menor a la obtenida de la concentración promedio (n=2) del control, que es de 28.3 mg/Kg peso seco.

➤ Hierro (Fe).

La concentración promedio (n=27) de hierro en los hígados y riñones de los cisnes recolectados durante este estudio, fue de  $1.60 \times 10^4$  y  $1.23 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, respectivamente. Valor que fue más alto que las detectadas en los hígados y riñones control, las que presentaron una concentración promedio(n=2) de  $0.30 \times 10^4$  y  $1.21 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, respectivamente.

De las 27 muestras de hígado de cisne analizadas, en 2 de ellas la concentración de hierro fue similar a las detectadas en los hígados control, mientras que en 25 de ellas la concentración de hierro fue mayor, superando incluso, en 4 de ellas, 10 veces lo concentración promedio del control. El resto de las muestras de hígado triplico dicha concentración. Lo contrario sucede con las 27 muestras de riñón analizadas, donde sólo en 3 de ellas se encuentran concentraciones de este metal superiores a las detectadas en los riñones control (Gráfico 3 y 9, Anexo 3).

➤ Manganeso (Mn).

La concentración promedio(n=27) de manganeso en los hígados y riñones de los cisnes recolectados durante este estudio fue de 13.1 y 9.54 mg/Kg peso seco, respectivamente. Valor que fue relativamente mayor a la detectada en los hígados y riñones control, las que presentaron una concentración promedio de 8.31 y 6.15 mg/Kg peso seco(n=2), respectivamente.

De las 27 muestras de hígado de cisne analizadas, en 15 de ellas, la concentración de manganeso fue menor o similar a las detectadas en los hígados control, mientras que en 12 de ellas presentaron concentraciones que muchas veces duplicaron y triplicaron dicha concentración. Algo similar sucede con las 27 muestras de riñón de cisne analizadas, donde en 12 de ellas la concentración de este metal duplica la concentración promedio detectada en el control (Gráfico 4 y 10, Anexo 3).

➤ Mercurio (Hg).

La concentración promedio de mercurio en los hígados y riñones de los cisnes recolectados durante este estudio fue de 0.23 (n=25) y 0.14 (n=26) mg/Kg peso seco, respectivamente. Valor que fue mayor a la detectada en los hígados y riñones control, las que presentaron una concentración promedio de 0.13 y 0.09 mg/Kg peso seco(n=2), respectivamente.

De las 27 muestras de hígado de cisne analizadas, en 13 de ellas, la concentración de mercurio fue menor o similar a las detectadas en los hígados control, mientras que en 14 de ellas presentaron concentraciones que muchas veces duplicaron y triplicaron, dicha concentración. Al igual que las 28 muestras de riñones de los cisnes analizados, donde en 12 de ellas la concentración de este metal duplica la concentración promedio detectada en el control (Gráfico 5 y 11, Anexo 3).

➤ Zinc (Zn).

La concentración promedio (n=30) de zinc en los hígados y riñones de los cisnes recolectados durante este estudio fue de 141 y 89.0 mg/Kg peso seco, respectivamente. Valor que fue mayor a la detectada en los hígados y riñones control, las que presentaron una concentración promedio de 111 y 47.0 mg/Kg peso seco (n=2), respectivamente.

De las 30 muestras de hígado de cisne analizadas, en 25 de ellas, la concentración de zinc fue menor o similar a las detectadas en los hígados control, mientras que en 5 de ellas presentaron concentraciones mayores. Lo contrario sucede en las muestras de riñón analizadas, donde en 22 de ellas la concentración de este metal duplica la concentración promedio detectada en el control (Gráfico 6 y 12, Anexo 3).

➤ Otros Metales.

Arsénico, cromo, níquel y plomo fueron los metales detectados en menor concentración en hígado y riñón de cisne, recolectados en el Santuario durante el primer muestreo.

La concentración promedio (n=6) de arsénico (basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección) en hígado, fue de 0.13 mg/Kg peso seco, valor que no superan a la concentración (n=1), obtenida en el hígado control, que fue de 0.01 mg/Kg peso seco. La concentración de este metal en los riñones estuvo bajo el nivel de detección.

Para el caso del níquel, cromo y plomo, en hígado y riñón de cisne, los valores obtenidos están bajo el nivel de detección. Sin embargo, para el caso del cromo, se observan algunos valores que superan a la concentración promedio obtenido en ambos órganos control.

### ***Egeria densa* (Luchecillo).**

Las concentraciones de metales pesados en *Egeria densa* recolectados durante el segundo y tercer muestreo en el Santuario de la Naturaleza y humedales adyacentes, se presentan en las tablas 9 y 10 y el gráfico 17 (Anexo 3).

Los metales pesados que obtuvieron concentraciones menores o similares a las encontradas en las plantas de *Egeria densa* control fueron, cromo, cobre, cadmio, mercurio plomo y zinc. En cambio los metales encontrados con concentraciones mayores a las encontradas en estos controles, fueron hierro, manganeso y níquel.

#### ➤ Hierro.

La menor y mayor concentración de hierro obtenida de las muestras de *Egeria densa* recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de  $1.54 \times 10^4$  y  $3.56 \times 10^4$  mg/Kg peso seco, en las estaciones Cayumapu 1 y Punucapa 2, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de hierro varió de  $0.96 \times 10^4$  a  $4.83 \times 10^4$  mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Cudico 2 y Tambillo 1, respectivamente.

La concentración promedio(n=19) de hierro en las plantas de *Egeria densa* recolectadas durante ambos muestreos para este estudio fue de  $3.10 \times 10^4$  mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=3) detectada en las plantas de *Egeria densa* recolectas de las estaciones control, que presentaron un valor de  $0.98 \times 10^4$  mg/Kg peso seco.

De las 19 estaciones de muestreos de donde se recolectaron estas plantas, en 18 de ellos, la concentración de hierro fue mayor a las detectadas en el control, valor que muchas veces duplicó y triplicó dicha concentración (Gráfico 14, Anexo 3).

➤ Manganeso (Mn).

La menor y mayor concentración de manganeso obtenida de las muestras de *Egeria densa* recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de  $3.77 \times 10^3$  y  $12.9 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, en las estaciones Punucapa 2 y Fuerte San Luis, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de manganeso varió de  $5.94 \times 10^3$  a  $13.9 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Cudico 2 y Chorocamayo, respectivamente.

La concentración promedio(n=19) de manganeso en las plantas de *Egeria densa* recolectadas durante ambos muestreos, fue de  $9.03 \times 10^3$  mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=3) detectada en el control, que presentaron una concentración promedio de  $4.25 \times 10^3$  mg/Kg peso seco.

De las 19 estaciones de muestreos de donde se recolectaron las plantas de *Egeria densa*, en 15 de ellos, la concentración de manganeso fue mayor a las detectadas en plantas de control, valor que muchas veces duplicaron y triplicaron dicha concentración promedio (Gráfico 15, Anexo 3).

➤ Níquel (Ni).

La menor y mayor concentración de Níquel obtenida de las muestras de *Egeria densa* recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de 6.00 y 20.2 mg/Kg peso seco, en las estaciones Punucapa 1 y Fuerte San Luis, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de hierro varió de 3.76 a 14.7 mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Nanihue 2 y Cabo Blanco, respectivamente.

La concentración promedio(n=19) de níquel en las plantas de *Egeria densa* recolectadas durante ambos muestreos, fue de 9.27 mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración

promedio(n=3) detectada en las plantas control, que presentaron una concentración promedio de 6.99 mg/Kg peso seco.

De las 19 estaciones de muestreo de donde se recolectaron las plantas de *Egeria densa*, en 7 de ellos, la concentración de níquel duplicó a las concentraciones de este metal detectadas en plantas control (Gráfico 16, Anexo 3).

➤ Otros Metales.

Cadmio, cobre, cromo, mercurio, plomo y zinc fueron los metales detectados en menor concentración en las plantas de *Egeria densa* recolectadas dentro del Santuario, durante ambos muestreos. Las concentraciones promedio de estos metales (basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección) fueron de 0.52, 23.3, 4.28, 0.01, 2.17 y 129 mg/Kg peso seco, respectivamente. Estos valores no superan a la concentración promedio (Basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección), obtenida de las plantas control, que fueron de 0.58, 28.3, 4.43, 0.01, 4.33 y 473 mg/ Kg peso seco, respectivamente. Sin embargo, para el caso del zinc, se observan dos valores que superan a las concentraciones obtenido de las estaciones control y que son 379 y 391 mg/Kg peso seco, de las estaciones Cayumapu 1 y Fuerte San Luis, respectivamente, visitadas durante el segundo muestreo.

## **Sedimento.**

Las concentraciones de metales pesados en Sedimento, recolectados durante el segundo y tercer muestreo en el Santuario de la Naturaleza y Humedales adyacentes, se presentan en las tablas 11 y 12 y el gráfico 24 (Anexo 3).

Los metales pesados que obtuvieron concentraciones menores o similares a las encontradas en las muestras de sedimento control fueron, cadmio, plomo y zinc. En cambio los metales encontrados con concentraciones mayores a las encontradas en estos controles, fueron cobre, cromo, hierro, manganeso, mercurio y níquel.

### ➤ Cobre.

La menor y mayor concentración de cobre obtenida de las muestras de sedimento recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de 41.0 y 46.9 mg/Kg peso seco, en las estaciones Cayumapu 1, Frente San Ramón 1 y Punucapa 1, para el primer valor, y San Ramón 1, para el segundo valor. Durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de cobre varió de 50.8 a 74.1 mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones San Ramón 3 y Fuerte San Luis 2, respectivamente.

La concentración promedio(n=30) de cobre en las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreos fue de 57.6 mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=3) detectada en las muestras control, que presentaron un valor de 48.4 mg/Kg peso seco.

De las 30 estaciones de muestreo, de donde se recolectaron las muestras de sedimento, en 24 de ellos, la concentración de fue mayor o similar a la concentración promedio obtenida de las muestras control pero sólo en una de ellas la concentración duplicó a la concentración promedio de este metal, obtenida en las muestras control (Gráfico 18, Anexo 3).

➤ Cromo.

La menor y mayor concentración de cromo obtenida de las muestras de sedimento recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de 12.0 y 18.4 mg/Kg peso seco, en las estaciones Fuerte San Luis 1 y Frente San Ramón 1, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de cromo varió de 7.80 a 16.2 mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Cudico 1 y Cabo Blanco, respectivamente.

La concentración promedio(n=30) de cromo en las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreos para este estudio fue de 12.7 mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=3) detectada en las muestras de sedimento, recolectas de las estaciones control, que presentaron un valor de 10.3 mg/Kg peso seco.

De las 30 estaciones de muestreo, de donde se recolectaron las muestras de sedimento, en 28 de ellos, la concentración de cromo fue mayor o similar a la concentración promedio obtenida de las muestras de sedimento control. En 16 de ellas, la concentración fue similar pero en 12 de ellas la concentración duplicó a la concentración promedio de este metal en las muestras control (Gráfico 19, Anexo 3).

➤ Hierro.

La menor y mayor concentración de hierro obtenida de las muestras de sedimento recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de  $3.78 \times 10^4$  y  $4.93 \times 10^4$  mg/Kg peso seco, en las estaciones Punucapa 1 y Frente San Ramón 1, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de hierro varió de  $2.45 \times 10^4$  a  $7.97 \times 10^4$  mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones San Ramón 1 y Nanihue 1, respectivamente.

La concentración promedio(n=30) de hierro en las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreos para este estudio fue de  $4.23 \times 10^4$  mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a

la concentración promedio(n=3) detectada en las muestras control, que presentaron un valor de  $2.89 \times 10^4$  mg/Kg peso seco.

De las 30 estaciones de muestreo, de donde se recolectaron las muestras de sedimento, en 16 de ellos, la concentración de hierro fue mayor o similar a la concentración promedio obtenida de las muestras control. En 5 de ellas, la concentración fue similar pero en 11 de ellas, la concentración duplicó la concentración promedio del control (Gráfico 20, Anexo 3).

➤ Manganeso.

La menor y mayor concentración de manganeso obtenida de las muestras de sedimento recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de 414 y  $1.14 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, en las estaciones Punucapal y Frente San Ramón 2, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de manganeso varió de 240 a  $3.88 \times 10^3$  mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Cayumapu 5 y Pichoy 2, respectivamente.

La concentración promedio(n=30) de manganeso en las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreos fue de  $1.17 \times 10^3$  mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=3) detectada en las muestras de sedimento control, que presentaron un valor de 326 mg/Kg peso seco.

De las 30 estaciones de muestreo, de donde se recolectaron las muestras de sedimento, en 28 de ellas, la concentración de manganeso fue mayor o similar a la concentración promedio obtenida de las muestras control. En 3 de ellas la concentración obtenida fue similar, pero en 25 de ellas la concentración muchas veces duplicó y triplicó la concentración promedio del control (Gráfico 21, Anexo 3).

➤ Mercurio.

La menor y mayor concentración de mercurio obtenida de las muestras de sedimento recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de 0.05 y 0.27 mg/Kg peso seco, en las estaciones San Ramón 1 y Cayumapu 1, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de mercurio varió de 0.07 a 0.79 mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Santa María 1 y Pichoy 2, respectivamente.

La concentración promedio(n=30) de mercurio en las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreos fue de 0.12 mg/Kg peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=3) detectada en las muestras control, que presentaron un valor de 0.06 mg/Kg peso seco.

De las 30 estaciones de muestreo, de donde se recolectaron las muestras de sedimento, en 26 de ellos, la concentración de mercurio fue mayor o similar a la concentración promedio obtenida de las muestras control. En 21 de ellas, la concentración fue similar pero en 5 de ellas la concentración duplicó y triplicó a la concentración promedio del control (Gráfico 22, Anexo 3).

➤ Níquel.

La menor y mayor concentración de níquel obtenida de las muestras de sedimento recolectadas dentro del Santuario, durante el segundo muestreo fue de 11.2 y 21.1 mg/Kg peso seco, en las estaciones Cayumapu 1 y Punucapa 2, respectivamente. A la vez que durante el tercer muestreo, la menor y mayor concentración de níquel varió de 14.4 a 30.3 mg/Kg peso seco, obtenidas de las estaciones Nanihue 1 y Santa María 3, respectivamente.

La concentración promedio(n=30) de níquel en las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreos fue de 19.2 mg/Kg en peso seco. Valor que fue mayor a la concentración

promedio(n=3) detectada en las muestras control, que presentaron un valor de 13.5 mg/Kg peso seco.

De las 30 estaciones de muestreo, de donde se recolectaron las muestras de sedimento, en 28 de ellos, la concentración de níquel fue mayor o similar a la concentración promedio obtenida de las muestras control. En 20 de ellas, la concentración fue similar, pero en 8 de ellas, la concentración duplicó a la concentración promedio obtenidas de las muestras control (Gráfico 23, Anexo 3).

➤ Otros Metales.

Cadmio, plomo y zinc fueron los metales detectados en menor concentración en las muestras de sedimento, recolectadas dentro del Santuario, durante ambos muestreo. Las concentraciones promedio de estos metales (Basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección) fueron de 0.25, 11.1 y 115 mg/Kg peso seco, respectivamente. Estos valores no superan a la concentración promedio (Basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección), obtenida de las muestras de sedimento, recolectadas de las estaciones control, que fueron de 6.97 y 142 mg/ Kg peso seco, respectivamente. Para el caso del Cadmio, la concentración de las muestras control, no se encuentra sobre el nivel de detección.

### **Coloración de las aguas del río Cruces y humedales adyacentes.**

Las concentraciones de los metales pesados de las muestras de aguas recolectadas para el estudio de coloración de aguas del río Cruces y humedales adyacentes, durante el cuarto y quinto muestreo, se presentan en las tablas 13 y 14 y los gráficos 25 y 26 (Anexo3).

Los metales pesados que obtuvieron concentraciones menores o similares a las encontradas en las muestras de aguas recolectadas de las estaciones control fueron, cadmio, cromo, níquel, plomo y zinc. A su vez que los metales encontrados en concentraciones mayores a las encontradas en estos controles, fueron cobre, hierro y manganeso.

#### ➤ Cobre.

La menor y mayor concentración de cobre obtenida de las muestras de agua, durante el cuarto muestreo fue de  $0.25 \times 10^{-2}$  y  $1.40 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones Canal mareal Cau-Cau y San Luis, respectivamente. A la vez que durante el quinto muestreo, la menor y mayor concentración de este metal, vario de  $1.00 \times 10^{-2}$  a  $3.40 \times 10^{-2}$  mg/L, obtenidas de las estaciones Santa María y Canal mareal Cau-Cau, respectivamente.

La concentración promedio (n=8) de cobre en las muestras de agua recolectadas de las estaciones, que durante ambos muestreos estuvieron afectadas por las aguas de color marrón (Se incluyen entonces en este grupo, la estación ubicada en el canal mareal Cau-Cau, que no siempre estuvieron afectadas por las aguas de color marrón) fue de  $1.35 \times 10^{-2}$  mg/L. Valor que fue mayor a la concentración promedio(n=4) detectada de las muestras de agua, recolectas de las estaciones que nunca estuvieron afectadas por las aguas de color marrón (Las del estuario del río Calle-Calle y del canal mareal Cau-Cau en la mayoría de los casos), que presentaron un valor de  $1.24 \times 10^{-2}$  mg/L.

➤ Hierro.

La menor y mayor concentración de hierro obtenida de las muestras de agua, durante el cuarto muestreo fue de  $0.60 \times 10^{-2}$  y  $4.40 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones Canal mareal Cau-Cau y San Luis, respectivamente. A la vez que durante el quinto muestreo, la menor y mayor concentración de este metal varió de  $9.10 \times 10^{-2}$  a  $48.0 \times 10^{-2}$  mg/L, obtenidas de las estaciones Canal mareal Cau-Cau y Santa María, respectivamente.

La concentración promedio (n=8) de hierro en las muestras de agua recolectadas de las estaciones que durante ambos muestreos estuvieron afectadas por las aguas de color marrón fue de  $17.5 \times 10^{-2}$  mg/L en peso seco. Valor que fue mayor a la concentración promedio (n=4) detectada de las muestras de agua, recolectas de las estaciones que nunca estuvieron afectadas por las aguas de color marrón, que presentaron un valor de  $4.30 \times 10^{-2}$  mg/L.

➤ Manganeso.

La menor y mayor concentración de manganeso obtenida de las muestras de agua, durante el cuarto muestreo fue de  $0.10 \times 10^{-2}$  y  $2.10 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones Canal mareal Cau-Cau y San Luis, respectivamente. A la vez que durante el quinto muestreo, la menor y mayor concentración de manganeso varió de  $0.95 \times 10^{-2}$  a  $14.0 \times 10^{-2}$  mg/L, obtenidas de las estaciones Canal mareal Cau-Cau y Santa María, respectivamente.

La concentración promedio (n=8) de manganeso en las muestras de agua recolectadas de las estaciones que durante ambos muestreos estuvieron afectadas por las aguas de color marrón fue de  $4.70 \times 10^{-2}$  mg/L. Valor que fue mayor a la concentración promedio (n=4) detectada de las muestras de agua, recolectas de las estaciones que nunca estuvieron afectadas por las aguas de color marrón, que presentaron un valor de  $0.49 \times 10^{-2}$  mg/L.

De las estaciones visitadas durante el cuarto muestreo siempre se encontraron estos 3 metales en menor concentración en la estación Canal Mareal Cau-Cau y en mayor concentración en la estación Fuerte San Luis (Ubicado a la entrada del Santuario). A la vez que durante el quinto muestreo las estaciones que presentaron la menor y mayor concentración fueron en el Canal mareal Cau- Cau y Santa Maria, respectivamente. Sin embargo, en este último muestreo y para el caso del cobre se observó todo lo contrario, porque la mayor concentración detectada fue en la estación Canal mareal Cau-Cau y la menor en Santa Maria.

➤ Otros Metales.

Cadmio, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc fueron los metales detectados en menor concentración en las muestras de agua.

Las concentraciones promedio de estos metales (basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección) fueron de  $0.02 \times 10^{-2}$ ,  $0.25 \times 10^{-2}$ ,  $0.06 \times 10^{-2}$ ,  $1.10 \times 10^{-2}$ ,  $0.33 \times 10^{-2}$  y  $0.36 \times 10^{-2}$  mg/L, respectivamente. Estos valores no superan a la concentración promedio (basados en los valores encontrados sobre el nivel de detección), obtenida de las muestras de de agua recolectadas de las estaciones que fueron afectadas por la mancha de color marrón. Sin embargo, en el caso del níquel, plomo y zinc se observaron concentraciones más elevadas en algunas estaciones muestreadas para este estudio.

### **Calidad de las aguas del río Cruces.**

Las concentraciones de los metales pesados de las muestras de aguas recolectadas para el estudio de calidad de las aguas del río Cruces, durante el quinto muestreo, se presenta en las tablas 15 y 16 y los gráficos 27 y 28 (Anexo 3).

Los metales pesados que obtuvieron concentraciones mayores a los encontrados en los controles, fueron cobre, hierro, manganeso y zinc.

#### ➤ Cobre.

La menor y mayor concentración promedio ( $n = 4$  para las estaciones 1a, 1b y 2 y  $n = 6$  en la estación 3), de cobre obtenida de las muestras de agua recolectadas del río Cruces, durante el quinto muestreo fue de  $0.98 \times 10^{-2}$  y  $1.87 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones 2 y 3, respectivamente.

La concentración promedio de cobre en la estación 1a ( $1.40 \times 10^{-2}$ mg/L) fue menor a la concentración promedio detectada en las muestras de agua recolectadas de la estación 1b, cuya concentración fue de  $1.45 \times 10^{-2}$  mg/L. Pero fue mayor a la concentración promedio detectada en la estación 2 y 3, valores que fueron de  $0.98 \times 10^{-2}$  y  $1.87 \times 10^{-2}$  mg/L, respectivamente.

#### ➤ Hierro.

La menor y mayor concentración promedio de hierro obtenida de las muestras de agua recolectadas del río Cruces, durante el quinto muestreo fue de  $1.46 \times 10^{-2}$  y  $37.3 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones 1a y 1b, respectivamente.

La concentración promedio de hierro en la estación 1a ( $14.6 \times 10^{-2}$  mg/L) fue menor a la concentración promedio detectada en las muestras de agua recolectadas de las estaciones 1b, 2 y 3, cuya concentraciones fueron de  $37.3 \times 10^{-2}$ ,  $31.8 \times 10^{-2}$  y  $33.3 \times 10^{-2}$  mg/L, respectivamente.

➤ Manganeso.

La menor y mayor concentración promedio de manganeso obtenida de las muestras de agua, durante el quinto muestreo fue de  $0.70 \times 10^{-2}$  y  $5.00 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones 2 y 1b, respectivamente.

La concentración promedio de manganeso en la estación 1a ( $1.50 \times 10^{-2}$  mg/L) fue menor a la concentración promedio detectada en las muestras de agua recolectadas de las estaciones 1b y 3, cuya concentraciones fueron de  $5.10 \times 10^{-2}$  y  $4.20 \times 10^{-2}$  mg/L, respectivamente. Pero fue mayor a la concentración promedio detectada en la estación 2, que fue de  $0.70 \times 10^{-2}$  mg/L.

➤ Zinc.

La menor y mayor concentración de zinc obtenida de las muestras de agua, durante el quinto muestreo fue de  $0.70 \times 10^{-2}$  y  $2.50 \times 10^{-2}$  mg/L, en las estaciones 1a y 1b, respectivamente.

La concentración promedio de zinc en la estación 1a ( $0.70 \times 10^{-2}$  mg/L) fue menor a la concentración promedio detectada en las muestras de agua recolectadas de las estaciones 1b, 2 y 3, cuya concentraciones fueron de  $2.50 \times 10^{-2}$ ,  $1.10 \times 10^{-2}$  y  $1.50 \times 10^{-2}$  mg/L, respectivamente.

Las estaciones donde siempre se encontraron estos 4 metales en menor y mayor concentración, mayoritariamente, durante el quinto muestreo fue en la estación 1a y la estación 1b, respectivamente.

➤ Otros Metales.

Cadmio, cromo, mercurio, níquel y plomo fueron los metales detectados en menor concentración en las muestras de agua, recolectadas del río Cruces.

El cadmio fue detectado en las 4 muestras de la estación 1a y 1b (valores promedio de  $0.08 \times 10^{-2}$  y  $0.33 \times 10^{-2}$  mg/L, límite de detección  $0.01 \times 10^{-2}$  mg/L) y en dos muestras de la estación 2 (valor, para ambas, de  $32.0 \times 10^{-2}$  mg/L), a diferencia de la estación 3 donde no fue detectada.

El cromo no fue detectado en ninguna de las muestras de agua recolectada de las estaciones muestreadas (límite de detección  $0.20 \times 10^{-2}$  mg/L), el níquel sólo fue detectada, en dos muestras de la estación 3 (valores de  $0.30 \times 10^{-2}$  y  $2.10 \times 10^{-2}$  mg/L, límite de detección  $0.20 \times 10^{-2}$  mg/L), el mercurio en una muestra de la estación 1a y en una muestra de la estación 2 (valores de  $0.10 \times 10^{-2}$  y  $0.60 \times 10^{-2}$ , límite de detección  $0.06 \times 10^{-2}$  mg/L) y el plomo fue detectado (límite de detección  $0.08 \times 10^{-2}$  mg/L) en las 4 muestras de aguas de la estación 1a (valor promedio de  $0.09 \times 10^{-2}$  mg/L) y una muestra de la estación 1b (valor de  $0.10 \times 10^{-2}$  mg/L).

## DISCUSIÓN.

El monitoreo de contaminantes usando especies acumuladoras está basada en la capacidad que tienen algunas plantas y animales para acumular cantidades relativas de ciertos contaminantes, incluso desde soluciones muy diluidas sin efectos nocivos.

Las mayores concentraciones de los metales analizados en los órganos de cisnes de cuello negro, fueron en hígado. Aunque para el caso del cadmio se obtuvieron valores más altos en riñón. Kalisinska *et al* (2004) también informaron mayores valores de cadmio en riñón. Estos autores describen al cadmio como uno de los metales más tóxicos para estas aves. Sin embargo, las concentraciones obtenidas en ambos estudios no se consideran tóxicas para estas aves, según Furness (1996) en: Beyer and Day (2004).

Los metales pesados analizados en este estudio, tanto en hígado como riñón de cisne presentaron concentraciones mayores (Tablas 6 y 7) que las obtenidas por Kalisinska *et al* (2004), quienes analizaron el contenido de metales, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, en cerebro, riñón, hígado y huesos de Mallard (*Anas platyrhynchos*), una especie de pato, cosmopolita y herbívoro, de dos áreas ubicadas al noroeste de Polonia, Slonsk y Szczecin (Tabla 17). Se encontraron mayores concentraciones de Fe, Cu, Zn y Cd en Slonsk. Para plomo y manganeso las mayores concentraciones se obtuvieron en Szczecin. Esta diferencia se relacionó con la especificidad del hábitat. Slonsk está inundada periódicamente por las aguas del río Odra, que lleva agentes contaminantes provenientes de una mina de cobre cercana. Por otra parte Szczecin recibe agentes contaminantes, ricos en manganeso, provenientes de la agricultura y del tráfico. Esto indica que dependiendo la zona geográfica y la actividad industrial que se realice en ella, el contenido natural y antropogénico de los metales pesados es altamente variable (Villalobos, 1997). Kalisinska *et al.* (2004), además señala que existe una relación entre la concentración de algunos

metales (cobre y cadmio) y la edad de la especie, pues ellos encontraron mayor concentraciones en los órganos adultos que en las más jóvenes.

Las mayores concentraciones de hierro obtenidas en el estudio realizado por Kalisinska *et al* (2004), se encontraron en hígado, riñón, músculo y cerebro. Según los datos informado por la CONAMA en el primer informe (2004), con los exámenes histológicos realizados a 31 cisnes recolectados del Santuario de la Naturaleza Carlos Andwanter y humedales adyacentes, indicaron que el 100% de los hígados y el 88,5% de los riñones analizados presentaron positividad a la tinción de Perl, demostrando la presencia de hierro en dichos órganos. Por otra parte, cabe señalar que la tinción de Ácido Rubeánico, permitió descartar la presencia de cobre. Sin embargo, en el caso del cerebro, las tinciones utilizadas indicaron negatividad a la presencia de hierro y cobre.

Al estar excedida la capacidad de la enzima transportadora de hierro, el equilibrio se ve desplazado y por lo tanto queda hierro libre que es el responsable del daño a los tejidos del cual el hígado es el más afectado, lo cual se evidencia a través de los exámenes histológicos realizados por científicos de la UACH, a 31 cisnes. El hallazgo más significativo, en relación con las lesiones hepáticas, lo constituyó la presencia de pigmentos en los hepatocitos en el 100% de los hígados de cisnes analizados. Las lesiones renales se relacionaron principalmente con trastornos degenerativos, pero también hubo presencia de pigmentos a nivel de los epitelios tubulares, en el 53% de los riñones examinados.

Las concentraciones tóxicas de zinc (> a 500 ppm) en estas aves, causan anorexia, reducción del crecimiento y la producción de huevo, y lesiones en la molleja y páncreas. En el caso del cadmio, las concentraciones tóxicas disminuyen el consumo de alimento y originan crecimiento deficiente y lesiones renales (Calnek, 2000).

Beyer and Day (2004), estimaron el grado de exposición de *Cygnus olor* (Cisne mudo), a la presencia de metales pesados en sedimentos contaminados de la bahía Chesapeake, USA, a través del análisis del hígado y heces de estas aves, además del análisis del sedimento del lugar que habitan estas aves. Ellos determinaron la presencia de altas concentraciones de cobre, azufre, selenio, zinc, arsénico, cobalto, cromo, mercurio y plomo.

Las concentraciones obtenidos en hígado de cisne del presente estudio fueron menores o similares a las concentraciones obtenidas por Beyer and Day (2004) (Tabla 18). A excepción de hierro cuya concentraciones fueron 9 veces mayor en el presente estudio que en el de Beyer and Day (2004).

Según Furness (1996) en: Beyer and Day (2004), sugiere que cerca de 40 mg/Kg de peso húmedo de cadmio en hígado debiera ser considerado como umbral de toxicidad. Este valor es 16 veces mayor que el obtenido en el presente estudio, por lo tanto no constituiría riesgo de toxicidad aguda.

La concentración hepática de cobre de 2000 mg/Kg, no representa toxicidad en este lugar. Este valor es extremadamente alto comparado con otros valores informados para aves acuáticas. Sin embargo, los *Cygnus olor* son peculiares en su capacidad de acumular el cobre, más bien las altas concentraciones del cobre en *Cygnus olor* son evidencia de una exposición anormalmente alta.

Este estudio sugiere además que las concentraciones elevadas de manganeso encontradas en heces, 6900 mg/kg, son elevadas pero no necesariamente tóxicas para estas aves acuáticas (Beyer and Day 2004).

Wallner-Pendleton *et al.* (1986) identificaron la toxicidad de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , en una parvada comercial de pollo de engorde. Ellos administraron diferentes concentraciones 1, 10, 100 y 300 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , a cuatro grupos de pollo de engorde. Se observó una mortalidad de 2,5%

en las primeras 24 horas. El 85% de los pollos tratados con 300 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  y el 55% de los pollos tratados con 100 mg de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  desarrollaron lesiones similares a las observadas en otro estudio realizados en aves. Las lesiones primarias observadas macro y microscópicamente fueron ventriculitis ulcerativa y hepatitis necrótica. Muestras del contenido del tracto digestivo contenían 6854 ppm de hierro. Las lesiones descritas anteriormente, pueden ocurrir con otra toxicidad que involucra metales pesados o micotoxinas. La patogénesis de la toxicidad de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  sigue siendo confusa. Los resultados histológicos sugieren que la necrosis del hígado es un importante mecanismo de toxicosis de hierro (Wallner-Pendleton *et al.*, 1986).

La concentración de hierro en *Egeria densa* recolectadas del Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, son 13 veces más alta, incluso la concentración promedio de las muestras de *Egeria densa* control superan en 4 veces el valor promedio de hierro obtenidas en el estudio realizado a *Egeria densa*, recolectado del Río Tiete, Brasil (Lugar de donde es originaria la planta) donde se informó una concentración promedio de hierro de 2346 mg/Kg de peso seco (Correa *et al.*, 2003). Según Pinochet *y col.* (2005) concentraciones de 40090 mg/Kg de hierro producen daño evidente en muestras de *Egeria densa* recolectadas del Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter.

Los síntomas de toxicidad de hierro en el arroz de tierras bajas, aparecen en las hojas inferiores en forma de pequeñas manchas marrones que nacen en el extremo de la hoja y se van extendiendo hasta la base. Por lo general las manchas se reúnen en las zonas internervales. Por lo demás, el color verde de la hoja no se modifica. En caso de toxicidad grave todas las hojas toman un color marrón púrpura (Katyal, 1986). Esta sintomatología ha sido definida para la toxicidad de

hierro en concentraciones mayores a 500 mg/Kg de peso húmedo, pero este valor varía mucho dependiendo de ciertos factores como el contenido de otros micronutrientes en la planta.

En el estudio realizado por Pinochet *et al.*, 2005 en *Egeria densa* recolectadas del río Cruces y Calle- Calle, Provincia de Valdivia, Chile, la mayoría de las plantas con daño, presentaron concentraciones menores o similares que las encontradas en las plantas aparentemente sanas, cuya concentración no supera los 4000 mg/Kg de manganeso.

Taylor and Crowder (1983), encontraron una reducción en la producción, biomasa y elongación de las hojas en la planta *Typha latifolia*, en un humedal de Ontario, Canada, cuando se alcanzó concentraciones de Cobre de 80 ppm en los tejidos de sus hojas.

Monni *et al.* (2001), demostraron que la disminución del contenido de clorofila y ácidos orgánicos y el incremento de ácido abscisico (ABA), produjo una reducción en la actividad fisiológica de *Empetrum nigrum* (arbusto enano), ubicados en la cercanía de una fundición de Cu-Ni en Harjavalta, Finlandia. Aunque *Empetrum nigrum* es conocido por ser una de las especies tolerante ubicadas en la cercanía de esta fundición de Cu-Ni en el hemisferio norte y de acumular grandes cantidades de cobre y níquel, las emisiones han disminuido claramente la vitalidad de *Empetrum nigrum*, especialmente aquellas ubicadas más cerca de la fundición.

Estudios realizados por Abioye *et al.* (2004) en *Pteris vittata* determinaron que concentraciones de níquel de 73 mg/Kg en las hojas y 309 mg/Kg de la raíz habrían afectado negativamente el crecimiento de esta planta, cuando el suelo fue contaminado con níquel produciendo una disminución de la cantidad de biomasa, que suele utilizarse como indicador de la salud de *Pteris vittata* que crece en presencia de metales pesados.

*Egeria densa* es capaz de retener grandes cantidades de sedimento; de aquí que al desaparecer, el fondo del cuerpo acuático queda sin protección y el sedimento es resuspendido, provocando un

enturbamiento del agua (Hauenstein & Troncoso, 1984). Situación que se pudo observar durante la recolección de las muestras para el estudio de coloración de las aguas del río Cruces.

La concentración de metales en los macrófitos estudiados por Ravera *et al.*, 2003, difieren sustancialmente de su secuencia de metales en el agua, pero tiene una cierta similitud con la secuencia de metales en el sedimento, no hay que olvidar que mucho de estos metales llegan a la planta a través de sus raíces ancladas al sedimento, lo cual se comprueba con lo que ocurre entre las muestras de *Egeria densa* y sedimento recolectadas de los mismos puntos de muestreo, para este estudio. La misma secuencia de metales encontrados con la mayor concentración en las muestras de *Egeria densa* también se repite en las muestras de sedimento, aunque estos últimos valores son más altos, excepto en el caso de manganeso que es mayor en *Egeria densa* que en sedimento, la diferencia radica en que este hidrófito presenta naturalmente alto contenido de manganeso, según lo descrito Hauenstein (1981).

Las actividades humanas producen diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos fluviales. Al introducirse al ambiente acuático buscan un equilibrio geoquímica entre su reactividad, solubilidad, dispersión y dilución; procesos que mantendrían los niveles de metales en concentraciones características, en función de la entrada a las diferentes matrices (Ahumada & Contreras, 1999). Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no de solubilizarse durante las modificaciones fisicoquímicas estacionales (estiaje, crecida, etc.) La desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni (Rosas, 2001).

Al comparar los niveles de cromo en sedimento recolectados durante el segundo muestreo en el río Cruces (Tabla 12, Anexo 3), con los criterios de calidad de los sedimentos de Estados Unidos (USA/EPA) y Canada (OME) (1991) (Anexo 4, Tablas 19 y 20), se detectaron concentraciones inferiores a los niveles de alarma en todas las muestras recolectadas de las 33 estaciones elegidas para este estudio. Lo mismo se pudo observar para los metales mercurio, cadmio y plomo, que se encuentran según ambos criterios, en la categoría de sedimento no contaminado, al presentar concentraciones muy inferiores a las determinadas por estos criterios. Tanto plomo como cadmio fueron uno de los metales encontrados en menor cantidad en las muestras de sedimento al momento de compararlas con las muestras control.

Al igual que el plomo y cadmio, zinc fue uno de los metales encontrados en menor concentración en sedimento cuando se comparó con las muestras control. Sin embargo, todos los valores obtenidos de las muestras de sedimento del área de estudio, durante el segundo muestreo, caen en la categoría de sedimento con contaminación moderada, según los rangos de concentración establecidos por criterios internacionales, anteriormente descritos. Durante el tercer muestreo ocurre lo mismo, a excepción de las estaciones Nanihue 2, Cudico 1 y San Ramón 3, quienes presentan valores menores a 90 mg/Kg, por lo tanto, según estos criterios, no hay contaminación en el sedimento.

De las estaciones San Ramón 1 y Punucapa 2, visitadas durante el segundo muestreo, se obtuvieron concentraciones de níquel que caen en la categoría de sedimento con contaminación moderada según lo establecido por la USA/EPA (1991) y OME (1991). Las muestras de sedimento recolectadas de las 5 estaciones restantes, se encuentran en la categoría de sedimento sin contaminación. Pero para el tercer muestreo ocurre algo diferente. De las 26 estaciones visitadas, en 10 de ellas se obtuvieron concentraciones de este metal que se encuentran dentro

del rango de concentración que indica contaminación moderada del sedimento. Estas estaciones fueron: Fuerte San Luis, Sitio Histórico, Santa María 2 y 3, Pichoy 2 y 3, Tambillo 1 y 2, San Ramón 2 y Cabo Blanco. Las 16 estaciones restantes se encuentran en la categoría de sedimento no contaminado al presentar una concentración menor a 20 mg/ Kg.

Las concentraciones de cobre obtenidas de las muestras de sedimento recolectadas durante el segundo muestreo se encuentran en la categoría de sedimento con contaminación moderada, al presentar concentraciones  $>$  a 20 y  $<$  50 mg/Kg. Lo contrario ocurre durante el tercer muestreo, donde 25 estaciones presentaron concentraciones superiores a 50 mg/Kg lo cual indica que existe contaminación alta en el sedimento, según el criterio establecido por la USA/EPA(1991) y OME (1991). La estación restante, Río Calle- Calle 2, cae en la categoría de sedimento con contaminación moderada.

Todas las concentraciones de hierro obtenidas de las muestras de sedimento recolectadas durante ambos muestreo, presentaron valores muy elevados, que sobrepasan el valor de referencia de  $1,4 \times 10^4$  ug/g indicado en Velásquez (2005) de esta manera estos valores indican que existe contaminación en el sedimento.

De las muestras de sedimento recolectas durante el segundo muestreo, para el análisis de manganeso, se puede apreciar que todas están sobre el valor de referencia indicado en Velásquez (2005) de 300 mg/Kg. Al igual que los valores obtenidos de las estaciones visitadas durante el tercer muestreo, a excepción de la estación Cayumapu 5, San Ramón 3 y Río Valdivia, que fueron menores a el valor de referencia indicados en Velásquez (2005).

La gran mayoría de los estudios de determinación de metales que existen del Complejo Estuarial Valdiviano son en estuarios diferentes, no siempre consideraron 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. En el presente estudio se obtuvieron menores concentraciones de cromo, cobre y níquel, que las informadas por Villalobos (1997) (De la estación de muestreo río Cruces) (Tabla 21, Anexo 4). Pero con los metales plomo y zinc ocurre lo contrario, existen mayores concentraciones en el presente estudio.

Como detectaron Nelson (1996) y Villalobos (1997) en el estuario de Valdivia, en esta zona no se observó ninguna relación entre el tipo de sedimento de las estaciones y los niveles de metales traza en ellos, lo que puede significar que la distribución de estos contaminantes depende de otros factores como las fuentes puntuales de emisión y los patrones de circulación del estuario (Velásquez, 2005).

Al comparar los datos obtenidos en el presente estudio, enero del 2005 (Tabla 16) con datos históricos proporcionados por el Informe final de la CONAMA (2005) (Tabla 23, Anexo 4). En la estación 1, el hierro soluble presentó concentraciones entre 0.02 y 0.40 mg/L (datos históricos) y de 0.146 (enero del 2005), mientras que en la estación 2 presentó valores entre 0.05 y 0.46 mg/L (datos históricos) y de 0.318 (enero del 2005) y en la estación 3 este metal presentó concentraciones entre 0.110 y 2.53 mg/L (datos históricos) y de 0.333 mg/L (enero del 2005). Todos los valores obtenidos en enero del 2005 estuvieron dentro del rango de valores reportados de estudios realizados en fechas anteriores (datos históricos).

Durante el sexto muestreo, la concentración de manganeso en el agua fue de 0.015, 0.007 y 0.042 mg/L (estaciones 1, 2 y 3 respectivamente), mientras que los datos históricos variaron entre 0.009 y 0.032 mg/L en la estación 1, entre 0.004 y 0.027 mg/L en la estación 2 y entre 0.007 y 0.038

mg/L en la estación 3. Sólo en la estación 3, se obtuvieron valores más altos que los reportados de estudios realizados en fechas anteriores (datos históricos)

La concentración de zinc en enero del 2005 en las respectivas estaciones fue de 0.007, 0.011 y 0.015 mg/L, mientras que los datos históricos presentaron concentraciones que variaron entre valores 0,002 y 0,004 en la estación 1, 0,002 y 0,33 en la estación 2 y 0,003 y 0,06 mg/L en las estaciones 3. Sólo en la estación 1 se obtuvieron valores más altos que los reportados de estudios realizados en fechas anteriores.

La concentración de cobre en la estación 1 durante el muestreo de enero del 2005 presentó los valores de 0,014 que está sobre el rango de variación de los datos históricos que están en el rango de 0,001 y 0,009. En las estaciones 2 y 3, este metal presentó concentraciones de 0.010 y 0.019 mg/L respectivamente, los datos históricos en esas mismas estaciones presentaron rangos de variación con concentraciones que van entre 0,001 y 0,012 mg/L en la estación 2 y de 0,002 y 0,027 mg/L en la estación 3. Al igual que el zinc, sólo en la estación 1 se obtuvieron valores más altos que los reportados de estudios realizados en fechas anteriores.

Las concentraciones promedio de cobre y zinc, en las aguas de la estación 1 fueron mayor en el muestreo de enero del 2005, en contraste con las estaciones 2 y 3 cuyas concentraciones promedio fueron menores. Las concentraciones promedio de manganeso solo fueron levemente mayores en la estación 3.

Todos los datos históricos utilizados para comparar los resultados obtenidos en el presente estudio, fueron aquellos informados en los estudios de línea base (junio, julio, agosto, octubre, noviembre y diciembre de 1995 y enero y febrero de 1996) y de los monitoreos de la etapa de construcción de una Planta industrial de celulosa (septiembre del 2002 y marzo y septiembre del

2003), contrario a lo que sucede a la fecha del sexto muestreo, enero del 2005, porque la Planta de Celulosa ya estaba en funcionamiento.

Al comparar los valores de metales pesados obtenidos en la columna de agua en enero del 2005 (Tabla 16, Anexo 3) con los registrados desde abril a diciembre del 2004 (Tabla 24, Anexo 4), proporcionados por el informe final de la CONAMA (2005). Se observa que las concentraciones de hierro fueron mayores en enero del 2005 y además las estaciones 2 y 3, presentaron, durante este estudio, concentraciones mayores a la obtenida en la estación 1.

Las concentraciones de manganeso en abril, julio y octubre del 2004 muestran valores similares en las tres estaciones. Durante los meses de diciembre 2004 y enero 2005 las menores concentraciones de este metal fueron en la estación 2 y fuertes incrementos en la estación 3.

Al igual que las concentraciones de manganeso en abril y octubre, zinc registra valores similares a las obtenidas en enero del 2005, en las tres estaciones, pero además lo mismo ocurre en el mes de diciembre. Durante el mes de julio del 2004 se registraron mayores concentraciones en la estación 2 y 3 con respecto a la estación 1. En enero del 2005 ocurre lo mismo que en julio del 2004, es decir, los valores aumentan secuencialmente de la estación 1 a la 3.

Las concentraciones de cobre  $<0,05$  mg/L registrada en abril y  $<0,01$ mg/L registrada en julio, octubre y diciembre del 2004, en las 3 estaciones por igual son menores a las registradas en enero del 2005, cuyo concentraciones fueron 0,01 mg/L en la estación 1 y 2 y 0,02 mg/L en la estación 3.

Las aguas color marrón que han ocurrido en aguas del Santuario y cauces tributarios, se caracterizan por tener valores de metales pesados significativamente más altos que las aguas que carecen de ese color.

No es claro como se originó el color marrón que ha afectado a las aguas del Santuario durante los últimos meses. La hipótesis propuesta en el informe final de la CONAMA 2005 relacionó la presencia de las aguas de color marrón con la desaparición y/o disminución de la cobertura del *Egeria densa*, los cuales habrían dejado nutrientes disponibles en la columna de agua y en concentraciones más altas de lo normal. Esas altas concentraciones provendrían de los restos de las plantas muertas y de las cantidades de nutrientes ya no utilizadas por las mismas. La alta disponibilidad de nutrientes en la columna de agua habría facilitado el aumento explosivo del fitoplancton en el Santuario, cuyas altas densidades habrían contribuido al color marrón de las aguas. Las enormes cantidades de *Egeria densa* depositadas en el fondo del Santuario, podrían haber originado condiciones reductoras que habrían favorecido la solubilización de hierro desde los sedimentos hacia la columna de agua, quedando este biodisponible.

No debe olvidarse que *Egeria densa* es capaz de retener grandes cantidades de sedimento (Hauenstein & Troncoso, 1984). Por la tanto la ausencia de este hidrófito habría favorecido también la resuspensión de los sedimentos lo que habría provocando un enturbamiento del agua.

Las concentraciones obtenidos para manganeso, hierro y cobre (Tabla 14, Anexo 3) de las estaciones afectas por las aguas de color marrón aumentaron gradualmente de un mes a otro, es decir, durante el quinto muestreo, en enero del 2005, los valores obtenidos en estas estaciones fueron mayores. Incluso las estaciones control también presentaron mayores concentraciones en el quinto muestreo.

## CONCLUSIÓN.

Después de analizar una serie de antecedentes bibliográficos y con los resultados obtenidos de este estudio se puede concluir, para explicar los cambios ecológicos que han ocurrido este último año en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, lo siguiente:

- Hierro fue el metal pesado que obtuvo las concentraciones más altas en los hígados de cisne analizados.
- Aunque las cantidades encontradas de hierro son elevadas, los datos reportados en diferentes estudios realizados a distintas aves, indican que estas cantidades elevadas de hierro no provocarían la muerte a estas aves.
- Al encontrarse una cantidad elevada de hierro en ambos órganos de cisnes, la fuente directa que contribuyó a este suceso presumiblemente es su alimento primario, *Egeria densa* u otras plantas que también pueden presentar elevadas cantidades de este metal.
- Además del hierro se encontraron también elevadas concentraciones de cadmio, manganeso, mercurio y zinc en hígado y riñón de cisne. Los metales encontrados en menor proporción fueron arsénico, cromo, níquel y plomo para ambas muestras.
- Hierro y manganeso fueron los dos metales pesados encontrados con las concentraciones más altas, tanto en las plantas recolectadas dentro del Santuario, como en aquellas recolectadas fuera de él. No obstante, las mayores concentraciones, de ambos metales, se presentaron siempre en aquellas plantas recolectadas dentro del Santuario.
- Los metales encontrados en menor concentración en las muestras recolectadas fuera y dentro del Santuario fueron mercurio, cadmio y plomo.
- Las elevadas concentraciones de hierro encontradas en las plantas de *Egeria densa* del Santuario son probablemente responsable de la disminución, deterioro y desaparición de

*Egeria densa* de estos lugares. Incluso se debe que agregar que al desaparecer, también contribuye a que muchos de estos cisnes emigraron en busca de su alimento o de su muerte por falta de alimento.

- Al existir una mayor concentración de metales en esta planta, hay una mayor disponibilidad para los cisnes de cuello negro del Santuario que se alimentan fundamentalmente de él, por lo tanto, hay mayor acumulación de estos metales en su organismo, provocándole efectos dañinos al sobrepasar los valores normales.
- La misma secuencia de metales pesados encontrados con altas concentraciones en *Egeria densa* se repite en las muestras de sedimento, es decir, hierro y manganeso son los metales con mayor concentración en estas muestras recolectadas de las mismas estaciones de donde se colectaron las plantas. No obstante siempre se obtuvieron mayores valores en las muestras de sedimentos recolectados de estaciones ubicadas dentro del Santuario.
- Los metales encontrados en menor proporción en sedimento fueron cadmio y plomo. Mercurio no presentó concentraciones muy altas, pero en algunas estaciones estas concentraciones superaron al control.
- Las aguas de color marrón que se han presentado el 2004 en aguas del río Cruces y cauces tributarios, se caracterizan por tener valores de metales pesados más altos que los encontrados en aguas que carecen de ese color. De estos metales pesados, cobre, hierro y manganeso se encontraron en mayor cantidad en las aguas de color marrón.
- Existe una variación temporal de los metales encontrados en mayor cantidad, cobre, hierro y manganeso en las aguas de color marrón, es decir, durante el muestreo de enero del 2005 las concentraciones de estos metales fueron mayores que las obtenidas en diciembre del 2004.

- Las estaciones que no fueron afectadas por esta agua de color marrón y aquellas afectadas medianamente, también presentaron mayores concentraciones de cobre, hierro y manganeso en el muestreo de enero del 2005.
- Al comparar los datos históricos con los valores obtenidos de las muestras de aguas recolectadas en el sexto muestreo, indican que hay diferencias en la calidad de las aguas, que no son tan significativas. Se obtuvieron mayores valores de cobre y zinc en la estación 1 y de manganeso en la estación 3.
- Existen diferencias en la concentración de metales analizados en las muestras de agua del río Cruces, entre el período de abril-diciembre 2004 y enero del 2005 en la estación 2 y la estación 3. Estas diferencias corresponden a hierro.
- Por lo tanto, la hipótesis planteada en este trabajo se acepta parcialmente. Pues la migración y mortalidad de los cisnes de cuello negro que habitan en el Santuario no se debe a la acumulación de metales pesados en sus tejidos corporales, más bien a la disminución y desaparición de *Egeria densa* (luchecillo) que si fueron afectados por la presencia de estos metales pesados.

El deterioro de la calidad de las aguas y sedimentos si se debe al aporte de metales pesados provenientes de fuentes puntuales que desarrollan sus actividades en la cuenca del río Cruces.

## LITERATURA CITADA.

**Abioye O. F., Lena Q. M., Xinde C., B. Rathinasabapathi (2004).** Effects of heavy metals on growth and arsenic accumulation in the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata L.* *Environmental Pollution*. 132, 289–296.

**Acosta, V., Lodeiros C., Senior W. y Martinez, G. et al. (2002)** Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *INCI, dic.* 27 (12), 686-690.

**Agenjo, C. (1964)** Enciclopedia de Avicultura. 2ª. Ed. Espasa-Calpe, Madrid. 989pp.

**Ahumada, R. y Contreras, S. (1999)** Contenido de metales traza (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en sedimento de los fiordos y canales adyacentes a campo de hielo sur. *Cienc. Tecnol. Mar.* 22, 47-58.

**Ahumada, R., Rudolph, A. y Contreras, S. (2002)** Contenido de Metales (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en los Sedimentos Marinos de la Región Patagónica (52°-56°S), Chile. *Cienc. Tecnol. Mar.* 25(2), 75-86.

**Ahumada, R., González, E., y Neira, J. (2004)** Especiación de zinc en sedimentos marinos del fiordo Aysén. *Investigaciones Marinas.* 32(1), 3-9.

**Alarcón, S. (2003)** Determinación de Elementos traza (Cd, Cu, Ni, Pb, Hg y As) en Agua de Mar y Sedimento de la Bahía de Puerto Montt, Año 2002. Tesis, Escuela de Química y Farmacia, Facultad de Ciencias, Instituto de Farmacia, Universidad Austral de Chile, 84pp.

**Aracena, C. (2003)** Comparación del Contenido de Metales Traza en Sedimentos de los Lagos Villarrica y Calafquén, Distrito de los Lagos Araucanos, Centro Sur de Chile. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 92pp.

**Aragonez, N., Palacios, M., Avello, A. et al, (2001)** Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid. *Rev. Esp. Salud Pública.* 75(5), 421-432.

**Arias, A. and García, J. (2001)** Concentration of the heavy metal Cu and Pb and their relationship with the synthetase glycogen and phosphorylase glycogen enzymatic activity in the mussel (*Perna viridis*). *Zootecnia Tropical.* 19, 115-129.

**Blanco, A., Alonso, D., Jimenez, O. et al. (1998)** Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico, en aguas de la provincia de Salamanca. *Rev. Esp. Salud Publica,* 72(1), 53-65.

**Baran, J. (1995)** Química Bioinorganica. Mc. Graw-Hill interamericana, Madrid. 321pp.

**Beyer, N. and Day, D.** (2004) Role of manganese oxides in the exposure of mute swans (*Cygnus olor*) to Pb and other elements in the Chesapeake Bay, USA. *Environmental Pollution*. 129, 229-235.

**Calnek, B. W.** (2000) Enfermedades de las Aves. 2<sup>da</sup> Ed. Manual moderno, México. 1110pp.

**CONAMA-UACH. 2004.** Estudio sobre origen de mortalidades y disminución poblacional de aves acuáticas en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter en la Provincia de Valdivia. Primer Informe de Avance. Dirección Regional Conama X<sup>a</sup> Región de los Lagos-Universidad Austral de Chile. 70pp.

**CONAMA-UACH.2005.** Estudio sobre origen de mortalidades y disminución poblacional de aves acuáticas en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter en la Provincia de Valdivia. Segundo informe de Avance. Dirección Regional Conama X<sup>a</sup> Región de los Lagos-Universidad Austral de Chile.146pp.

**CONAMA-UACH.2005.** Estudio sobre origen de mortalidades y disminución poblacional de aves acuáticas en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter en la Provincia de Valdivia. Informe final. Dirección Regional Conama X<sup>a</sup> Región de los Lagos-Universidad Austral de Chile.146pp.

**Correa, M.R., Velini, E.D., Arruda, D.P. (2003).** Composição química e bromatológica de *Egeria densa*, *Egeria najas* e *Ceratophyllum demersum*. *Planta Daninha*. 21, 7-13.

**Cortez-Lugo, M., Tellez-Rojo, M., Gomez-Dantes, H. et al. (2003)** Tendencia de los niveles de plomo en la atmósfera de la zona metropolitana de la Ciudad de México: 1988-1998. *Salud pública México*. 45(2), 196-202.

**Corti, P. (1996)** Conducta de Alimentación y Capacidad de Forraje del Cisne de Cuello Negro (*Cygnus melanocorypha*) en Humedales de Valdivia. Tesis, Escuela de Medicina Veterinaria, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Austral de Chile, 95pp.

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

**Figuroa, M. (2004)** Determinación de Metales Traza (Ni, Pb, Cr, Cu y As) en *Scirpus californicus*. Tesis, Escuela de Química y Farmacia, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 66pp.

**Fuentes, N. (2000)** Variación Temporal y Espacial de la Concentración de Metales Trazas en el Estuario Medio y Superior del Río Valdivia. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 76pp.

**Furness, R.W., (1996)** Cadmium in birds, In Beyer, W.N., Heinz, G.H., Redmon-Norwood, A.W. (Eds), Environmental Contaminants in Wildlife. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 389-404 pp.

**Gallo, M. y Campos, N. (1997)** Contenidos de Cd, Cu y Zn en *rhizophora mangle* y *avicennia germinans* de la ciénaga grande de santa marta y bahía de chengue, costa caribe colombiana. *Rev. de la academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales*. 21(79), 73-90.

**Gonzalez, M., Banderas, J., Raya, C. et al. (1997)** Cuantificación de plomo, cadmio y cromo mediante sialoquímica. *Salud pública Méx.* 39(3), 179-186.

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

**Harris, C. and Davidson, L. (2002)** Heavy Metals Concentrations in Macrophytes from the Manly Lagoon Catchment. En: Freshwater ecology report. Department of Environmental Sciences, University of Technical Report.

**Harrison, P. and Hoare, R. (1980)** Metals in Biochemistry, Chapman & Hall, London, Chap. N°1. 78pp

**Hauenstein, E. (1981)** Distribución y Ecología de *Egeria densa Planch.* en la Cuenca del Río Valdivia, Chile. Tesis Magíster en Ciencia con Mención Botánica, Escuela de Graduados, Universidad Austral de Chile, 100pp.

**Hauentesin, E. & Troncoso, E. (1984)** Utilización didáctica de macrófitos acuáticos en la enseñanza de la biología. *Aula* 2000.2, 50-73.

**Hernandez, B., Alonso, A., Jiménez, D. et al. (1998)** Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico, en aguas de la provincia de Salamanca. *Esp. Salud Publica*, 72(1), 53-65.

**IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) (1992)** Environmental Health Criteria 134, Cadmium. World Health Organization, 1992, Geneva, Suiza.

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

**IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) (1998)** Environmental Health Criteria 165, Inorganic Lead. World Health Organization, Geneva, Suiza.

**IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) (1990)** Environmental Health Criteria 108, Nickel. 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.

**IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) (2001)** Environmental Health Criteria 221, Zinc, World Health Organization, Geneva, Suiza.

**Ikemoto, T., Kunito, T., Tanaka, H., Baba, N., Miyazaki, N. and Tanabe, S. (2004)** Detoxification Mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds. Interaction of selenium, zinc and cadmium in liver. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 402-412

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

**Jaspers, V., Dauwe, T., Pinxten, R., Bervoets, L., Blust, R. and Eans, M.(2004)** The importance of exogenous contamination on heavy metal levels in bird feathers. A field experiment with free-living great tits, *Parus major*. *J. Environ. Monit.* 6, 356-360.

**Kalisinska, E., Salicki, W., Myslek, P., Katarzyna, K. and Jackowski, A. (2004)** Using the Mallard to biomonitor heavy metal contamination of wetlands in north-western Poland. *Science of the total environment.* 320, 145-161.

**Katyal, J. C. (1986)** Micronutrientes. FAO, Roma. 93pp

**Kosnett, M.J., M.D. and M.P.H. (1997)** Quelantes e intoxicación por metales pesados. En: *Farmacología Básica y Clínica: 1121-1129*, Manual Moderno, México.

**Loué, A. (1988)** Los Microelementos en Agricultura. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid. 354pp.

**Maddock, J. and Lopes, C. (1988)** Behaviour of pollutant Metals in Aquatic Sediments. In: *Metals in Coastal Environments of Latin America: 100-105*. Springer-Verlag, Berlín.

**Mal, T., Adorjan, P. and Corbett, A. (2002)** Effect of copper on growth of an aquatic macrophyte, *Elodea Canadensis*, *Environmental Pollution*. 120, 307-311.

**Margalef, R. (1974)** Ecología. Omega, Barcelona. 951p

**Marschner, H. (1995)** Mineral Nutrition of Higher Plants. 2<sup>da</sup> Ed. Academic Press, Londres. 889pp.

**Matte, T. (2003).** Efectos del plomo en la salud de la niñez. *Salud pública México*. 45(2), 220-224.

**Mercado, S. (2004)** Acumulación de Metales Pesados en Microcrustaceos Plactónicos Provenientes de un Embalse Contaminado por Relaves Mineros, Embalse Rapel (34°10'S 71°29'W) Chile. Tesis, Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, 65pp.

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

**Nebel, B. (1999)** Ciencias Ambientales: ecología y desarrollo sostenible. 6<sup>a</sup>. Ed. Prentice-Hall, México. 698pp.

**Nelson, P. (1996)** Concentración de Metales Pesados en Invertebrados, Helófitos y Sedimento del Complejo Estuarial Valdiviano. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile, 54pp.

**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.

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

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

**Pinochet, D., Aguirre, J. y Quiroz, E. (2002)** Estudios de la lixiviación de Cd, Hg y Pb en suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agro Sur*, 30 (1), 51-58.

**Pinochet, D., Ramírez, C., Macdonaldn, R. y Riedel, L. (2005).** Concentraciones de elementos minerales en *Egeria densa* Planch. colectada en el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter, Valdivia, Chile. *AgroSur*. 32(2), 80-86.

**Quiroz, E., Alarcón, S., Jara, J. y Quilodrán, B. (2002)** “Elementos Traza en Agua y Sedimentote la Bahía de Puerto Montt”. VI Encuentro de Química Analítica y Ambiental.

**Quiroz, E., Figueroa, M. y Jara, B. (2005)** “Determinación de Metales Traza (As, Cr, Cu, Ni y Pb) en *Scirpus californicus* en los lagos Villarrica y Pellaifa”. VII Encuentro de Química Analítica y Ambiental.

**Quiroz, E., Zúñiga, M. E. y Nelson, P. (1996)** “Contenido de Metales Pesados en *Scipus californicus*”. XXII Congreso Latinoamericano de Química y XXI Jornadas Chilenas de Química.

**Quiroz, E., Zúñiga, M. E., Jara, J. y Paredes M.T. (1997)** “Determinación de Metales Pesados en Moluscos y Crustáceos mediante Análisis Electrotérmico”. XXII Jornadas Chilenas de Química.

**Ramírez, C., Godoy, R., Contreras, D y Stegmaier, E.** Guía de Plantas Acuáticas y Palustres Valdivianas. Facultad de Ciencias, Instituto de Botánica, Universidad Austral de Chile.

**Ramírez, C., Godoy, R. y Hauenstein E. (1981)** Las especies de lucheillo (Hydrocharitaceae) que prosperan en Chile. *An. Mus. Hist. Nat.* 14, 47-55.

**Rosado, J (1998)** Deficiencia de zinc y sus implicaciones funcionales. Salud pública México. 40(2), 181-189.

**Ravera, O., Cenci, R., Beone, G.M., Dantas, M. & Lodigiani, P. (2003)** Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment. *J. Limnol.* 62(1), 61-70.

**Rosas, H. (2001)** Estudio de la Contaminación de Metales Pesados en la Cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral. Instituto de Ingeniería Minera y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Catalunya.

**Ryan, J. & Windom, H. (1981)** A Geochemical and Statistical Approach for Assessing Metal Pollution in Coastal Sediments, In: *Metals in Coastal Environments of Latin America*: 47-58, Springer-Verlag, Berlín.

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

**San Martín, C., Ramírez, C. & Ojeda, P. (1999)** Distribución de Macrófitos y Patrones de Zonación Ribereña en la Cuenca del Río Valdivia, Chile. *Revista geográfica de Valparaíso*. 30, 117-126.

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

**Taylor, G. & Crowder, A. (1983)** Uptake and accumulation of copper, nickel, and iron by *Typha latifolia* grown in solution culture. *Canadian Journal of Botany*. 61, 1825-1830.

**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) *Hydrobiology*. 219, 307-315.

**Velásquez, D. (2005)** Determinación de Metales Pesados en Biota (*Mytilus chilensis*) y Sedimentos de la Bahía de Corral, Provincia de Valdivia, X región. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile, 80pp.

**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.

**Wallner-Pendleton, E., Froman, D. and Hedstrom, O. (1986)** Identification of Ferrous Sulfate Toxicity in a Commercial Broiler Flock. *Avian Diseases*. 30 (2), 430-432.

# **ANEXO 1**

**Tablas y figuras de los distintos lugares de muestreos**

**Tabla 1.** Ubicación geográfica de las estaciones visitadas en el 2<sup>do</sup> muestreo (Noviembre 2004). Los números entre paréntesis se refieren a la figura 1.

<b>ESTACIONES</b>	<b>COORDENADAS SEXAGESIMAL</b>
(1) Fuerte San Luis 1	39°36'34.4''S 073°09'06.4''W
(2) Cayumapu 1	39°44'40.1''S 073°08'44.8''W
(3) Frente San Ramón	39°43'93.1''S 073°15'63.7''W
(4) San Ramón 1	39°44'22.7''S 073°16'03.1''W
(5) Punucapa 1	39°45'66.1''S 073°15'59.5''W
(6) Punucapa 2	39°45'43.9''S 073°15'65.9''W
(7) Río Calle- Calle (Fuera del santuario)	39°49'13.0''S 073°13'64.3''W

**Tabla 2.** Ubicación geográfica de las estaciones visitadas en el tercer muestreo (Diciembre 2004). Las estaciones en negrita corresponden a los lugares donde se recolectaron las muestras de lucheillo. Los números entre paréntesis se refieren a la figura 2.

<b>ESTACIONES</b>	<b>COORDENADAS SEXAGESIMAL</b>	
<b>(8) Fuerte San Luis 2</b>	39°36'34.4''S	073°09'06.4''W
(9) Sitio Histórico 1	39°36'81.4''S	073°09'55.8''W
<b>(10) Nanihue 1</b>	39°38'81.7''S	073°09'40.7''W
<b>(11) Nanihue 2</b>	39°39'21.9''S	073°09'81.8''W
(12) San Antonio	39°39'82.3''S	073°09'78.1''W
(13) Cudico 1	39°39'48.7''S	073°09'35.7''W
<b>(14) Cudico 2</b>	39°39'12.3''S	073°09'03.4''W
(15) Santa Maria 1	39°41'69.5''S	073°11'79.3''W
(16) Santa Maria 2	39°40'69.4''S	073°12'12.0''W
<b>(17) Santa Maria 3</b>	39°40'51.7''S	073°13'44.4''W
<b>(18) Pichoy 1</b>	39°42'82.1''S	073°11'06.9''W
(19) Pichoy 2	39°41'22.2''S	073°09'07.6''W
(20) Pichoy 3	39°41'22.2''S	073°06'15.6''W
<b>(21) Cayumapu 2</b>	39°43'24.7''S	073°11'42.0''W
<b>(22) Cayumapu 3</b>	39°43'73.8''S	073°10'98.6''W
<b>(23) Cayumapu 4</b>	39°44'40.1''S	073°08'44.8''W
(24) Cayumapu 5	39°43'50.4''S	073°07'41.0''W
<b>(25) Chorocamayo</b>	39°43'86.8''S	073°13'48.7''W
<b>(26) Tambillo 1</b>	39°43'29.4''S	073°14'34.6''W
(27) Tambillo 2	39°42'03.0''S	073°14'29.9''W
(28) San Ramón 2	39°44'22.7''S	073°16'03.1''W
(29) San Ramón 3	39°44'11.6''S	073°16'68.9''W
<b>(30) Punucapa 3</b>	39°45'66.1''S	073°15'59.5''W
<b>(31) Cabo Blanco</b>	39°46'65.5''S	073°15'35.6''W
<b>(32) Río Valdivia (Fuera del Santuario)</b>	39°49'55.4''S	073°15'07.4''W
<b>(33) Río Calle Calle (Fuera del Santuario)</b>	39°49'13.0''S	073°13'64.3''W

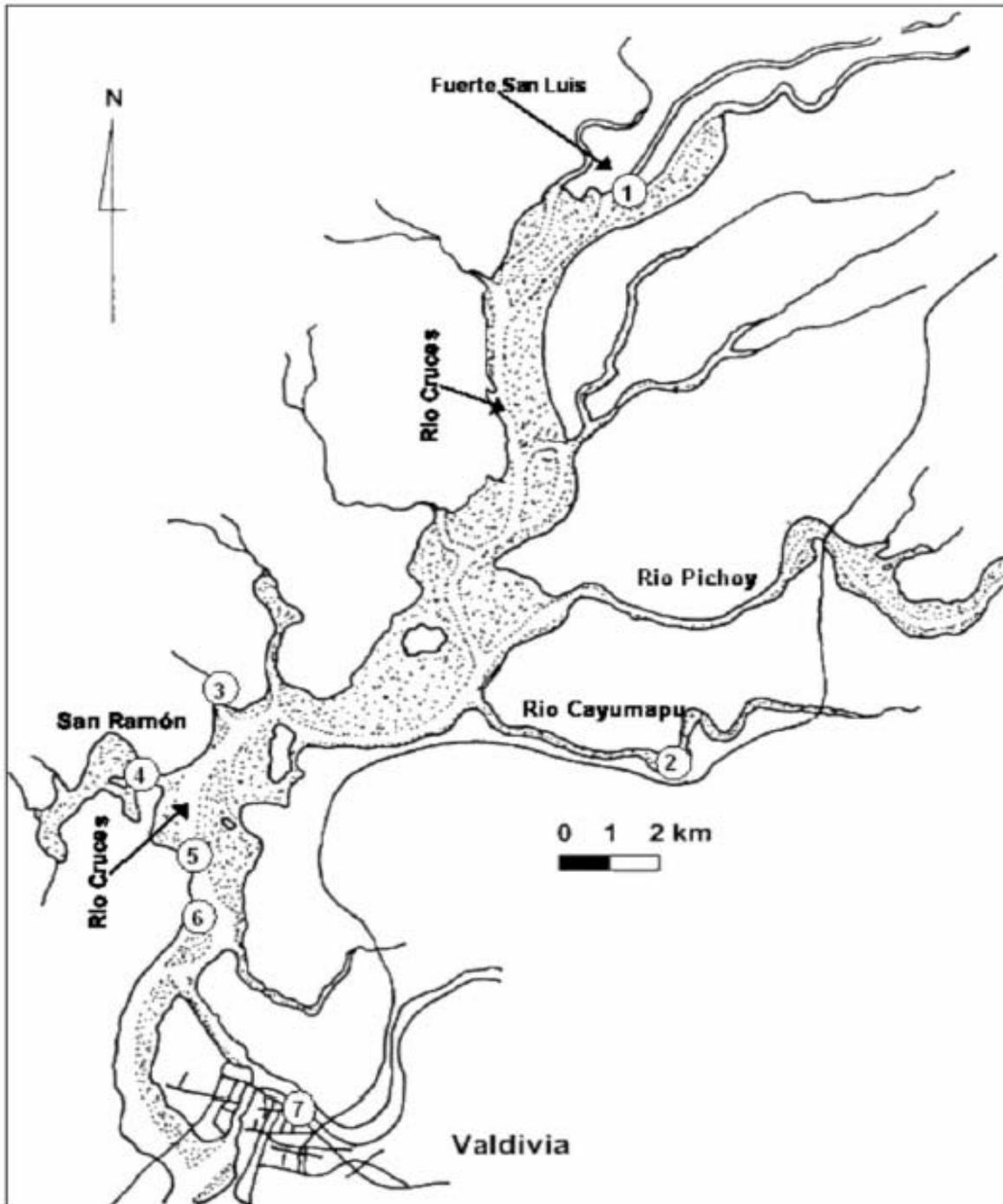
**Tabla 3.** Ubicación geográfica de las estaciones muestreadas en el río Cruces en coordenadas sexagesimales.

<b>ESTACIÓN</b>	<b>COORDENADAS SEXAGESIMAL</b>	
Estación 1a	39°33'31.9''S	072°52'99.2''W
Estación 1b	39°33'53.7''S	072°53'39.5''W
Estación 2	39°33'16.4''S	072°54'14.7''W
Estación 3	39°36'73.7''S	073°09'14.7''W

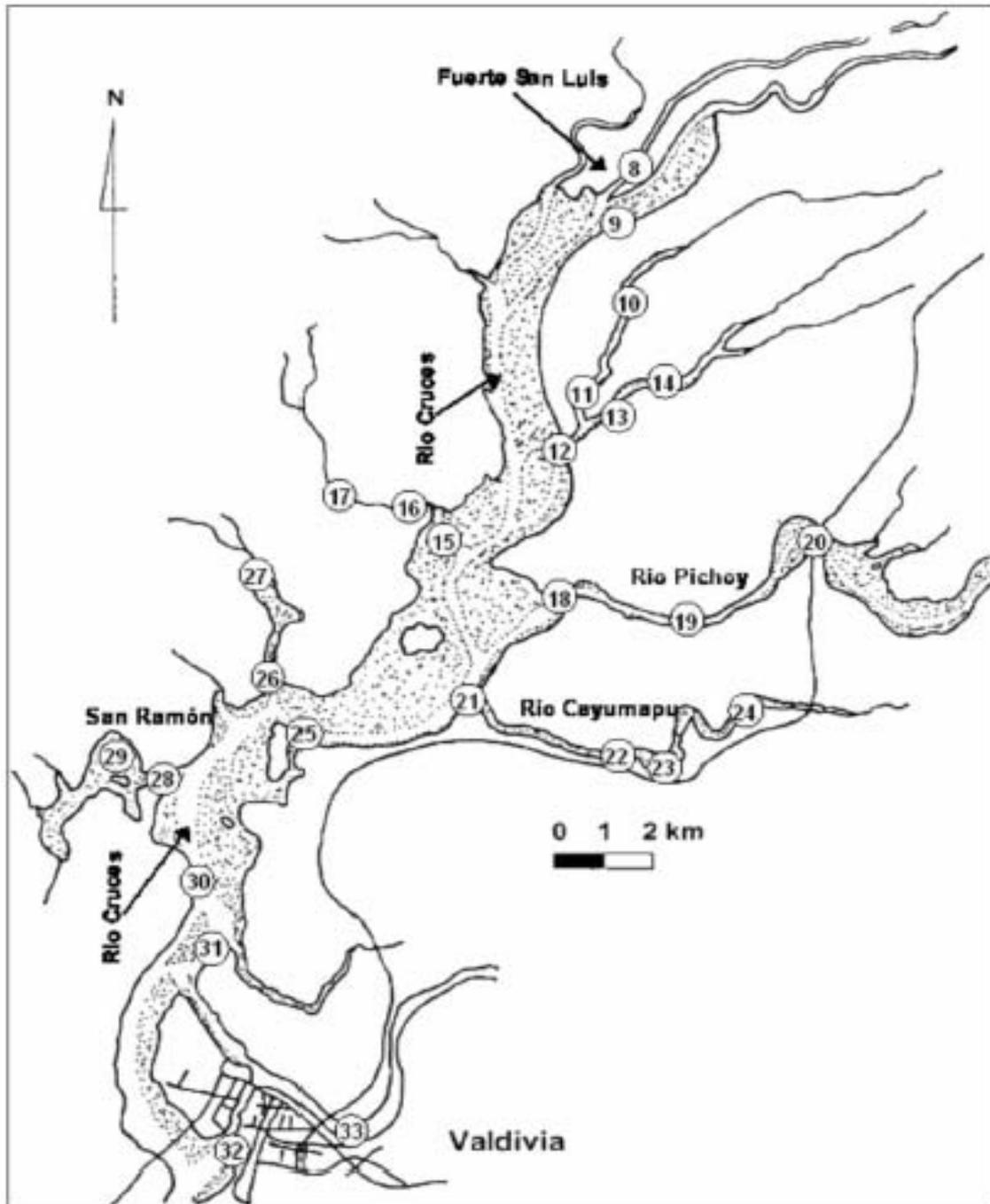
**Tabla N°4.** Ubicación geográfica de las estaciones muestreadas para el estudio de coloración de aguas del río cruces y humedales adyacentes.

<b>ESTACIÓN</b>	<b>COORDENADAS SEXAGESIMAL</b>	
Fuerte San Luis (Santuario)	39°36'73.7''S	073°09'54.9''W
Santa María (Santuario)	39°39'81.1''S	073°10'85.0''W
Cabo Blanco (Santuario)	39°46'65.5''S	073°15'35.6''W
Canal mareal Cau-Cau	39°48'35.7''S	073°14'68.7''W
Estuario del río Calle-Calle	39°49'13.8''S	073°13'96.1''W

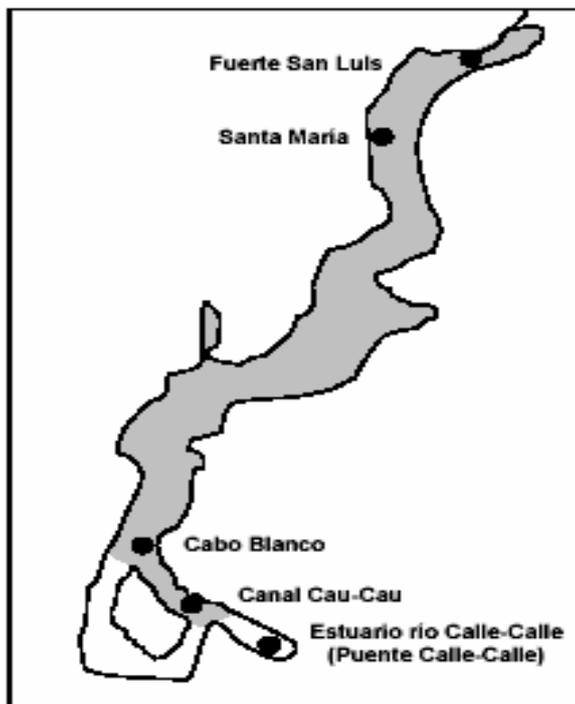
**Figura 1.** Estaciones de muestreos de *Egeria densa* y sedimentos en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes (Noviembre del 2004). Los números hacen referencia a la identificación de esas estaciones (Ver Tabla 1).



**Figura 2.** Estaciones de muestreos de *Egeria densa* (Luchecillo) y sedimentos en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes (Diciembre del 2004). Los números hacen referencia a la identificación de esas estaciones (Ver Tabla 2).



**Figura 3.** Ubicación aproximada de las estaciones muestreada para el estudio de coloración de las aguas del río Cruces. El color gris señala la extensión aproximada de las aguas color marrón durante la mayor parte de este estudio.





# **ANEXO 2**

**Metodología de tratamiento de las Muestras**

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

Una vez pesadas las muestras de hígado y riñón de cisne, *Egeria densa* y sedimento, 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 colocan en el horno microonda. Luego se digita el programa diseñado para la digestión de estas muestras, 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, Plomo y Zinc, en hígado y riñón de cisne, *Egeria densa*, Sedimento y Agua, 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>Pb</b>	<b>Zn</b>
1	0.05	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.05
2	0.1	1	1	2.5	1	1	1	0.1
3	0.25	2	2	5	2	2	2	1

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

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

**Análisis de Muestras con Generador de Hidruros y Cool Vapor para determinación de As y Hg, respectivamente.**

**Preparación de estándares.**

Para la preparación de los estándares de 1 ppm de estos elementos se utilizaron estándares certificados.

Para el análisis de Arsénico, se colocan en cada uno de los vasos de reacción 10 mL de HCl 1.5%, se agregan 200  $\mu$ L de yoduro de Potasio al 20% y luego se adiciona un cierto volumen de la muestra. Para hígado y riñón se utilizó 1 ml de muestra. El vaso luego es colocado en el equipo. El Borhidruro se inyecta durante 9 segundos. Se lee la absorbancia del blanco (vaso que contiene todos los reactivos menos las muestras), luego se lee un vaso con el estándar y finalmente todas las muestras.

Para el análisis de Mercurio, se colocan en cada uno de los vasos de reacción 10 ml de HCl 1.5%, se agregan 200  $\mu$ L de permanganato de potasio y una cierta volumen de la muestra. Para el caso de los órganos se utilizó 3 ml, 50  $\mu$ L para sedimento y 5 ml para las muestras de agua. El vaso luego es colocado en el equipo. El Borhidruro se inyecta durante 9 segundos. Se lee la absorbancia del blanco (vaso que contiene todos los reactivos menos las muestras), luego se lee un vaso con el estándar y finalmente todas las muestras.

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

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

Donde:

$C_m$  = Concentración de la muestra.

$C_{st}$  = Concentración estándar.

$A_m$  = Absorbancia de la muestra.

$V_d$  = Volumen de digestión.

$A_{st}$  = Absorbancia del estándar.

$V_a$  = Volumen de muestra utilizado para la lectura.

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



**Imagen 2.** Equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica **Perkin Elmer**, modelo 3110.



**Imagen 3.** Horno Microondas **Milestone**, modelo Ethos 1600, utilizado para realizar digestión ácida.



**Imagen 4.** Equipo de Purificación de agua, para obtener agua Suprapur, libre de iones y minerales.



**Imagen 5.** Cisnes de Cuello Negro que habitan el Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter.



**Imagen 6.** Muestras de luchecillo (*Egeria densa*) recolectadas en el Santuario (A-Estación Punucapa) y en el Río Calle-Calle (B-Ribera del sector de las ánimas).



A

B

# **ANEXO 3**

**Resultados (Tablas y Gráficos)**

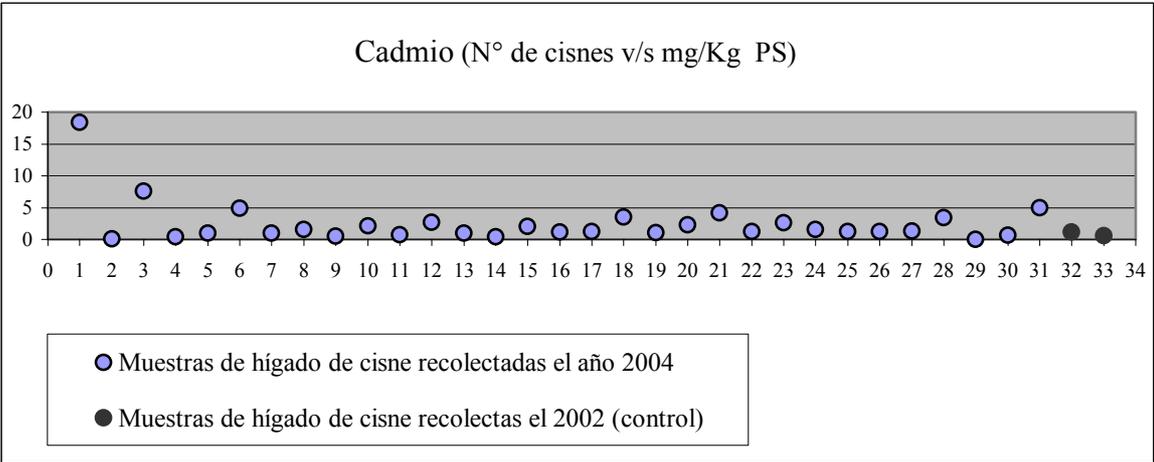
**Tabla 5.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en menor concentración en **hígados** de los cisnes de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*) recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 1<sup>er</sup> muestreo. (----)No se determinó la presencia de este metal. (<) Valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento.

Nº cisne	Arsénico	Cromo	Níquel	Plomo
Cisne 1	----	2.71	< 2.40	< 1.40
Cisne 2	< 0.02	< 1.50	< 1.50	< 0.20
Cisne 3	----	< 1.50	< 1.50	< 0.20
Cisne 4	----	< 1.50	< 1.50	< 0.20
Cisne 5	< 0.04	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne 6	< 0.04	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne 7	0.16	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne 8	0.07	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne 9	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 10	0.20	3.50	< 2.00	< 0.90
Cisne 11	----	2.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 12	----	2.60	< 2.00	< 0.90
Cisne 13	----	2.50	< 2.00	< 0.90
Cisne 14	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 15	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 16	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 17	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 18	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 19	0.15	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne 20	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 21	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 22	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 23	----	< 1.30	< 2.00	0.90
Cisne 24	< 0.04	< 1.30	< 2.00	< 0.09
Cisne 25	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 26	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 27	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 28	----	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne 29	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 30	----	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne 31	0.06	< 1.30	< 2.00	< 0.90
Cisne Control 1	0.09	< 1.30	< 5.00	< 2.00
Cisne Control 2	< 0.04	< 1.30	< 5.00	< 2.00

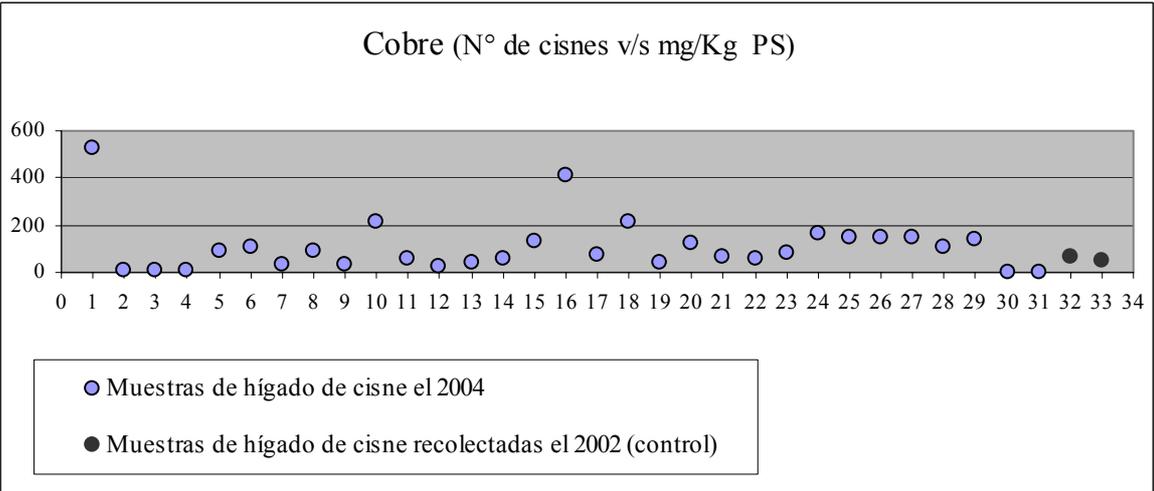
**Tabla 6.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en mayor concentración en **hígados** de los cisnes de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*) recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 1<sup>er</sup> muestreo. (----)No se determinó la presencia de este metal. (<) Valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento.

Nº Cisne	Cadmio	Cobre	Hierro(x 10 <sup>-4</sup> )	Manganeso	Mercurio	Zinc
Cisne 1	18.4	527	----	----	----	----
Cisne 2	0.07	8.70	----	----	< 0.01	11.0
Cisne 3	7.58	11.0	----	----	----	38.3
Cisne 4	0.40	6.50	----	----	----	17.2
Cisne 5	1.01	90.9	0.58	9.80	0.19	124
Cisne 6	4.88	104	0.94	6.70	0.24	169
Cisne 7	0.95	36.2	0.35	5.80	1.07	193
Cisne 8	1.51	93.5	0.86	6.90	0.09	114
Cisne 9	0.45	33.4	1.37	7,00	0.08	62.3
Cisne 10	2.12	210	0.23	11,0	0.22	198
Cisne 11	0.73	56.8	1.54	8.21	0.24	75.3
Cisne 12	2.70	26.9	1.61	9.91	-----	83.3
Cisne 13	0.98	41.2	1.95	16.4	0.05	103
Cisne 14	0.39	54.7	2.04	10.4	0.09	95.5
Cisne 15	2.07	128	3.43	13.5	0.11	129
Cisne 16	1.14	414	2.09	13.3	0.60	152
Cisne 17	1.19	71.2	0.86	13.1	0.25	150
Cisne 18	3.46	212	3.18	14.5	0.25	523
Cisne 19	1.06	37.0	0.58	10.3	0.11	137
Cisne 20	2.30	120	2.93	21.9	0.21	125
Cisne 21	4.14	64.8	1.12	9.85	0.08	142
Cisne 22	1.23	57.2	1.88	8.24	< 0.04	101
Cisne 23	2.64	78.5	1.87	12.0	0.04	147
Cisne 24	1.52	166	2.03	18.9	0.43	124
Cisne 25	1.20	152	0.81	25.4	0.20	138
Cisne 26	1.20	144	1.73	26.9	0.22	128
Cisne 27	1.27	149	2.02	23.9	0.26	156
Cisne 28	3.44	103	0.66	11.2	0.09	167
Cisne 29	< 0.18	142	1.54	19.0	0.05	102
Cisne 30	0.63	65.2	1.57	13.1	0.20	85.2
Cisne 31	4.96	84.2	3.46	6.65	0.39	429
Control 1	1.16	64.1	0.38	7.50	0.12	126
Control 2	0.60	52.5	0.22	9.20	0.14	96.0

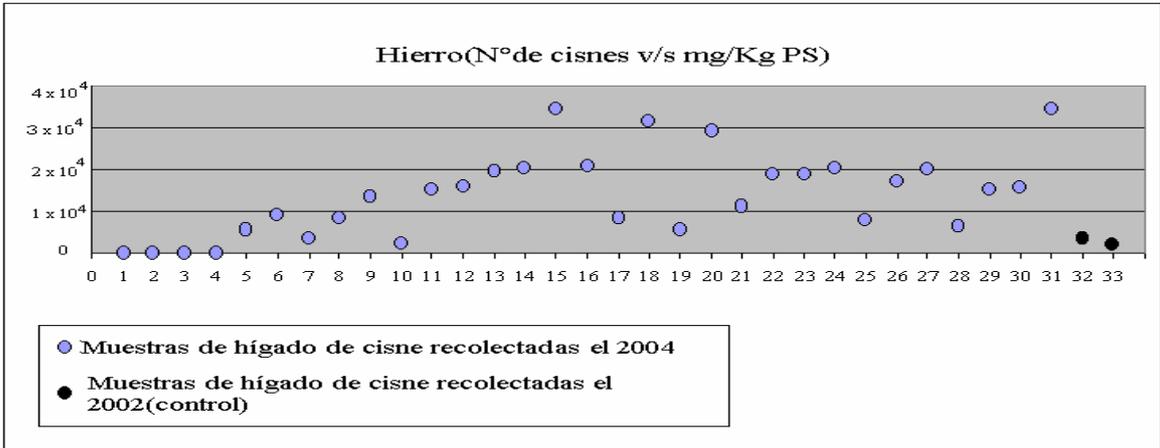
**Gráfico 1.** Valores de la concentración de Cadmio en los hígados de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (<) Valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento aparecen con concentración igual a 0.



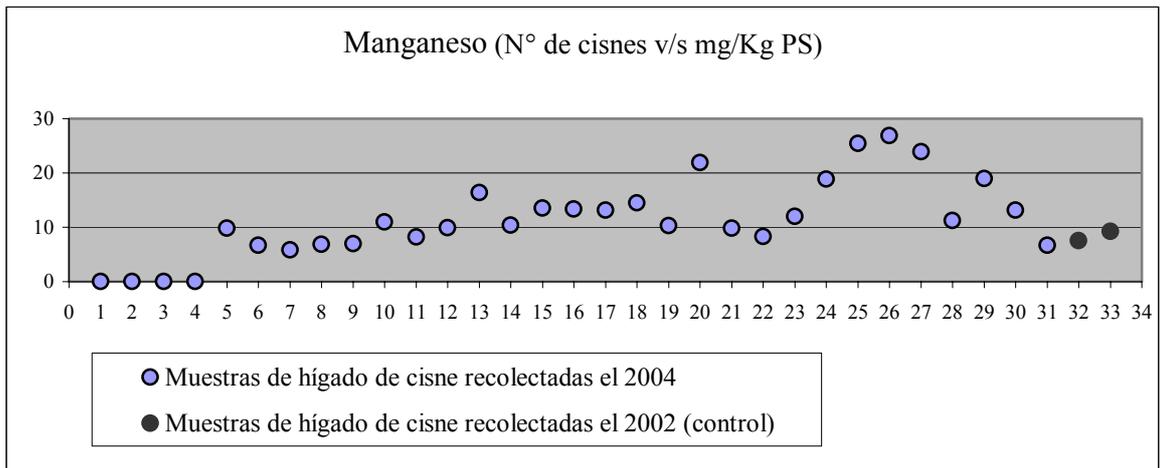
**Gráfico 2.** Valores de la concentración de Cobre en los hígados de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004.



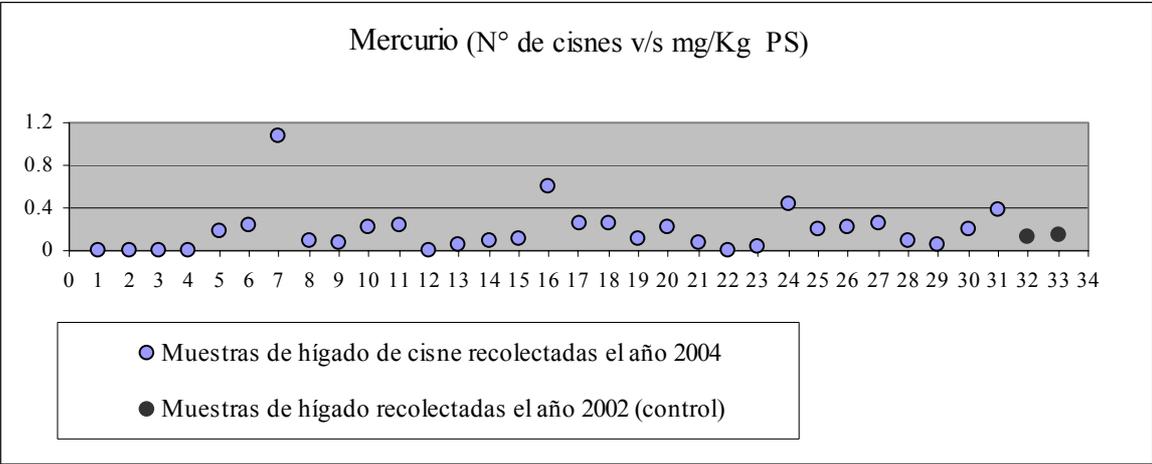
**Gráfico 3.** Valores de la concentración de Hierro en los hígados de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. Las muestras donde no se determinó la presencia de este metal (----), aparecen con una concentración igual a 0.



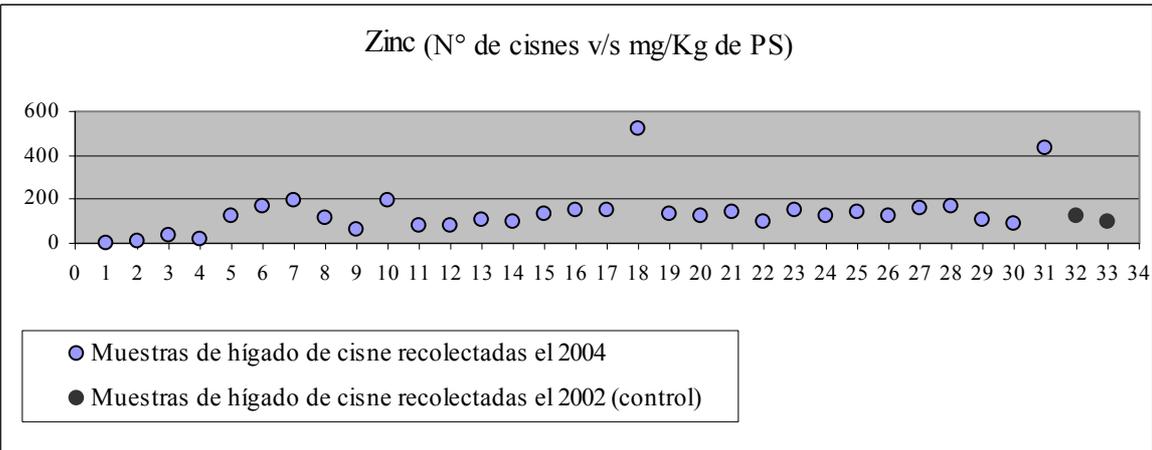
**Gráfico 4.** Valores de la concentración de Manganeso en los hígados de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal, aparecen con concentración igual a 0.



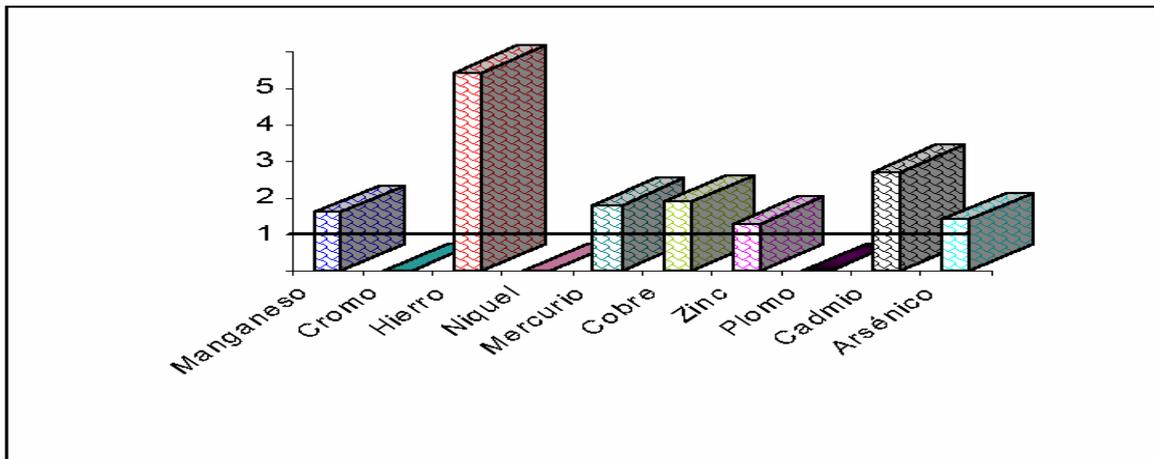
**Gráfico 5.** Valores de la concentración de Mercurio en los hígados de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal y (<) valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento, aparecen con concentración igual a 0.



**Gráfico 6.** Valores de la concentración de Zinc en los hígados de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal y (<) valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento, aparecen con concentración igual a 0.



**Gráfico 7.** Proporción de metales pesados en las muestras de hígado de los cisnes de cuello negro. La línea trazada a partir del valor 1 indica que la concentración promedio (De un determinado metal) de las muestras de hígado de los cisnes recolectados durante el año 2002 (control) es igual a la concentración promedio de las muestras de hígado de los cisnes recolectados durante el año 2004.



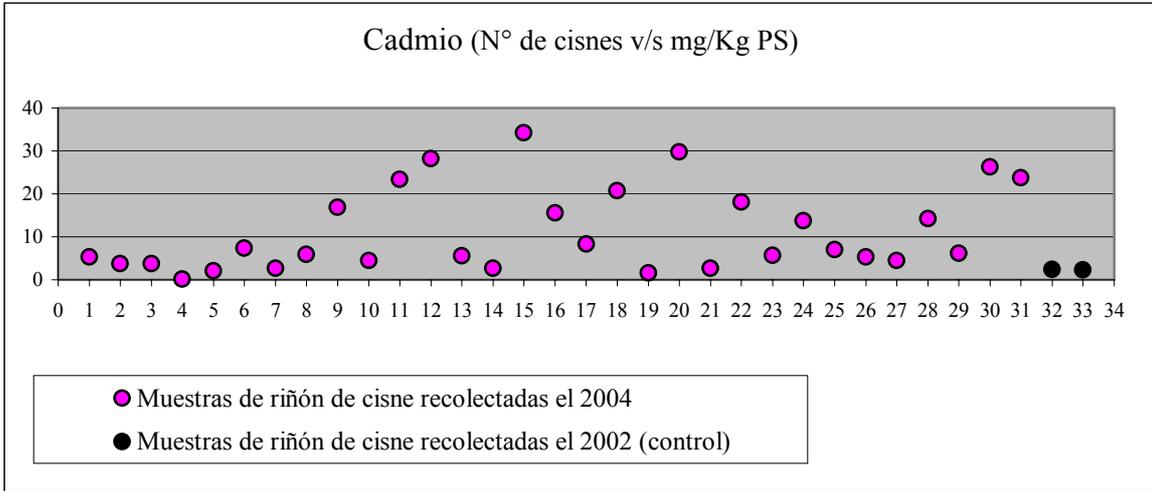
**Tabla 7.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en menor concentración en los **riñones** de los cisnes de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*) recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 1<sup>er</sup> muestreo. (----)No se determinó la presencia de este metal. (<) Valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento.

Nº Cisne	Arsénico	Cromo	Cobre	Níquel	Plomo
Cisne 1	----	4.27	15.4	< 3.00	<3.00
Cisne 2	----	< 1.50	12.0	< 1.50	< 0.20
Cisne 3	----	< 1.50	4.50	< 1.50	<0.20
Cisne 4	< 0.02	< 1.50	25.1	< 1.50	< 0.20
Cisne 5	< 0.04	< 1.30	28.4	< 5.00	< 2.00
Cisne 6	0.12	< 1.30	9.03	< 5.00	< 2.00
Cisne 7	0.07	1.30	40.0	< 5.00	< 2.00
Cisne 8	0.07	< 1.30	21.3	< 5.00	< 2.00
Cisne 9	----	< 1.30	11.9	< 2.00	< 0.90
Cisne 10	< 0.04	< 1.30	28.2	< 5.00	< 2.00
Cisne 11	----	2.40	12.5	< 2.00	< 0.90
Cisne 12	< 0.04	3.08	31.8	< 5.00	< 2.00
Cisne 13	0.20	< 1.30	17.2	< 2.00	< 2.00
Cisne 14	----	2.40	11.7	< 2.00	----
Cisne 15	0.08	< 1.30	12.4	< 2.00	< 0.90
Cisne 16	< 0.04	1.90	17.2	< 5.00	< 2.00
Cisne 17	< 0.04	< 1.30	42.2	< 5.00	< 2.00
Cisne 18	0.17	< 1.30	39.2	< 2.00	< 0.90
Cisne 19	0.17	< 1.30	12.4	< 2.00	< 0.90
Cisne 20	< 0.04	5.30	11.7	2.80	< 0.90
Cisne 21	< 0.04	< 1.30	40.0	< 5.00	< 2.00
Cisne 22	< 0.04	< 1.30	23.1	< 5.00	< 2.00
Cisne 23	0.06	< 1.30	27.9	< 5.00	< 2.00
Cisne 24	0.02	< 1.30	10.2	< 2.00	< 0.90
Cisne 25	0.11	5.20	14.5	< 5.00	< 2.00
Cisne 26	< 0.04	2.40	12.8	< 5.00	< 2.00
Cisne 27	< 0.04	< 1.30	9.10	< 5.00	< 2.00
Cisne 28	< 0.04	< 1.30	12.0	< 5.00	< 2.00
Cisne 29	< 0.04	< 1.30	29.8	< 5.00	< 2.00
Cisne 30	< 0.04	< 1.30	16.8	< 5.00	< 2.00
Cisne 31	< 0.04	< 1.30	24.7	< 2.00	< 2.00
Control 1	< 0.04	< 1.30	37.3	< 5.00	< 2.00
Control 2	< 0.04	< 1.30	19.2	< 5.00	< 2.00

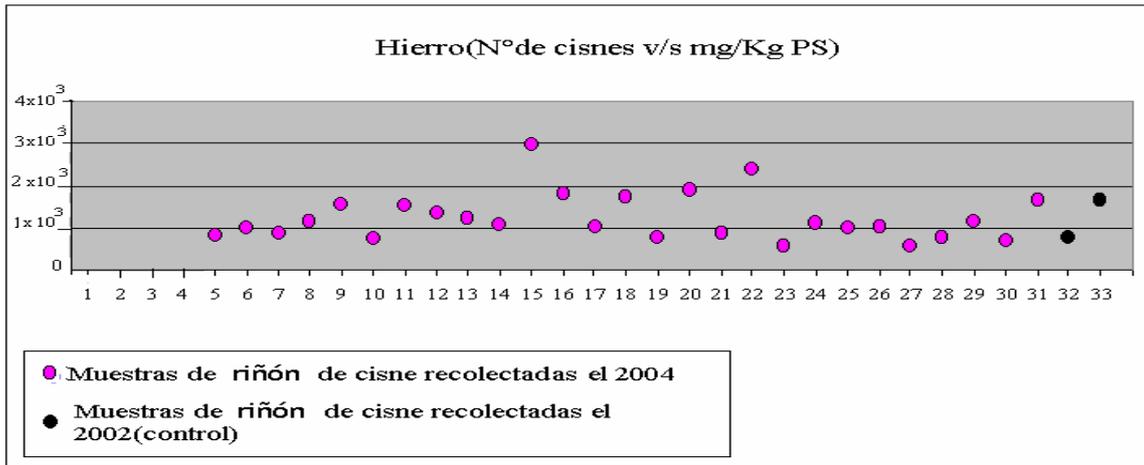
**Tabla 8.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en mayor concentración en **riñones** de los cisnes de cuello negro (*Cygnus melancoryphus*) recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 1<sup>er</sup> muestreo. (----)No se determinó la presencia de este metal. (<) Valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento.

Nº Cisne	Cadmio	Hierro(x 10 <sup>-3</sup> )	Manganeso	Mercurio	Zinc
Cisne 1	5.34	----	----	----	----
Cisne 2	3.78	----	----	----	58.9
Cisne 3	3.78	----	----	----	18.1
Cisne 4	0.13	----	----	<0.01	38.3
Cisne 5	2.07	0.84	11.8	0.09	58.9
Cisne 6	7.34	0.99	5.90	0.12	57.2
Cisne 7	2.64	0.85	6.70	0.89	87.5
Cisne 8	5.92	1.14	6.20	0.17	85.3
Cisne 9	16.8	1.58	9.22	0.06	55.9
Cisne 10	4.46	0.73	6.90	0.16	81.8
Cisne 11	23.4	1.51	9.07	0.2	83.3
Cisne 12	28.2	1.36	5.80	0.17	125
Cisne 13	5.53	1.24	9.50	0.07	82.8
Cisne 14	2.65	1.08	11.2	0.05	83.6
Cisne 15	34.2	2.95	8.56	0.16	110
Cisne 16	15.5	1.80	9.90	0.05	94.1
Cisne 17	8.27	1.05	8.00	0.20	92.0
Cisne 18	20.8	1.75	6.10	0.19	162
Cisne 19	1.58	0.77	9.52	0.11	92.7
Cisne 20	29.8	1.90	13.4	0.09	74.5
Cisne 21	2.64	0.85	6.70	0.07	84.5
Cisne 22	18.1	2.39	6.00	0.08	77.7
Cisne 23	5.69	0.58	6.40	< 0.04	63.1
Cisne 24	13.7	1.10	15.7	0.12	67.5
Cisne 25	7.01	0.98	15.5	0.24	81.8
Cisne 26	5.29	1.03	18.9	0.14	94.1
Cisne 27	4.51	0.58	8.80	0.12	86.1
Cisne 28	14.2	0.77	12.9	0.11	99.1
Cisne 29	6.18	1.16	14.2	0.10	85.4
Cisne 30	26.3	0.71	11.3	0.14	80.9
Cisne 31	23.7	1.63	6.50	0.33	308
Control 1	2.43	0.77	9.00	0.08	58.1
Control 2	2.27	1.65	3.30	0.10	35.8

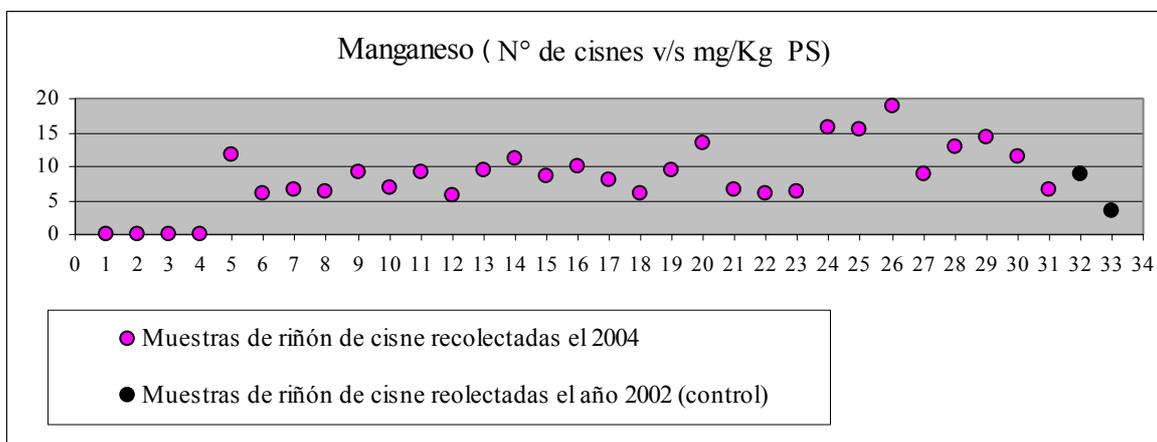
**Gráfico 8.** Valores de la concentración de Cadmio en los riñones de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004.



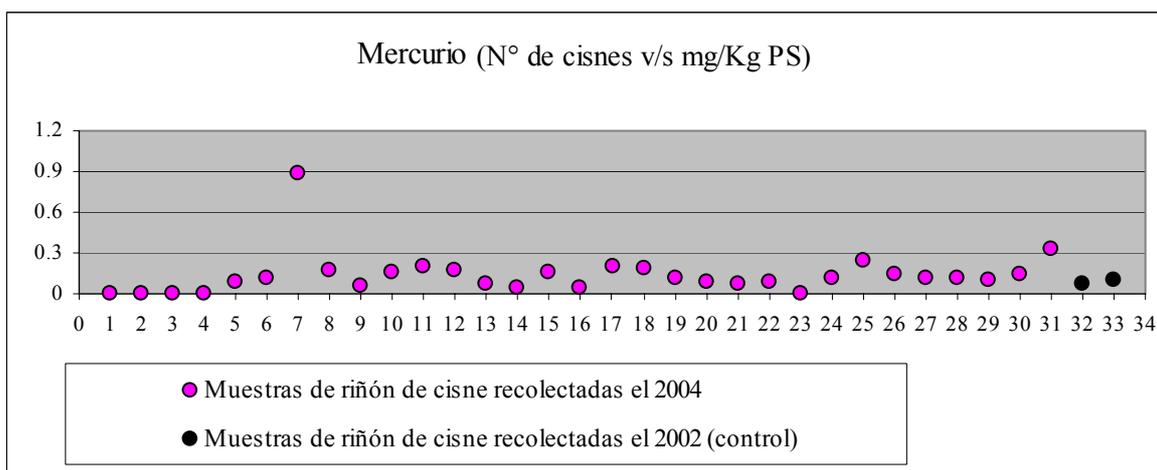
**Gráfico 9.** Valores de la concentración de Hierro en los riñones de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal, aparecen con concentración igual a 0.



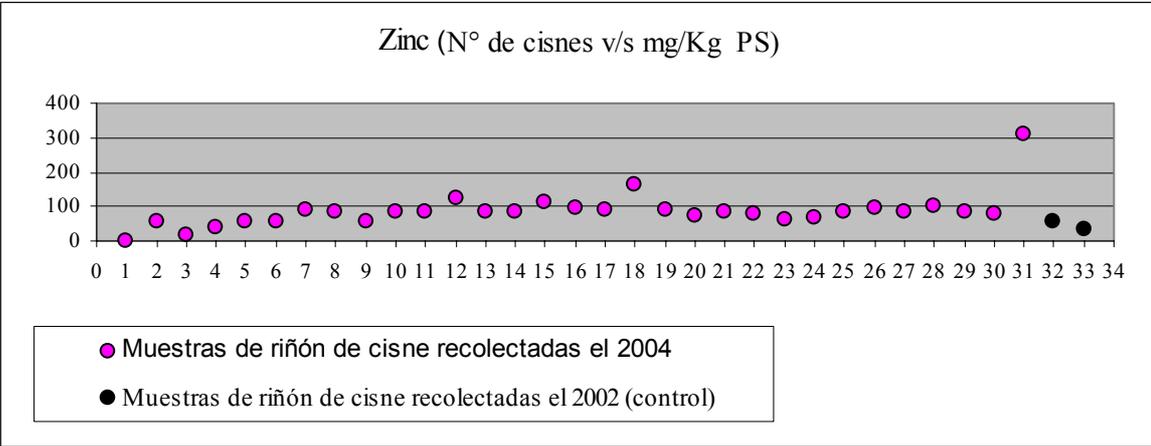
**Gráfico 10.** Valores de la concentración de Manganeseo en los riñones de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal, aparecen con concentración igual a 0.



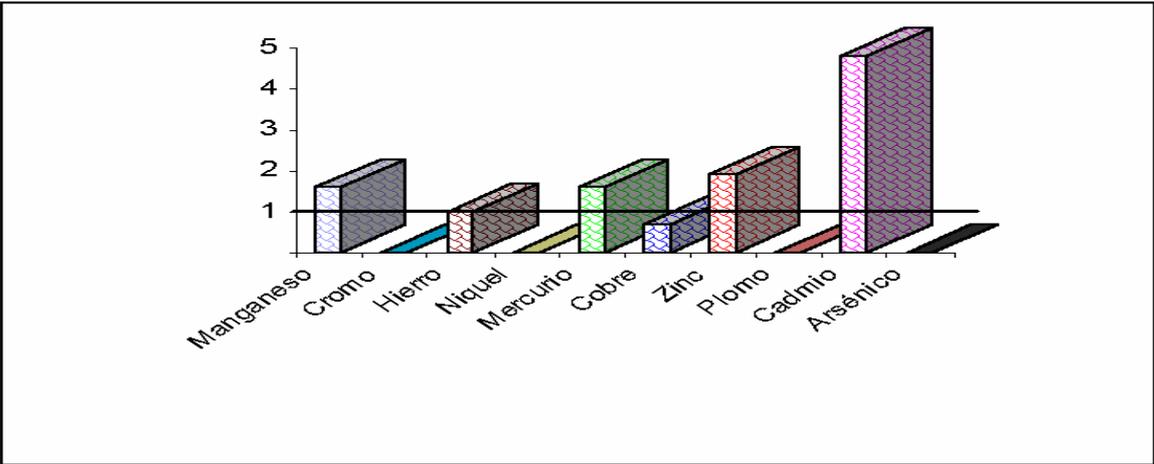
**Gráfico 11.** Valores de la concentración de Mercurio en los riñones de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal, aparecen con concentración igual a 0.



**Gráfico 12.** Valores de la concentración de Zinc en los riñones de los cisnes de cuello negro, recolectados en el año 2002 (control) y 2004. (----)No se determinó la presencia de este metal, aparecen con concentración igual a 0.



**Gráfico 13.** Proporción de metales pesados en las muestras de riñón de los cisnes de cuello negro. La línea trazada a partir del valor 1 indica que la concentración promedio (De un determinado metal) de las muestras de riñón de los cisnes recolectados durante el año 2002(control) es igual a la concentración promedio de las muestras de riñón de los cisnes recolectados durante el año 2004.



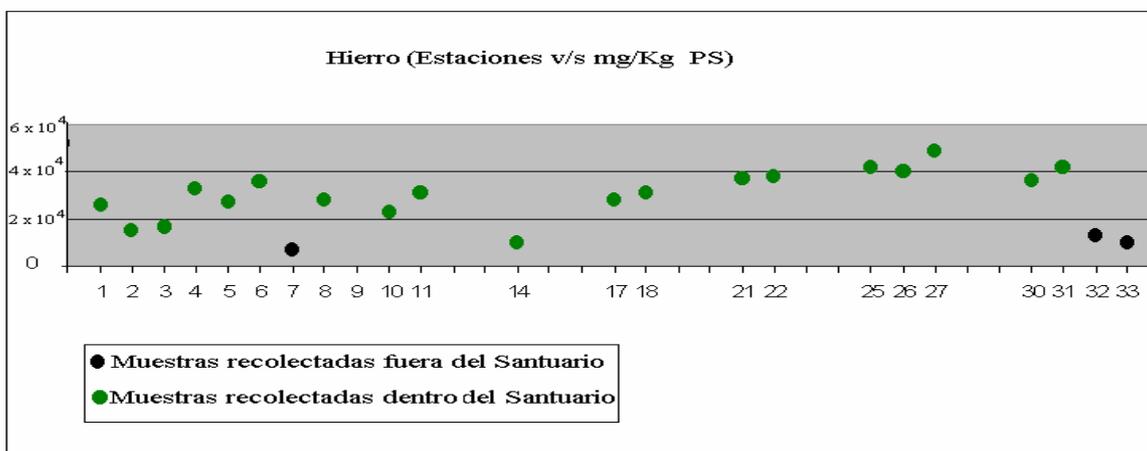
**Tabla 9.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en menor concentración en plantas de Luchecillo (*Egeria densa*) recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 2<sup>do</sup> y 3<sup>er</sup> muestreo. (FS) Fuera del Santuario.

Estación	Cadmio	Cobre	Cromo	Mercurio	Níquel	Plomo	Zinc
<b>1<sup>er</sup> Muestreo</b>							
Fuerte San Luis 1	0.67	58.9	4.90	< 0.03	20.2	< 1.50	391
Cayumapu 1	0.90	57.0	4.20	< 0.03	9.90	2.80	379
Frente San Ramón	0.41	34.0	4.00	< 0.03	13.2	< 1.50	135
San Ramón 1	0.45	18.4	5.00	< 0.03	7.30	< 1.50	117
Punucapa 1	< 0.30	22.0	2.20	< 0.03	6.00	< 1.50	107
Punucapa 2	0.41	47.4	6.20	< 0.03	6.90	< 1.50	115
Río Calle-Calle (FS)	0.65	45.0	4.60	< 0.03	4.50	2.10	217
<b>2<sup>do</sup> muestreo</b>							
Fuerte San Luis 2	< 0.20	22.2	7.88	< 0.03	13.8	2.20	152
Nanihue 1	< 0.20	13.2	1.86	< 0.03	4.44	1.60	59.6
Nanihue 2	< 0.20	11.7	1.83	< 0.03	3.76	< 1.40	58.1
Cudico 2	< 0.20	15.6	0.48	< 0.03	4.98	< 1.40	94.9
Santa Maria 3	< 0.20	13.6	5.71	< 0.03	9.12	1.50	93.1
Pichoy 1	< 0.20	16.9	6.07	< 0.03	11.9	2.10	85.2
Cayumapu 2	0.41	15.7	4.41	< 0.03	9.38	1.50	88.5
Cayumapu 3	0.45	16.6	6.71	< 0.03	9.71	2.00	110
Cayumapu 4	< 0.20	16.3	4.60	0.06	9.32	2.60	144
Chorocamayo	0.30	14.3	3.97	< 0.03	7.48	< 1.40	66.9
Tambillo 1	0.41	12.3	1.38	0.05	6.09	< 1.40	87.4
Punucapa 3	0.90	16.1	5.01	< 0.03	7.97	3.10	71.0
Cabo Blanco	0.67	19.9	4.84	< 0.03	14.7	2.30	105
Río Valdivia (FS)	0.51	20.6	4.95	0.06	5.26	8.00	1.05 x 10 <sup>3</sup>
Río Calle-Calle (FS)	< 0.20	19.2	3.73	< 0.03	11.2	2.90	152

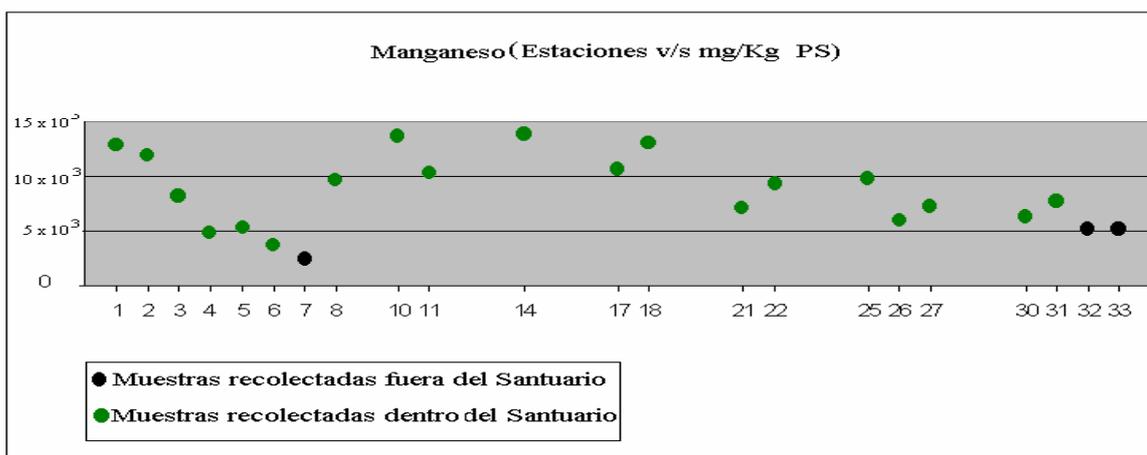
**Tabla 10.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en mayor concentración en plantas de Luchecillo (*Egeria densa*) recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 2<sup>do</sup> muestreo y 3<sup>er</sup> muestreo. (FS) Fuera del Santuario.

<b>Estación</b>	<b>Hierro (x 10<sup>-4</sup>)</b>	<b>Manganeso (x 10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Níquel</b>
<b>1<sup>er</sup> Muestreo</b>			
Fuerte San Luis 1	2.61	12.9	20.2
Cayumapu 1	1.54	11.9	9.90
Frente San Ramón	1.68	8.24	13.2
San Ramón 1	3.23	4.78	7.30
Punucapa 1	2.73	5.28	6.00
Punucapa 2	3.56	3.77	6.90
Río Calle-Calle (FS)	0.65	2.40	4.50
<b>2<sup>do</sup> muestreo</b>			
Fuerte San Luis 2	2.83	9.71	13.8
Nanihue 1	2.30	13.7	4.44
Nanihue 2	3.10	10.3	3.76
Cudico 2	0.96	13.9	4.98
Santa Maria 3	2.78	10.6	9.12
Pichoy 1	3.12	13.0	11.9
Cayumapu 2	3.72	7.11	9.38
Cayumapu 3	3.77	9.42	9.71
Cayumapu 4	4.17	9.89	9.32
Chorocamayo	4.04	5.94	7.48
Tambillo 1	4.83	7.21	6.09
Punucapa 3	3.68	6.24	7.97
Cabo Blanco	4.19	7.80	14.7
Río Valdivia (FS)	1.26	5.13	5.26
Río Calle-Calle (FS)	1.02	5.23	11.2

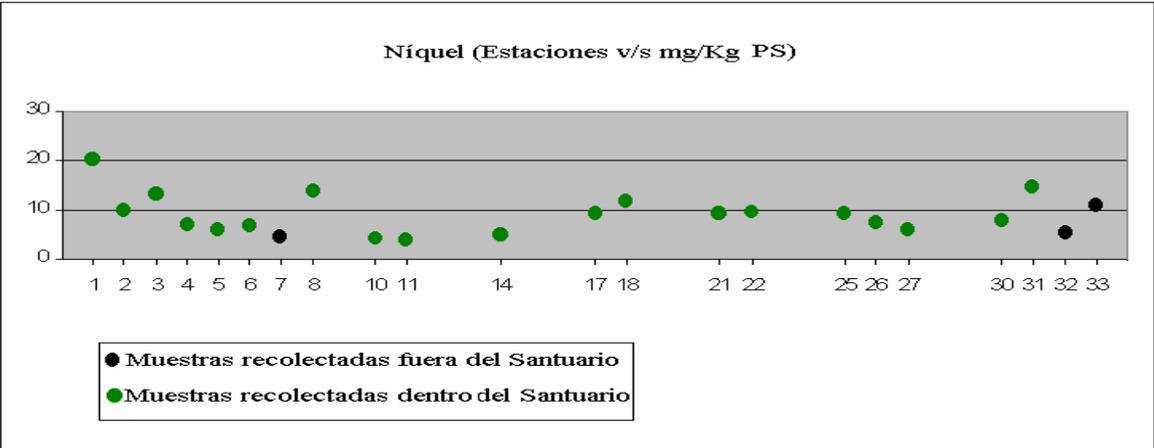
**Gráfico 14.** Valores de la concentración de Hierro en las muestras de luchecillo (*Egeria densa*) recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



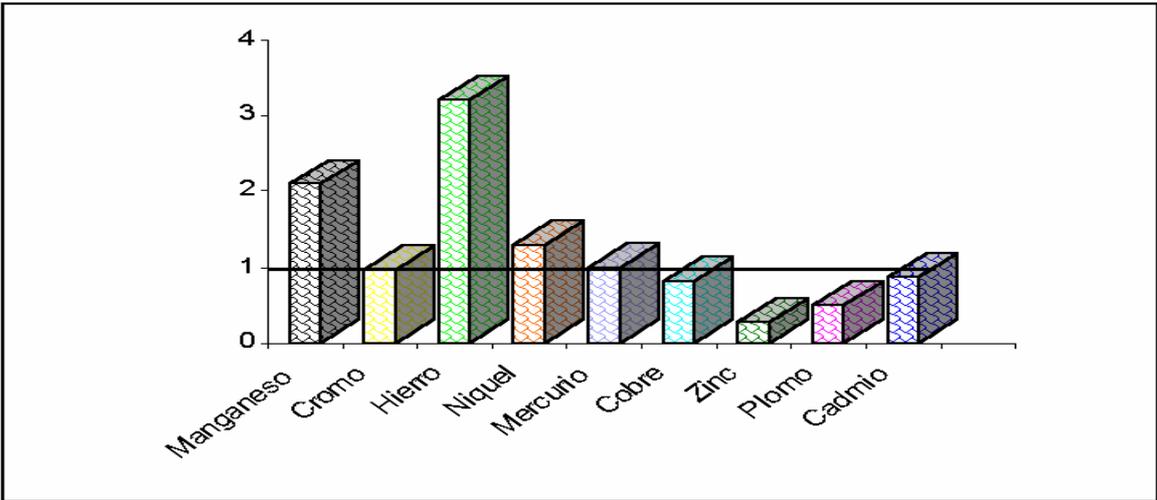
**Gráfico 15.** Valores de la concentración de Manganeso en las muestras de luchecillo (*Egeria densa*) recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



**Gráfico 16.** Valores de la concentración de Níquel en las muestras de lucheillo (*Egeria densa*) recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



**Gráfico 17.** Proporción de metales pesados en las muestras de lucheillo (*Egeria densa*). La línea trazada a partir del valor 1 indica que la concentración promedio (de un determinado metal) de las muestras de lucheillo recolectados fuera del Santuario (control) es igual a la concentración promedio de las muestras de lucheillo recolectados dentro del Santuario.



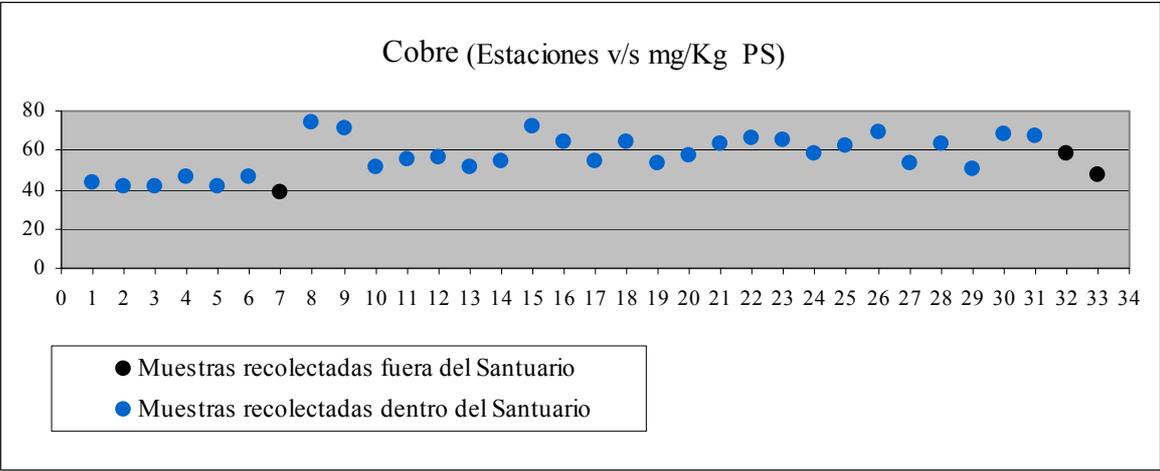
**Tabla 11.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en menor concentración en muestras de sedimento, recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 2<sup>do</sup> y 3<sup>er</sup> muestreo. (FS) Fuera del Santuario.

<b>Estación</b>	<b>Cadmio</b>	<b>Plomo</b>	<b>Zinc</b>
<b>2<sup>do</sup> Muestreo</b>			
Fuerte San Luis 1	0.25	< 2.00	190
Cayumapu 1	0.38	< 2.00	179
Frente San Ramón	0.23	< 2.00	135
San Ramón 1	< 0.06	6.05	129
Punucapa 1	< 0.06	7.27	138
Punucapa 2	< 0.06	7.12	139
Río Calle-Calle 1 (FS)	< 0.06	7.27	163
<b>3<sup>do</sup> Muestreo</b>			
Fuerte San Luis 2	< 0.10	8.61	134
Sitio Histórico	< 0.10	7.68	121
Nanihue 1	< 0.10	5.99	111
Nanihue 2	< 0.10	5.77	84.3
San Antonio	< 0.10	6.52	90.1
Cudico 1	< 0.10	5.84	74.3
Cudico 2	< 0.10	7.94	91.5
Santa María 1	< 0.10	7.88	107
Santa María 2	< 0.10	6.28	116
Santa María 3	< 0.10	6.07	124
Pichoy 1	< 0.10	7.73	141
Pichoy 2	< 0.10	8.25	102
Pichoy 3	< 0.10	8.67	103
Cayumapu 2	< 0.10	7.63	96.1
Cayumapu 3	< 0.10	7.82	100
Cayumapu 4	< 0.10	8.69	130
Cayumapu 5	< 0.10	8.11	118
Chorocamayo	0.13	6.51	107
Tambillo 1	< 0.10	5.85	102
Tambillo 2	< 0.10	3.04	108
San Ramón 2	< 0.10	6.28	100
San Ramón 3	< 0.10	7.81	80.7
Punucapa 3	< 0.10	4.92	106
Cabo Blanco	< 0.10	7.80	104
Río Valdivia (FS)	< 0.10	18.8	164
Río Calle-Calle (FS)	< 0.10	7.25	99.1

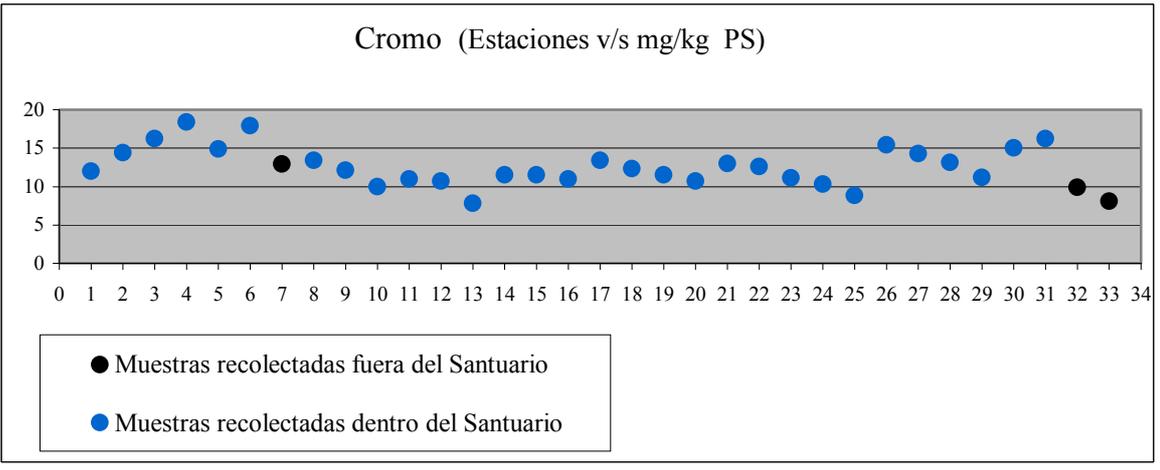
**Tabla 12.** Concentración de metales pesados (mg/Kg peso seco) detectados en mayor concentración en muestras de sedimento, recolectadas en el Santuario de la Naturaleza del Río Cruces y humedales adyacentes, durante el 2<sup>do</sup> y 3<sup>er</sup> muestreo. (FS) Fuera del Santuario.

Estación	Cobre	Cromo	Hierro (x 10 <sup>-4</sup> )	Manganeso (x 10 <sup>-3</sup> )	Mercurio	Níquel
<b>2<sup>do</sup> Muestreo</b>						
Fuerte San Luis 1	43.2	12.0	4.13	1.00	0.12	16.5
Cayumapu 1	41.0	14.4	4.93	0.98	0.27	11.2
Frente San Ramón	41.0	16.2	4.93	1.14	0.16	11.7
San Ramón 1	46.9	18.4	3.87	0.46	0.05	20.1
Punucapa 1	41.0	14.9	3.78	0.41	0.07	18.7
Punucapa 2	46.0	17.9	4.56	0.69	0.07	21.1
Río Calle-Calle 1 (FS)	39.0	12.9	2.81	0.31	0.07	13.8
<b>3<sup>do</sup> Muestreo</b>						
Fuerte San Luis 2	74.1	13.4	4.71	1.58	0.09	24.0
Sitio Histórico	71.0	12.1	4.65	1.23	0.09	23.9
Nanihue 1	51.6	10.0	7.97	2.04	0.08	14.4
Nanihue 2	55.8	11.0	4.81	1.25	0.09	15.1
San Antonio	56.7	10.7	3.72	0.90	0.08	18.2
Cudico 1	51.8	7.80	3.63	0.68	0.08	17.5
Cudico 2	54.2	11.5	3.62	0.50	0.08	17.4
Santa María 1	72.4	11.5	4.54	2.17	0.07	18.9
Santa María 2	64.3	11.0	3.86	1.86	0.14	22.2
Santa María 3	54.3	13.4	3.33	0.74	0.10	30.3
Pichoy 1	64.2	12.3	4.50	2.45	0.08	19.3
Pichoy 2	53.6	11.5	4.82	3.88	0.79	20.1
Pichoy 3	56.9	10.7	4.23	1.68	0.10	20.2
Cayumapu 2	63.5	13.0	4.27	1.53	0.09	18.6
Cayumapu 3	65.9	12.6	4.44	1.73	0.08	19.4
Cayumapu 4	65.1	11.1	3.88	1.71	0.10	18.3
Cayumapu 5	58.7	10.3	2.54	0.24	0.10	17.0
Chorocamayo	62.3	8.80	3.25	0.35	0.08	16.4
Tambillo 1	68.9	15.4	4.46	1.10	0.08	21.5
Tambillo 2	53.8	14.3	4.00	0.60	0.10	23.2
San Ramón 2	63.5	13.1	4.29	0.73	0.08	20.6
San Ramón 3	50.8	11.2	2.45	0.27	0.08	17.9
Punucapa 3	68.5	15.0	4.11	0.54	0.07	19.7
Cabo Blanco	67.6	16.2	4.31	0.69	0.08	21.8
Río Valdivia (FS)	58.3	9.90	2.72	0.27	0.08	13.5
Río Calle-Calle (FS)	47.9	8.10	3.15	0.40	0.04	13.2

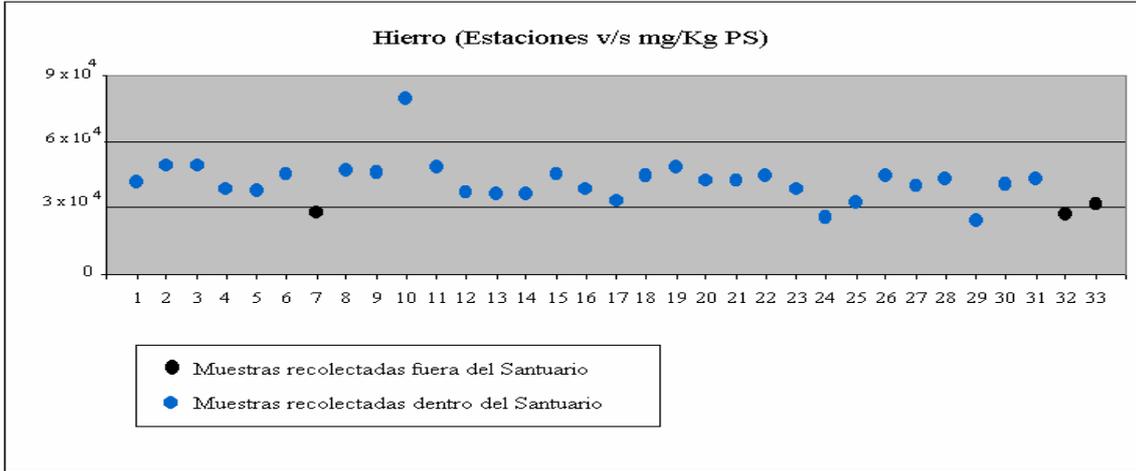
**Gráfico 18.** Valores de la Concentración de Cobre en las muestras de las sedimento, recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



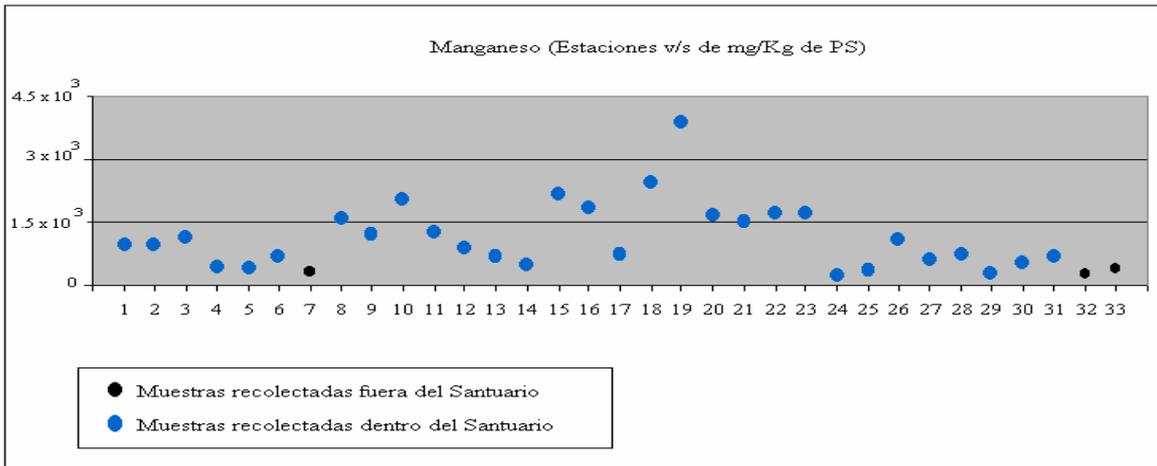
**Gráfico 19.** Valores de la concentración de Cromo en las muestras de sedimento, recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



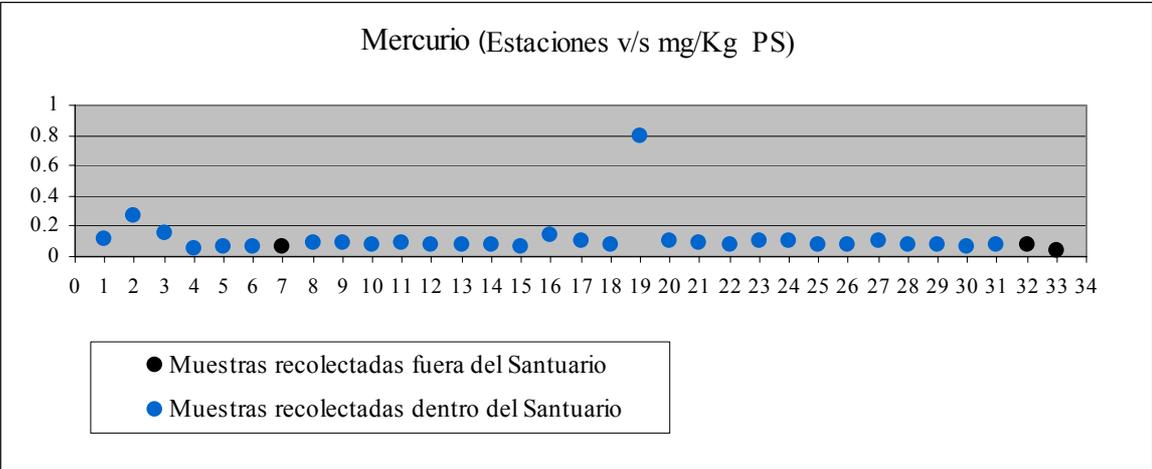
**Gráfico 20.** Valores de la concentración de Hierro en las muestras de sedimento, recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



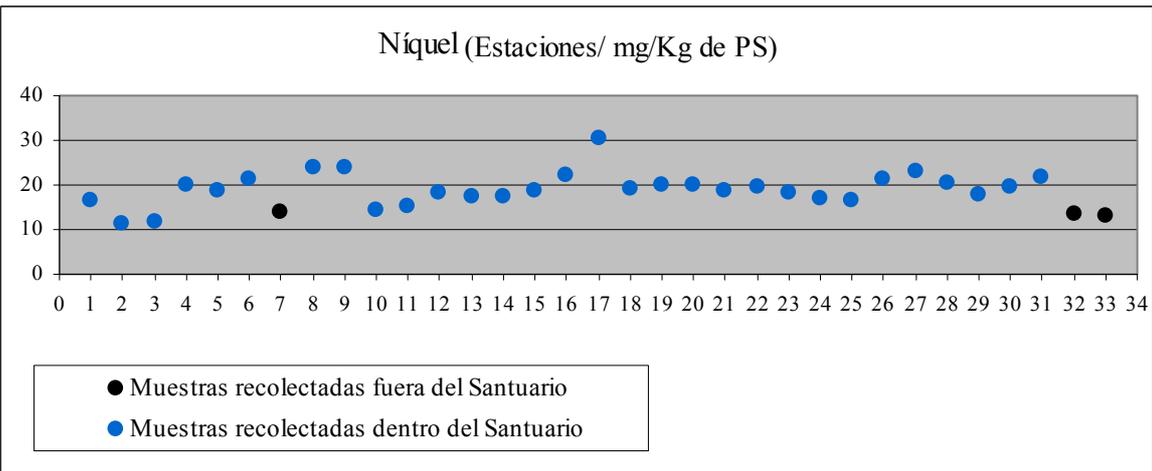
**Gráfico 21.** Valores de la concentración de Manganeseo en las muestras de sedimento, recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



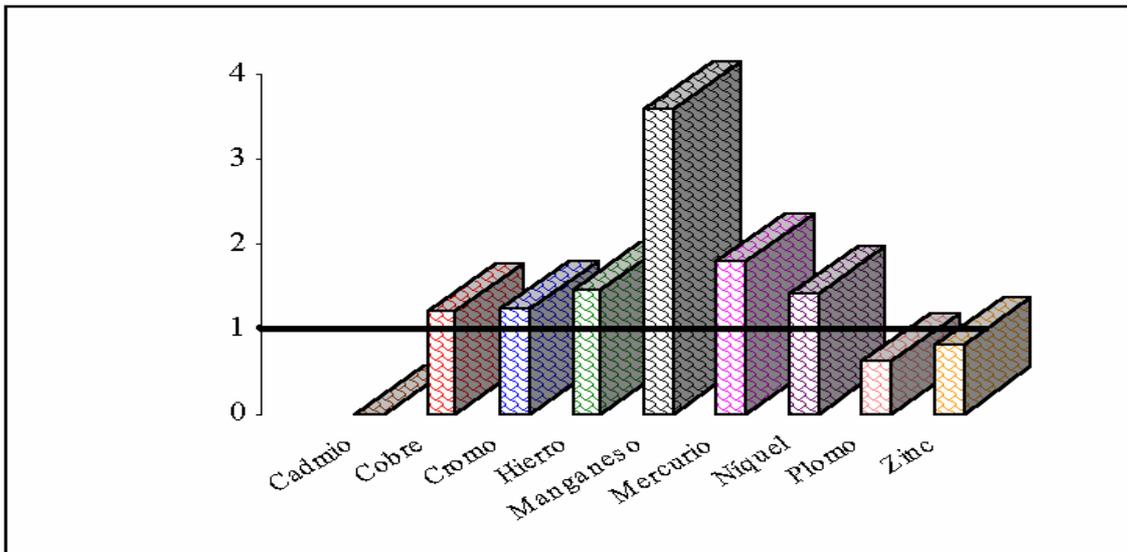
**Gráfico 22.** Concentración de Mercurio en las muestras de sedimento, recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



**Gráfico 23.** Valores de la concentración de Níquel en las muestras de sedimento, recolectados en el Santuario y humedales adyacentes. Las estaciones muestreadas se identifican por número y su ubicación geográfica se puede ver en la tabla 1 y 2.



**Gráfico 24.** Proporción de metales pesados en las muestras de sedimento. La línea trazada a partir del valor 1 indica que la concentración promedio, de un determinado metal, de las muestras de sedimento recolectados fuera del Santuario (control) es igual a la concentración promedio de las muestras de sedimento recolectados dentro del Santuario.



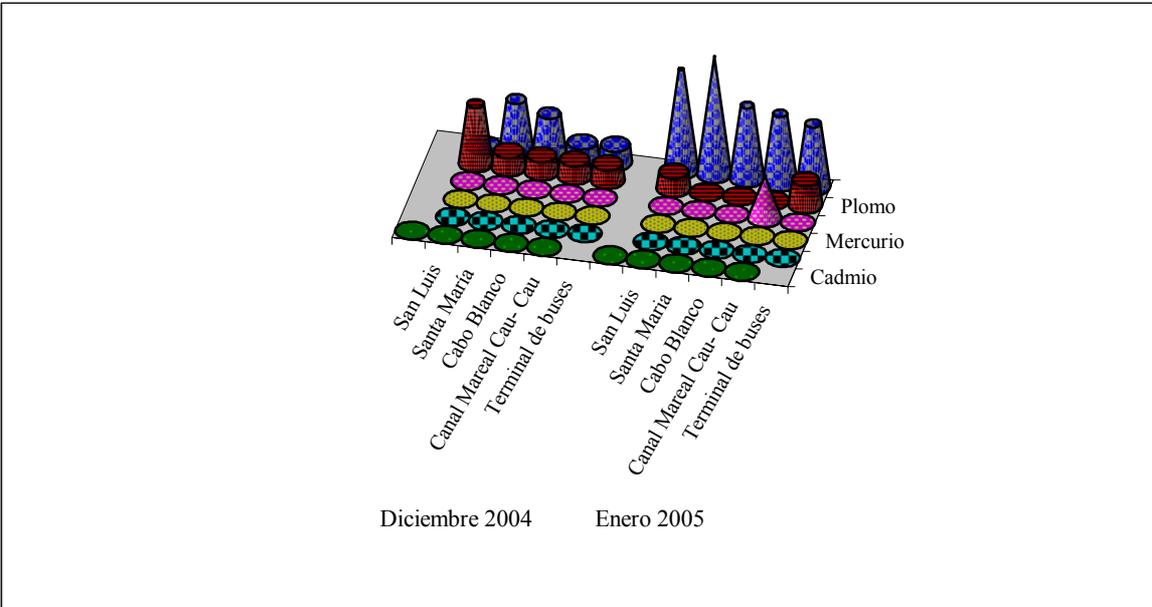
**Tabla 13.** Concentración de metales pesados (mg/L) detectados en menor concentración en muestras de agua, recolectadas del río cruces y humedales adyacentes, para el estudio de coloración de las aguas, durante el 4<sup>do</sup> y 5<sup>er</sup> muestreo.

Estaciones.	Cadmio (x 10 <sup>2</sup> )	Cromo (x 10 <sup>2</sup> )	Mercurio (x 10 <sup>2</sup> )	Níquel (x 10 <sup>2</sup> )	Plomo (x 10 <sup>2</sup> )	Zinc (x 10 <sup>2</sup> )
<b>Diciembre del 2004</b>						
San Luis	< 0.01	<0. 20	<0. 06	<0.20	0.71	0.01
Santa María	< 0.01	<0. 20	<0. 06	<0.20	0.20	0.60
Cabo Blanco	< 0.01	<0. 20	<0. 06	< 0.20	0.20	0.48
Canal Mareal Cau- Cau	< 0.01	<0. 20	<0. 06	< 0.20	0.20	0.19
Terminal de buses	< 0.01	<0. 20	<0. 06	< 0.20	0.20	0.21
<b>Enero del 2005</b>						
San Luis	<0. 02	<0. 20	<0. 06	< 0.70	0.20	1.20
Santa Maria	<0. 02	<0. 20	<0. 06	<0. 30	<0. 10	1.40
Cabo Blanco	<0. 02	<0. 20	<0. 06	< 0.30	<0. 10	0.87
Canal Mareal Cau- Cau	<0. 02	<0. 20	<0. 06	0.50	< 0.10	0.82
Terminal de buses	<0. 02	<0. 20	<0. 06	<0. 30	0.30	0.75

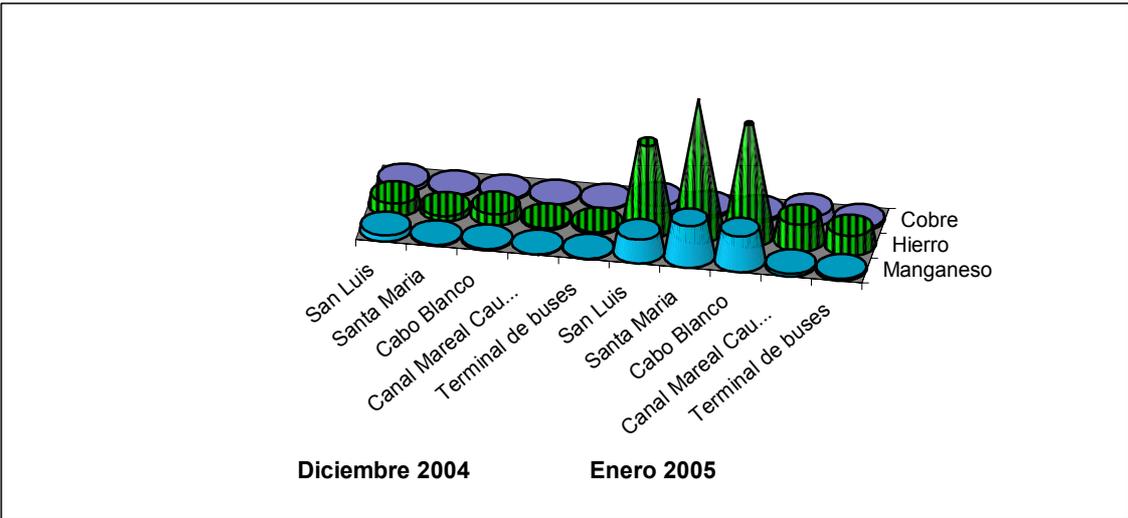
**Tabla 14.** Concentración de metales pesados (mg/L) detectados en mayor concentración en muestras de agua, recolectadas del río cruces y humedales adyacentes, para el estudio de coloración de las aguas, durante el 4<sup>to</sup> y 5<sup>to</sup> muestreo.

Estaciones.	Cobre (x 10 <sup>2</sup> )	Hierro (x 10 <sup>2</sup> )	Manganeso (x 10 <sup>2</sup> )
<b>Diciembre del 2004</b>			
San Luis	1.40	4.40	2.10
Santa Maria	0.42	1.70	0.35
Cabo Blanco	0.50	3.80	0.44
Canal Mareal Cau- Cau	0.25	0.60	0.10
Terminal de buses	0.30	0.70	0.10
<b>Enero del 2005</b>			
San Luis	2.70	31.0	8.00
Santa María	1.00	48.0	14.0
Cabo Blanco	1.10	41.0	12.0
Canal Mareal Cau- Cau	3.40	9.10	0.95
Terminal de buses	1.00	6.70	0.81

**Gráfico 25.** Comparación de los valores promedio de los metales pesados (Plomo, Zinc, Cromo, Níquel, Cadmio y Mercurio) detectados en menor cantidad, en las muestras de agua recolectadas en diciembre 2004 y enero 2005 de 5 estaciones, para el estudio de coloración de las aguas.



**Gráfico 26.** Comparación de los valores promedio de los metales pesados (Cobre, Hierro y Manganeso) detectados en mayor cantidad, en las muestras de agua recolectadas en diciembre 2004 y enero 2005 de 5 estaciones, para el estudio de coloración de las aguas.



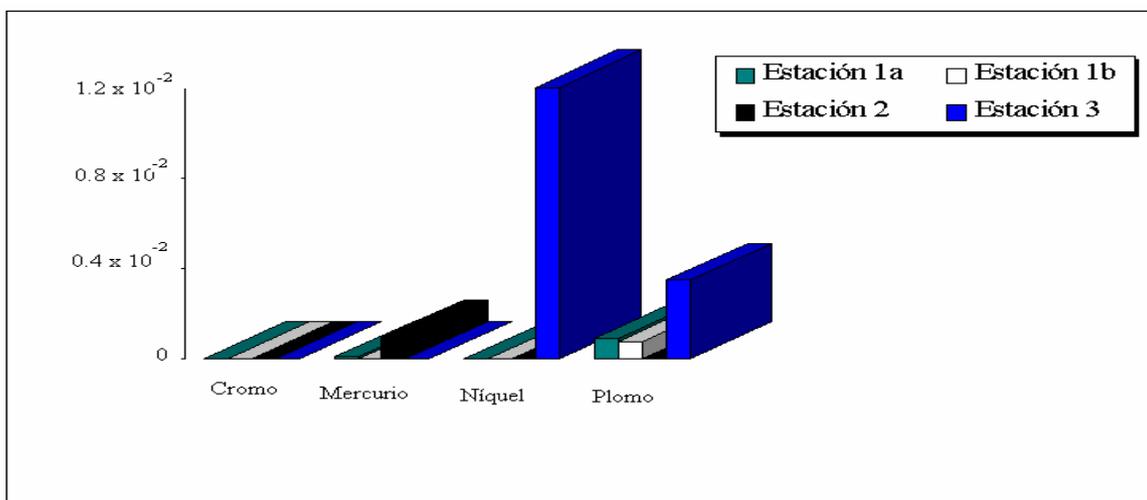
**Tabla 15.** Concentración de los metales pesados (mg/L) detectados en menor concentración en las muestras de aguas recolectadas para el estudio de calidad de las aguas del río cruces, durante el 5<sup>to</sup> muestreo.

<b>Estaciones</b>	<b>Cromo (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Mercurio (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Níquel (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Plomo (x 10<sup>2</sup>)</b>
Estación 1a sup.	< 0.20	0.01	< 0.20	0.10
Estación 1a sup.	< 0.20	<0.06	< 0.20	0.08
Estación 1a fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 1a fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 1b sup.	< 0.20	<0.06	< 0.20	0.08
Estación 1b sup.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 1b fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 1b fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 2sup.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 2 sup.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 2 fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08
Estación 2 fon.	< 0.20	0.10	< 0.20	<0.08
Estación 3 sup.	< 0.20	<0.06	0.30	0.30
Estación 3 sup.	< 0.20	<0.06	< 0.20	0.73
Estación 3 med.	< 0.20	<0.06	2.10	0.30
Estación 3 med.	< 0.20	<0.06	< 0.20	0.30
Estación 3 fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	0.10
Estación 3 fon.	< 0.20	<0.06	< 0.20	<0.08

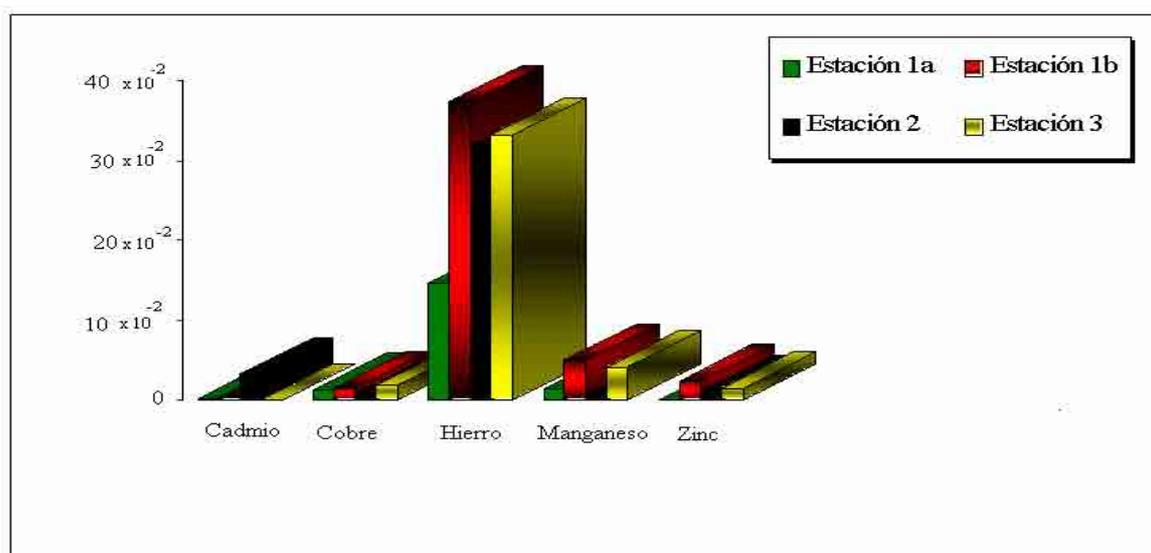
**Tabla 16.** Concentración de los metales pesados (mg/L) detectados en mayor concentración en las muestras de aguas recolectadas para el estudio de calidad de las aguas del río cruces, durante el 5<sup>to</sup> muestreo.

<b>Estaciones</b>	<b>Cadmio (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Cobre (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Hierro (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Manganeso (x 10<sup>2</sup>)</b>	<b>Zinc (x 10<sup>2</sup>)</b>
Estación 1a sup.	<0.01	2.00	29.0	2.70	1.20
Estación 1a sup.	<0.01	0.63	28.0	1.90	0.60
Estación 1a fon.	0.08	1.80	0.60	0.84	0.51
Estación 1a fon.	0.18	1.20	0.70	0.64	0.52
Estación 1b sup.	0.04	3.00	42.0	6.90	2.80
Estación 1b sup.	0.04	1.70	43.0	6.70	2.00
Estación 1b fon.	0.62	0.40	28.0	3.40	2.60
Estación 1b fon.	0.62	0.73	36.0	3.30	2.60
Estación 2sup.	< 0.01	0.92	31.0	0.43	1.20
Estación 2 sup.	< 0.01	1.00	33.0	0.42	0.71
Estación 2 fon.	3.20	1.10	32.0	1.20	0.20
Estación 2 fon.	3.20	0.91	31.0	0.60	2.20
Estación 3 sup.	< 0.01	2.60	32.0	3.70	2.20
Estación 3 sup.	< 0.01	1.80	29.0	3.90	2.40
Estación 3 med.	< 0.01	1.40	34.0	4.90	1.20
Estación 3 med.	< 0.01	1.80	36.0	4.80	1.40
Estación 3 fon.	< 0.01	2.70	38.0	4.10	1.30
Estación 3 fon.	< 0.01	0.90	31.0	3.70	0.60

**Gráfico 27.** Valores de la concentración (mg/L) promedio de metales pesados (Níquel, Cromo, Plomo y Mercurio) encontrados en menor cantidad, en las muestras de agua, recolectadas de 4 estaciones ubicadas en el río cruces y humedales adyacentes. Los valores que estuvieron bajo el nivel de detección del instrumento, aparecen con concentración igual a 0.



**Gráfico 28.** Valores de la concentración (mg/L) promedio de metales pesados (Hierro, Zinc, Manganeso, Cobre y Cadmio) encontrados en mayor cantidad, en las muestras de agua, recolectadas de 4 estaciones ubicadas en el río cruces y humedales adyacentes.



# **ANEXO 4**

**Tablas de resultados de diferentes Estudios bibliográficos**

**Tabla 17.** Concentración de metales pesados en hígado y riñón de Mallard (*Anas platyrhynchos*) adultos recolectados de dos áreas ubicadas al noroeste de Polonia, Szczecin (Sz) and Slonsk (S). Los resultados están expresados en ug/g de peso seco.

Metales	Ubicación	Hígado	Riñón
Cd	Sz	0.282	2.588
	S	0.869	7.236
Cu	Sz	20.04	5.12
	S	29.26	4.80
Fe	Sz	621.3	144.9
	S	904.3	191.9
Mn	Sz	5.99	11.9
	S	5.08	8.57
Ni	Sz	0.054	0.051
	S	0.055	0.046
Pb	Sz	0.229	0.956
	S	0.342	0.425
Zn	Sz	39.72	22.87
	S	43.32	24.65

**Tabla 18.** Concentración de metales pesados en sedimento e hígado de Cisne mudo (*Cygnus olor*) recolectados de la Bahía de Chesapeake, USA. Los resultados se expresan en mg/Kg de peso seco.

Metales	Sedimento	Hígado	Metales	Sedimento	Hígado
As	54	0.19	Hg	0.78	0.11
Cd	3.2	21	Mn	400	14
Cr	42	0.24	Ni	40	0.19
Cu	150	2000	Pb	53	0.41
Fe	32000	1700	Zn	600	210

**Tabla 19.** Criterio para la concentración de metales en sedimento establecida por la Agencia de protección Ambiental de Estados Unidos (USA/EPA, 1991). Todas las unidades se expresan en ug/g.

Metal	No contaminado	Contaminación Moderada	Contaminación Alta
Cadmio	-----	-----	>6.0
Cobre	<25	25-50	>50
Cromo	<25	25-75	>75
Mercurio	<1.0	-----	>1.0
Níquel	<20	20-50	>50
Plomo	<40	40-60	>60

**Tabla 20.** Concentración de metales pesados (expresados en ppm) en sedimentos no contaminados según la USA/EPA y Canada/OME. (1991). Fuente: Alarcón, 1997.

Metales	USA/EPA	Canada/OME
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 21.** Concentración de metales pesado en muestras de sedimento recolectados de la estación N°4 ubicada en el río Cruces (Villalobos, 1997). Todos los resultados están expresados en ppm.

Muestra	Profundidad (cm)	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
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

**Tabla 22.** Datos históricos de concentración de metales pesados en la columna de agua recolectados de las estaciones 1, 2 y 3. Los resultados están expresados en mg/L.

Metales	Estación	Jun-95	Jul-95	Dic-95	Sep-02	Mar-03	Sep-03
Cu	1	0.009	0.001	0.002	<0.005	<0.005	<0.05
	2	0.012	0.001	0.001	<0.005	<0.005	<0.005
	3	0.008	0.002	0.027	<0.05	<0.05	<0.05
Fe	1	0.290	0.020	0.040	0.380	0.400	0.130
	2	0.260	0.050	0.120	0.200	0.460	0.100
	3	0.450	0.120	0.110	0.530	2.530	0.140
Mn	1	0.023	0.030	0.009	0.032	0.019	0.010
	2	0.026	0.026	0.004	0.006	0.027	0.008
	3	0.038	0.021	0.025	0.010	0.037	0.007
Zn	1	0	0.004	0.002	<0.001	0.003	0.004
	2	0.003	0.003	0.002	<0.001	0.330	0.003
	3	0.005	0.005	0.003	<0.001	0.060	0.004

**Tabla 23.** Concentración de metales pesados en la columna de agua recolectados de las estaciones 1, 2 y 3 entre los muestreos de abril a diciembre del 2004. Los meses de mayo, junio, agosto, septiembre y noviembre no se realizaron análisis de metales. Los resultados están expresados en mg/L.

Metales	Estación	Abril	Julio	Octubre	Diciembre
As	1	<0.05	0.001	<0.001	<0.01
	2	<0.05	0.001	<0.001	<0.01
	3	<0.05	0.0005	<0.0005	<0.006
Cd	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	2	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005
	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	1	<0.05	<0.004	<0.004	<0.004
	2	<0.05	<0.004	<0.004	<0.004
	3	<0.05	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	1	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
	2	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
	3	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	1	0.17	0.04	0.13	0.14
	2	0.19	0.06	0.22	0.25
	3	0.24	0.05	0.23	0.29
Hg	1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	2	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	3	<0.0010	<0.0010	<0.0010	<0.001
Mn	1	0.02	0.03	<0.01	0.03
	2	0.02	0.03	<0.01	0.02
	3	0.02	0.03	<0.01	0.05
Ni	1	<0.05	0.01	<0.01	0.01
	2	<0.05	0.01	<0.01	0.01
	3	<0.05	0.01	<0.01	<0.01
Pb	1	<0.05	<0.002	<0.002	<0.002
	2	<0.05	<0.002	<0.002	<0.002
	3	<0.05	<0.002	<0.002	<0.002
Zn	1	<0.05	0.01	<0.01	<0.01
	2	<0.05	0.03	<0.01	<0.01
	3	<0.05	0.03	<0.01	<0.01