

VARIACION ESTACIONAL DE LA CONCENTRACION DE Cd, Zn Y Pb EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHIA CONCEPCION, CHILE

SEASONAL VARIATION IN THE CONCENTRATION OF Cd, Zn AND Pb IN SUPERFICIAL SEDIMENTS OF CONCEPCION BAY, CHILE

Sergio Hernández y Eduardo Fernández

RESUMEN

En este trabajo se determinan las variaciones de las concentraciones totales de Zn, Cd y Pb en los sedimentos superficiales y aguas de fondo de una concesión marina destinada al cultivo de *Aulacomya ater* (Molina), ubicada en la Bahía Concepción, Chile, en sus períodos de circulación estuarina y de surgencia. Las concentraciones de metales fueron medidas en los sedimentos por espectrofotometría de absorción atómica, y por voltametría de redisolución anódica en las aguas de fondo. Los valores más altos de los contenidos metálicos en las matrices estudiadas, se encontraron en el período de surgencia. En todas las muestras la concentración de Zn resultó superior, seguida de la de Pb. De acuerdo al factor de modificación calculado (metal en surgencia / metal en circulación estuarina), el Cd es el metal que en mayor medida se ve afectado por la dinámica estacional de la Bahía.

Palabras claves: Metales traza, surgencia, contaminación marina.

ABSTRACT

In this study variations of total metal concentrations (Cd, Zn and Pb) were determined in superficial sediments and bottom waters, during both upwelling and estuarine circulation periods at Concepcion Bay, Chile. The anodic stripping voltammetry was used in the determinations of metal contents in waters, and flame atomic absorption techniques in sediments. In all periods, the concentration in both matrices showed the sequence Zn > Pb > Cd, but the total concentrations for the three metals, in sediments and water, were greater in the upwelling period than in the estuarine circulation period. The calculated modification factors (ratio between metal concentration in upwelling period to metal concentration in estuarine circulation period) showed the greatest variation for Cd in both periods.

Key words: Trace metals, upwelling, marine pollution.

Fecha de recepción: 2 - 12 - 93. Fecha de aceptación: 28 - 10 - 95.

INTRODUCCION

En la Bahía Concepción se han encontrado contenidos metálicos de Cd, Pb y Hg en aguas y sedimentos que sobrepasan la concentración

natural promedio (Carrera *et al.*, 1993). Dado que la bioacumulación puede llegar a alcanzar niveles que imposibiliten el consumo o la comercialización de alguna especie, es de interés conocer la distribución metálica en una zona destinada a cultivos marinos.

La concentración total de metales traza en agua de mar se distribuye en la fracción disuelta y particulada. En la fracción disuelta (i.e.,

$\leq 0,45 \mu\text{m}$) se producen principalmente interacciones metal-ligando (Buffle, 1990; Piotrowicz et al., 1982), y en la fracción particulada ocurren fenómenos físico-químicos de superficie entre la partícula y el metal (Macdonald *et al.*, 1991). El transporte y la sedimentación de metales hacia los fondos marinos, donde la fracción particulada es de considerable importancia, están influenciados por el clima, estación y activos procesos físico-biológicos (Stoffyn, 1984; Holmes, 1986).

En la Bahía Concepción se establecen dos patrones de comportamiento característicos influenciados por las condiciones meteorológicas regionales: período de circulación estuarina y período de surgencia (Ahumada & Chuecas, 1979). Ambos períodos están caracterizados por mínimas y máximas en contenido de oxígeno, nutrientes, temperaturas y producción de materia orgánica. Estos períodos influirían directamente en la distribución de metales traza.

En este trabajo se determina la concentración y distribución de Cd, Zn y Pb en los sedimentos superficiales y aguas de fondo durante los dos períodos estacionales característicos de la Bahía de Concepción, y se postulan los posibles factores relacionados con su distribución.

MATERIALES Y METODOS

La información utilizada en el presente trabajo corresponde a muestreos realizados durante junio y noviembre de 1992, para una red de cinco estaciones ubicadas en un área destinada al cultivo de *Aulacomya ater* (Molina) frente a Lirquén, en la Bahía Concepción (Fig.1). Todos los muestreos se realizaron a bordo de embarcaciones.

Los sedimentos superficiales fueron recolectados con un tubo de PVC con tapa y transferidos posteriormente a bolsas de polietileno oscuras. Esta operación se realizó por buceo autónomo con protección de partes metálicas. Las muestras se secaron a 105°C . Cuatro gramos de ella fueron digeridas con 20 ml de una mezcla 10:1 de HNO_3 y HClO_4 . El cinc se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno utilizando un espectrofotómetro de doble haz (GBC modelo 902). El Pb y Cd se determinaron por voltametría

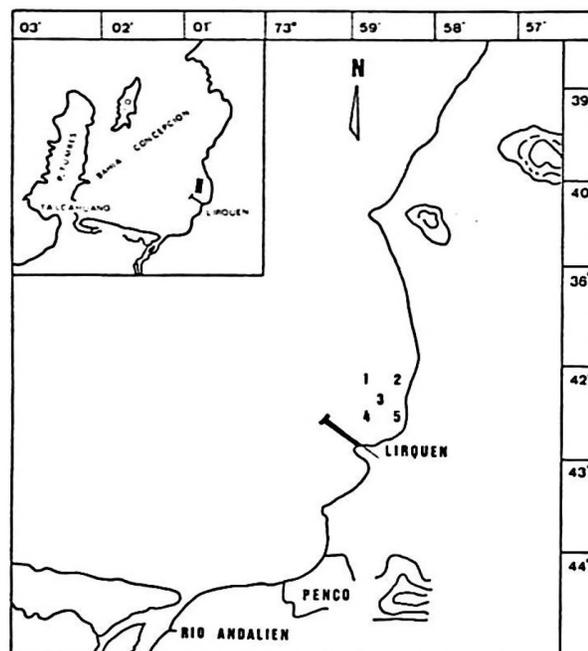


Figura 1. Mapa de la Bahía Concepción indicando la ubicación de las estaciones de muestreo.

Map of Concepcion Bay indicating location of sampling sites.

de redisolución anódica con gota de mercurio suspendida, utilizando un polarógrafo Tacussel PRG 5. Paralelamente se determinó el contenido de materia orgánica por volumetría redox según Gaudette & Flight (1974).

Las muestras de agua se recolectaron en botellas de PVC tipo Niskin, con cabo protegido a 0,5, 6 y 12 m de profundidad. El oxígeno y amonio se fijaron a bordo y se analizaron posteriormente por los métodos usuales (Carrit & Carpenter, 1966; Grasshoff, 1983, respectivamente).

Se tomaron submuestras para pH y salinidad. El pH se midió a bordo con pHmetro EXTECH modelo 6071 digital calibrado para el rango 7-9 (patrones Metrepak $7,00 \pm 0,02$ y $9,00 \pm 0,02$). La salinidad se determinó por el método de Mohr-Knudsen y la contramuestra fue analizada mediante salinómetro de inducción. Las muestras de agua para metales y nutrientes se filtraron con filtro millipore a 0,45 micras. Las muestras destinadas a análisis de metales se acidificaron con 1 cc de HCl (pa) concentrado, y previo al análisis voltamétrico de cinc, cadmio y plomo, se irradiaron con luz ultravioleta durante dos horas. Para el análisis de los nutrientes

(nitratos y fosfatos) se aplicaron las metodologías respectivas según Strickland & Parsons (1972).

Dado que el cadmio es considerado como de fácil incorporación y labilidad en las distintas matrices marinas (Florence, 1982), se calcularon las razones F (metal; cadmio) para cada una de ellas. También se obtuvieron los factores de modificación para cada metal. Este factor se definió como la razón de concentraciones en ambos períodos:

$$\text{Factor de modificación} = \frac{\text{conc. metálica en surgencia}}{\text{conc. metálica en circulación estuarina}}$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Los rangos de pH, oxígeno disuelto, salinidad y nutrientes encontrados en las muestras de agua de fondo del área de estudio se presentan en la Tabla 1. Estos valores corresponden a las características de masas de agua presentes en la Bahía Concepción para los períodos de circulación estuarina y de surgencia (Ahumada *et al.*, 1983).

Durante el período de surgencia se introducen en la Bahía Concepción aguas subsuperficiales, con bajo contenido de oxígeno y ricas en

Tabla 1. Rangos de parámetros oceanográficos encontrados en el área de estudio, para cada período estacional.

Range of oceanographic values found in the study area, for each seasonal period.

Variable	Unidad	Circulación Estuarina Rango	Surgencia Rango
O ₂	ml/l	5,41 - 5,92	0,73 - 1,29
pH		7,97 - 8,29	7,14 - 7,51
Salinidad	S‰	22,59 - 30,62	34,35 - 34,99
N - NO ₃ ⁻	μmol/l	3,04 - 6,44	10,83 - 15,41
N - NH ₄ ⁺	μmol/l	1,98 - 6,75	2,37 - 5,38
P - PO ₄ ³⁻	μmol/l	0,83 - 1,17	2,28 - 3,33

nutrientes, generando una biomasa planctónica excepcionalmente alta e incorporándose gran parte de esta materia orgánica a los sedimentos (Rudolph *et al.*, 1984). Durante este período los porcentajes de materia orgánica en los sedimentos fluctuaron entre 6,78 y 8,17 %. En el período de circulación estuarina estos mismos porcentajes se situaron entre 4,15 y 5,13%.

En el área de muestreo, la concentración de los metales Cd, Pb y Zn en los sedimentos superficiales aumenta durante la surgencia, al igual que los porcentajes de materia orgánica (Tabla 2). Durante el período de circulación estuarina se presenta una situación inversa. Slauenwhite & Wangersky (1991) y Brüggmann

Tabla 2. Oxígeno disuelto y metales traza en aguas de fondo y sedimentos superficiales correspondientes a los períodos de circulación estuarina y surgencia, para las cinco estaciones del área en Bahía de Concepción.

Dissolved oxygen and trace metals in bottom waters and superficial sediments in periods of estuarine circulation and upwelling for five sampling sites in Concepcion Bay.

11 / 06 / 92 Circul. Estuarina viento Norte Estación	Sedimentos μmol/Kg			Aguas de fondo μmol/Kg				ml/l
	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	O ₂	
1	0,09 - 0,27	328-365	9,2 - 11,8	0,53-0,89	18,3-24,5	6,7-6,8	5,41	
2	1,42 - 1,51	342-378	10,5 - 17,3	1,16-1,69	50,5-50,6	3,6-4,3	5,46	
3	0,89 - 2,14	248-316	4,2 6,0	1,33-1,51	47,7-50,8	4,3-4,6	5,92	
4	0,36 - 0,53	249-279	5,6 7,7	0,98-1,69	53,5-54,7	8,2-8,5	5,46	
5	0,60 - 0,87	388-447	10,2 - 10,9	1,33-1,34	43,1-50,8	7,7-9,6	5,41	
31 / 11 / 92 Surgencia viento Sur Estación	Sedimentos μmol/Kg.			Aguas de fondo μmol/Kg.				ml/l
	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	O ₂	
1	5,52 - 6,41	583-612	51,6 - 53,3	2,22-2,94	71,9-72,5	14,0-15,9	1,29	
2	2,67 - 3,56	353-385	8,7 - 12,6	2,86-3,38	75,4-78,4	24,1-27,5	0,79	
3	4,00 - 4,89	353-385	26,1 - 31,8	2,40-2,58	64,4-69,0	19,3-27,1	0,90	
4	2,05 - 3,11	235-307	38,1 - 45,4	2,80-3,07	66,1-67,6	14,5-23,2	0,73	
5	3,91 - 4,89	348-363	27,0 - 29,9	3,20-4,27	76,4-86,8	24,1-33,6	1,13	

(1988) han encontrado que muchos metales son barridos desde la fracción soluble hacia el interior de los organismos. Por otra parte, se ha registrado una relación directa entre el contenido de materia orgánica y la concentración de metales en los sedimentos superficiales (Ahumada, 1992).

La concentración de cadmio en los sedimentos y aguas de fondo es significativamente más baja que la de los otros metales, pero sufre la mayor variación entre los dos periodos estacionales, encontrándose factores altos de modificación de la concentración (Tabla 3). La concentración de zinc es alta en los dos periodos estacionales y tiende a aumentar levemente en los sedimentos y aguas de fondo durante la surgencia. La razón Zn/Cd se mantiene alta en el periodo de circulación estuarina disminuyendo notablemente en la surgencia, especialmente en los sedimentos, debido a la variación experimentada por el cadmio. Esta situación ya ha sido observada en áreas de cultivos en el hemisferio norte (Gutiérrez *et al.* 1991).

La razón Pb/Cd varía levemente en las dos fases: disminuye en la sedimentaria y aumenta en las aguas de fondo. Esta situación se debe a variaciones en la concentración de plomo similares a la del cadmio.

El factor de modificación de la concentración de plomo es alto en las aguas de fondo. Este incremento probablemente está asociado a la combustión de gasolinas y al transporte atmosférico de partículas (Matsumoto & Wong, 1977), a la asociación metal-partícula y su posterior hundimiento (Nozaki *et al.*, 1976; Flegal & Patterson, 1983). El aumento de plomo en los

fondos marinos de la concesión es coincidente con la predominancia del viento sur primaveral que viene desde centros urbanos (i.e., Talcahuano y Concepción) modificando los contenidos de este metal hacia la profundidad del área en estudio (Fig. 2).

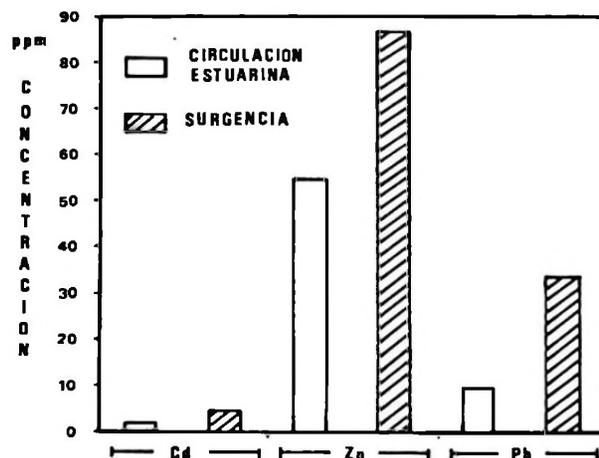


Figura 2. Valores máximos de concentración de metales en aguas de fondo del área de estudio en los dos periodos estacionales.

Maximum values of metal and dissolved oxygen concentration in bottom waters at the study area in the two seasonal periods.

En conclusión, las concentraciones de Cd, Pb y Zn encontradas tanto en sedimentos como en aguas de fondo, se encuentran dentro de los rangos normales para este tipo de sitio. La concesión Lirquén de la Bahía Concepción puede ser, por lo tanto, considerada como apta para actividades de cultivo.

Tabla 3. Razones y factores de modificación de concentración de metales en las aguas de fondo y sedimentos para los dos periodos estacionales en el área de estudio.

Ratios and modification factors of metal concentrations in bottom waters and sediments for two seasonal periods in the study area.

	SEDIMENTOS ($\mu\text{mol}/\text{Kg}$)			AGUAS DE FONDO ($\mu\text{mol}/\text{Kg}$)		
	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb
CIRCULACION ESTUARINA						
Concentración (X)	0,87	335	9,3	$1,24 \times 10^{-3}$	45×10^{-3}	$6,4 \times 10^{-3}$
Razón	1	385	10,7	1	36	5,2
SURGENCIA						
Concentración (X)	4,11	391	32,4	$2,97 \times 10^{-3}$	73×10^{-3}	22×10^{-3}
Razón	1	95	7,9	1	24,5	7,4
Factor de Modificación de la Concentración	4,72	1,17	3,48	2,39	1,62	3,44

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por FONDECYT a través del proyecto 91-0821 y por la Dirección de Investigación de la Universidad Católica de la Santísima Concepción a través del proyecto DIN-INQ 316-B.

LITERATURA CITADA

- AHUMADA, R & L. CHUECAS. 1979. Algunas consideraciones hidrográficas estacionales de la Bahía de Concepción y áreas adyacentes. *Gayana Miscelánea* 8: 1-56.
- AHUMADA, R., A. RUDOLPH & V. MARTÍNEZ. 1983. Circulation and fertility of waters in Concepcion Bay. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 16: 95-105.
- AHUMADA, R. 1992. Patrones de distribución espacial de Cr, Ni, Zn, Cd y Pb en sedimentos superficiales de la Bahía San Vicente, Chile. *Revista de Biología Marina, Valparaíso* 27(2): 265-282.
- BRUGMANN, L. 1988. Some peculiarities of the trace-metal distribution in Baltic waters and sediments. *Marine Chemistry* 23: 425-440.
- BUFFLE, J. 1990. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. Ellis Horwood Limited, Chichester, England pp. 1-692.
- CARRERA, M.E., V. RODRÍGUEZ, R. AHUMADA & P. VALENTA. 1993. Metales traza en la columna de agua y sedimentos blandos en la Bahía de Concepción, Chile. *Determinación mediante voltametría de redisolución. Revista de Biología Marina, Valparaíso*, 28(1): 151-163.
- CARRITT, D.E. & J.H. CARPENTER 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of Winkler method for determining dissolved oxygen in sea water: a Nasco report. *Journal of Marine Research* 24: 286-318.
- FLEGAL, A.R. & C.C. PATTERSON. 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N, 20°S. *Earth Planet Science Letters*, 64: 19-32
- FLORENCE, T.M. 1982. The speciation of trace elements in waters. *Talanta* 29: 345-364
- GAUDETTE, H.F., W.R. FLIGHT, L. TONER & D.W. FOLGER. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal Sedimentary Petrology* 44(1):249-253
- GRASSHOFF, K., T. EHRHARDT & K. KREMLING. 1983. *Methods of seawaters analysis*. Verlag Chemie. 419pp.
- GUTIÉRREZ, E.A., G. FLORES, R. PRO, J.A. VILLAESCUSA & GONZÁLEZ. 1991. Metales pesados en tejidos y en biodepositos sedimentarios del ostión *Crassostrea gigas* de la zona de cultivo de Bahía San Quintín, Baja California, México. *Investigaciones Marinas CICIMAR*, 6(1):175-187.
- HOLMES, C.W. 1986. Trace metal seasonal variations in Texas marine sediments. *Marine Chemistry*, 20: 13-27
- MACDONALD, R.W., D.M. MACDONALD, M.C. O'BRIEN & C. GOBEL, 1991. Accumulation of heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cd), carbon and nitrogen in sediments from Strait of Georgia, B.C., Canada. *Marine Chemistry* 34: 109-135.
- MATSUMOTO, E. & C.S. WONG, 1977. Heavy metal sedimentation in Saanich inlet measured with 210 Pb technique. *Journal Geophysical Research*, 82: 5477-5482.
- NOZAKI, Y., J. THOMPSON & K.K. TUREKIAN, 1976. The distribution of Pb-210 and Po-210 in the surface waters of the Pacific Ocean. *Earth Planet Science Letters*, 32: 304-312
- PIOTROWICZ, S.R., M. SPRINGER-YOUNG, J. PUIG & M. SPENCER, 1982. Anodic stripping voltammetry for evaluation of organic-Metal interactions in seawater. *Analytical Chemistry* 54: 1367-1371.
- RUDOLPH, A., R. AHUMADA & S. HERNÁNDEZ. 1984. Distribución de la materia orgánica, carbono orgánico, nitrógeno orgánico y fósforo total en los sedimentos recientes de la Bahía de Concepción, Chile. *Biología Pesquera*, 13: 71-82
- SLAUENWHITE, D.E. & P.J. WANGERSKY, 1991. Behaviour of copper and cadmium during a phytoplankton bloom: a mesocosm experiment. *Marine Chemistry* 32: 37-50
- STOFFYN, M., 1984. Vertical distribution of trace elements in the surface waters offshore Nova Scotia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 18: 433-445.
- STRICKLAND J.D. & T.R. PARSONS. 1972. *A practical handbook of seawater analysis*. *Bulletin Fish Research Bd. Canada*. 167: 1-310

