

FRACCIONES BIODISPONIBLES DE MATERIA ORGANICA, Cu Y Zn EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHIA CONCEPCION, CHILE

BIOAVAILABLE FRACTIONS OF ORGANIC MATTER , Cu AND Zn IN SUPERFICIAL SEDIMENTS OF CONCEPCION BAY, CHILE

*Sergio Hernández**

RESUMEN

En este trabajo se determinó el contenido de Cu, Zn y materia orgánica en distintas fracciones de los sedimentos superficiales de la Bahía Concepción Chile. Las muestras de sedimentos se colectaron con draga, fueron almacenadas a oscuridad y secadas a 110 °C para su análisis. Las determinaciones de Cu y Zn se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica con llama y la materia orgánica se determinó por los métodos de oxidación en medio ácido con $K_2Cr_2O_7$ y por calcinación a 450 °C. En el ataque secuencial de los sedimentos se caracterizaron cuatro fracciones de metales, obtenidas en cada etapa extractiva, y los resultados expresados en $mgKg^{-1}$ fueron los siguientes: F₁ Cu 1,57, Zn 3,92; F₂ Cu 3,37, Zn 37,40; F₃ Cu no detectado, Zn 32,26 y F₄ Cu 35,83, Zn 65,02. En lo que respecta a la materia orgánica en los sedimentos se establecieron dos fracciones: la primera corresponde a la materia orgánica lábil, obtenida por oxidación húmeda que se encuentra en un 24 % y la segunda, materia orgánica altamente condensada y refractaria, que representa un 76 % en la matriz sedimentaria.

Palabras claves : Extracción Secuencial, Complejos Metálicos, Biolabilidad, Especiación.

ABSTRACT

The content of Cu, Zn and organic matter in different fractions of superficial sediment from the Concepción Bay Chile, was determined. The samples of sediments were collected with dredge, stored in the dark and dried at 105 °C for their analysis. The determinations of Cu and Zn were carried out by flame atomic absorption spectrophotometry and the organic matter was determined by the method of acid oxidation with $K_2Cr_2O_7$ and calcination at 450°C. In the sequential attack of sediments, four metal fractions were characterized obtained from each extractive step and the results expressed in $mgKg^{-1}$ were: the following results were found: F₁ Cu 1,57, Zn 3,92; F₂ Cu 3,37, Zn 37,40; F₃ Cu not detected, Zn 32,26 and F₄ Cu 35,83, Zn 65,02. Regarding the organic matter content in sediments, two fractions were characterized. The first one corresponded to labile organic matter obtained after moisture oxydation in 24% and the second, highly condensed and refractive organic matter, representing 76 % in the sediment matrix.

Key words : Sequential Extraction, Metallic Complex, Biolability, Speciation.

Fecha de recepción: 30-10-00. Fecha de aceptación: 07-06-01

INTRODUCCION

En los sedimentos de la Bahía Concepción se incorporan altos contenidos de materia orgánica, como consecuencia de una sobreproducción de un proceso de surgencia Ahumada *et al.* (1984). La presencia de altas concentraciones de materia orgánica están asociadas a sedimentos finos, arcillosos y de color negro, ubicados en la parte central de la Bahía Rudolph *et al.* (1984).

Por otra parte se han encontrado contenidos metálicos en los sedimentos de la Bahía (i.e., Zn, Cd, Cu, Hg y Pb) que sobrepasan las concentraciones naturales Carrera *et al.* (1993), estas concentraciones de metales en los sedimentos marinos están asociados a altos valores de materia orgánica, con la cual se establecen interacciones de variada naturaleza (i.e., fenómenos de adsorción, precipitación, formación de complejos) (Macdonald *et al.* 1991; Legorburu & Canton, 1991).

Las interacciones metálicas con la materia orgánica en los sedimentos, se ven alterada por procesos climáticos, actividad de microorganismos (Holmes, 1986). Estudios realizados en la Bahía de San Vicente muestran altas concentraciones de algunos metales en zonas de mayor acumulación de materia orgánica en los sedimentos (Ahumada, 1992).

Referente a la Bahía Concepción, la interacción metálica se ve modificada por sedimentación orgánica en período de surgencia y procesos de remineralización en invierno (Ahumada, 1991), información concordante con las variaciones Cd, Zn y Pb en los períodos de surgencia y circulación estuarina en la Bahía (Hernández & Fernández, 1985).

En el presente trabajo se determinan los contenidos de materia orgánica en dos fracciones de los sedimentos, paralelamente se aplica

un programa de extracción secuencial de cuatro etapas en las que se determinan los contenidos de cobre y cinc.

MATERIALES Y METODOS

La información utilizada en el presente trabajo correspondió al muestreo de sedimentos, realizado en el mes de julio de 2000 en la Bahía Concepción, las coordenadas de la estación de muestreo fueron; latitud 36°41'45" y longitud 73°03'30". Los sedimentos se colectaron con draga, se almacenaron en frío y a oscuridad, se secaron a 105 °C, pulverizados y tamizados a 60 mesh.

Para el análisis de cobre y cinc, los sedimentos se sometieron a un ataque secuencial, con agitación orbital permanente y posteriores centrifugaciones, según Prohic & Kniewald, (1987). Se establecieron cuatro fracciones de acuerdo al siguiente programa secuencial: F₁; Solución de acetato de amonio 1 M de pH =7,0 por tres horas; F₂ Solución buffer acético acetato de pH=4,75 por cinco horas; F₃ Solución de hidroxilamina 1 M en ácido acético al 20% de pH=2,0 por cuatro horas y F₄ Mezcla HNO₃ - HClO₄ concentrados en proporción 20:1 por dos horas. Paralelamente se realizaron estudios de recuperación utilizando adición de estándares de cobre y cinc a la matriz sedimentaria, obteniendo sobre el 95 % de recuperación.

Los análisis de cobre y cinc se realizaron en cada fracción por espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno, en un espectrofotómetro de doble haz GBC modelo 902. Para la determinación de materia orgánica en los sedimentos se emplearon dos métodos paralelos, volumetría de óxido-reducción con dicromato de potasio según Gaudette *et al.* (1974) y por calcinación a 500 °C por cuatro horas (Byers, 1978; Mook & Hoskin, 1982).

Tabla 1. Concentración promedio, intervalo, porcentaje oxidado y desviación estándar de materia orgánica en los sedimentos.

Average concentration, interval, percentage oxydized and standard deviation of organic matter in sediment.

METODO		MATERIA ORGANICA (%)			
		Sedimento	Total	Lábil	Refractaria
OXIDACION HUMEDA	Media n=3	3,67		24	
	Intervalo	3,57 - 3,75			
	SD	0,31			
CALCINACION	Media n=3	15,37			76
	Intervalo	14,26 - 16,17			
	SD	0,99			

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se muestran los porcentajes de materia orgánica encontrados en los sedimentos marinos de la Bahía Concepción, la materia orgánica total corresponde a la determinada por calcinación a 500 °C, ésta incluye fracciones de carbono lábiles y refractarias, altamente condensadas Rudolph *et al.*(1984). La fracción refractaria resistente al ataque químico y microbiológico, representa el 76 % y se obtiene por diferencia entre la materia orgánica total y la materia orgánica lábil. La materia orgánica obtenida por oxidación húmeda con dicromato de potasio, corresponde a la parte lábil es decir más biodisponible (Chapman & Pratt, 1972), y representa un 24 %, especies químicas reducidas presentes los sedimentos (i.e., Fe²⁺, S²⁻) no influyen en esta determinación, debido a que son oxidadas en la etapa de secado previo al análisis.

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones de Cu y Zn en las cuatro fracciones establecidas, al aplicar un programa de extracción secuencial. En la fracción F₁ los contenidos metálicos son los mas bajos (i.e., Cu 1,57 mgKg⁻¹, Zn 3,92 mgKg⁻¹) y representan un 3,85% y 2,83 % respectivamente, estos valores son esperados debido a la presencia de interacciones metálicas débiles (i.e., adsorción, pares iónicos) (Stumm & Morgan, 1981).

En la fracción F₂ aumenta la concentración

de cobre y cinc (i.e., Cu 3,37 mgKg⁻¹, Zn 37,40 mgKg⁻¹) y representan 8,27 % y 26,96 % respectivamente, esto puede deberse al aumento de la solubilidad de los sulfuros de cobre y cinc, fren-

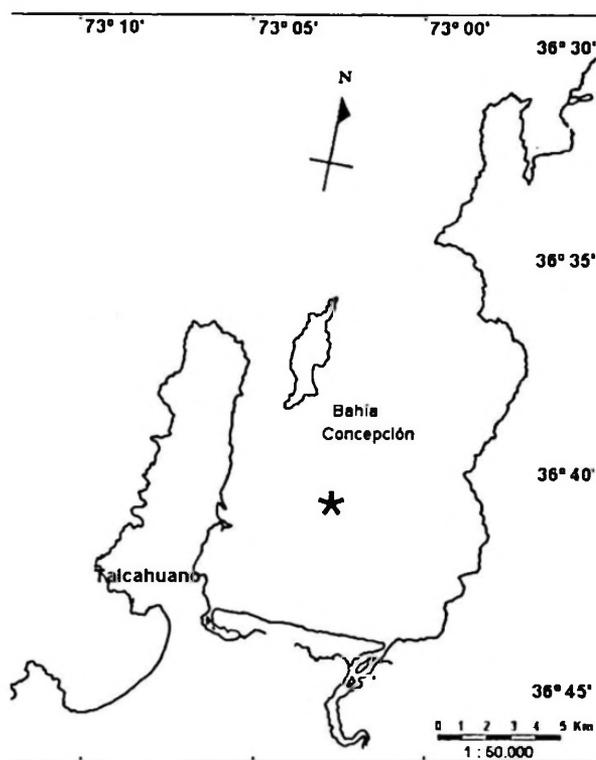


Figura 1. Mapa de la Bahía Concepción indicando la ubicación del área de muestreo.

Map of Concepcion Bay indicating the location of sampling area.

Tabla 2. Concentración promedio ,intervalo desviación estándar y porcentaje de Cu y Zn en las diferentes fracciones de sedimentos.

Average concentration, interval, standard deviation and percentage of Cu and Zn in the different fractions of sediments.

FRACCION		Cu mgKg ⁻¹	%	Zn mgKg ⁻¹	%
F1.	Media n=3	1,57	3,85	3,92	2,83
	Intervalo	1,31 - 1,84		3,24 - 4,67	
	SD	0,26		0,72	
F2.	Media n=3	3,37	8,27	7,40	26,96
	Intervalo	2,34 - 3,92		36,47 - 38,14	
	SD	0,89		0,85	
F3.	Media n=3	nd		32,26	23,33
	Intervalo			29,59 - 35,36	
	SD			2,73	
F4.	Media n=3	35,83	87,88	65,02	46,88
	Intervalo	34,28 - 37,87		60,96 - 70,22	
	SD	0,47		2,27	
TOTAL		40,77	100	138,6	100

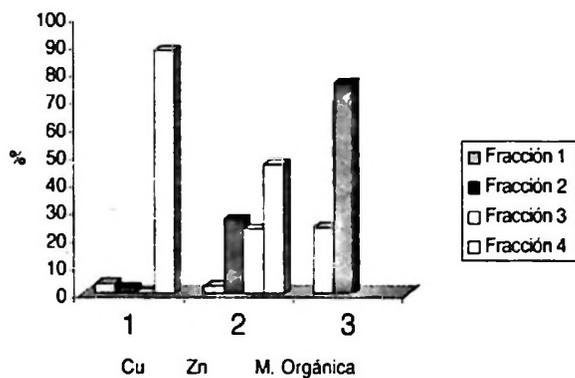


Figura 2. Porcentajes promedios de Cu, Zn y materia orgánica en distintas fracciones de sedimentos.

Average percentage of Cu, Zn and organic matter in different fractions of sediments.

te a la solución extractante aplicada en esta etapa. Estas dos primeras fracciones están más expuestas a la degradación microbiana, capaces de remover metales desde la fase sedimentaria (Libes, 1992 ; Fournier *et al.* 1985).

En la fracción F₃ no se detecta cobre, este resultado era esperado, probablemente debido a altos valores de constantes de estabilidad de sus complejos de cobre con ligandos orgánicos (i.e., humatos y fulvatos) (Bohn *et al.* 1993; Riley & Chester, 1976), resistentes al ataque de la solución extractante. En lo que respecta la concentración de cinc en F₃ se mantiene alta en esta fracción (i.e., 32,26 mgKg⁻¹) y representa un 23,33 %, probablemente debido a la mayor solubilidad de complejos de cinc frente a la solución extractante. En la fracción F₄ se encuentran los valores mayores de concentración metálica (i.e., Cu 35,83 mgKg⁻¹, Zn 65,02 mgKg⁻¹) y representan un 87,88 % y 46,88 % respectivamente, en esta fracción el cobre y cinc se encuentran asociados a una fase altamente condensada de naturaleza mineral, soluble en condiciones extremas de pH y carácter oxidante de la solución extractante.

En la figura 2 se observa que los porcentajes mayores corresponden a fracciones más condensadas de los sedimentos tanto en materia orgánica como en el contenido metálico, y esta fase sedimentaria es resistente a la biodegradación (Ahumada, 1998 ; Giordano *et al.* 1992).

De acuerdo a la información obtenida y analizada es posible concluir lo siguiente: Los sedimentos de la estación estudiada en la Bahía Concepción, presentan valores altos en materia orgánica, diferenciándose dos fases en esta ma-

triz marina, en la primera se encuentra la materia orgánica lábil y en la segunda materia orgánica altamente condensada. En lo que se refiere al contenido metálico tanto para cobre como cinc se distinguen cuatro fracciones, dos lábiles, disponibles a microorganismos y dos menos lábiles de naturaleza más condensada y refractaria, resistentes al ataque químico y a la biodegradación. De acuerdo a los valores de cobre y cinc, obtenidos en cada fracción extraída, se establece la siguiente secuencia de biolabilidad en los sedimentos marinos de la Bahía Concepción : F₁ > F₂ >> F₃ >> F₄ .

LITERATURA CITADA

- AHUMADA, R., R. MORALES, A. RUDOLPH Y P. MATRAI. 1984. Efectos del afloramiento costero en la diagénesis temprana de los sedimentos Bahía Concepción, Chile, Bol. Soc. Biol. Concepción, 55:135-146.
- AHUMADA, R. 1991. Balance asimétrico del carbón orgánico particulado (COP), en la Bahía de Concepción, Chile. Rev. Biol. Mar. Valparaíso, 26:233-251.
- AHUMADA, R. 1992. Patrones de distribución espacial de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, y Pb, en sedimentos superficiales de la Bahía San Vicente, Chile. Rev. Biol. Mar. Valparaíso, 27: 265-282.
- AHUMADA, R. 1998. Metales traza en los sedimentos: Una herramienta de gestión ambiental para la zona costera. En :D. Arcos, (ed), Minería del cobre, ecología y ambiente costero, Editora Anibal Pinto S.A. Chile p. 297-315.
- BOHN, H., B. MCNEAL Y G.A. O'CONNOR. 1999. Química del suelo. Editorial Limusa, México. 370 pp.
- BYERS, SCH., C.E.L. MILLS & P.L. STEWARD. 1978. A comparison of method of determining organic carbon in marine sediments, with suggestion for a standard method. Hidrobiología 58: 43-47
- CARRERA M.E., V. RODRÍGUEZ, R. AHUMADA Y P. VALENTA. 1993. Metales traza en la columna de agua y sedimentos blandos en Bahía Concepción, Chile. Determinación mediante Voltametría de redisolución. Rev. Biol. Mar., Valparaíso 28:151-163.
- CHAPMAN, H., F. PRATT. 1973. Métodos de análisis para suelos, Plantas y Aguas. Trillas. México. 195 pp.
- FOURNIER, M., I. ARROYO, A.M. NEBREA Y J. RODRÍGUEZ. 1985. Niveles de metales pesados actuales del parque nacional de Doñana. Comunicaciones I.N.I.A. Madrid N°38 1-67.
- 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 44:249-253.
- GIORDANO, R., L. MUSMECI, L. CIARALLI I. VERNILLO. M. CHIRICO, A. PICCIONI. AND S. COSTANTINI. 1992. Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium, and lead in Coastal Sediments Marine Pollution Bulletin, Volume 24: 35-357.
- HERNÁNDEZ, S. Y E. FERNÁNDEZ. 1995. Variación es-

- tacional de la concentración de Cd, Zn y Pb en sedimentos superficiales de la Bahía Concepción, Chile. *Biología Pesquera*, 24: 33-37.
- HOLMES, C.W. 1986. Trace metal seasonal variations in Texas marine sediments. *Marine Chemistry*, 20:13-27.
- LEGORBURU, J. AND L.CANTON. 1991. Heavy metal concentration in sediments from Pasajes Harbour, Spain. *Marine Pollution Bulletin* 22:207-208.
- LIBES, M. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. Ed. J. Wiley & Sons, Inc. USA, 734 pp.
- MACDONALD, R.W., D.M. MACDONALD, M.C. O'BRIEN & C. GOBEIL, 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.
- MOOK D., AND CH. HOSKIN 1982. Organic determination by ignition: caution advised. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 15: 697-699.
- PROOHIC, E. AND G. KNIEWALD. 1987. Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka River estuary an example of sequential extraction analysis. *Marine Chemistry* 22: 279-297.
- RILEY J.P., AND R. CHESTER. 1976. *Chemical Oceanography*. Ed. Academic Press London 2nd Edition Vol 6 . 414 pp.
- 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.
- STUMM, W., & J.J. MORGAN. 1981. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2nd Ed. J. Wiley & Sons New York. 780 pp.