

UCH-FC
MAG-CA
P438
C.1



**Distribución de metales pesados en diferentes
órganos de pejerrey chileno *basilichthys*
microlepidotus y de bagre *trichomycterus areolatus***

Tesis

**Entregada a la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los Requisitos
para optar al grado de**

Magíster en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

por

CATALINA ALEJANDRA PÉREZ FARIAS

Director de Tesis: M. Cs. Sylvia V. Copaja

Co-Director de Tesis: Dr. David Véliz Baeza

Abril, 2014



FACULTAD DE
CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

CATALINA ALEJANDRA PÉREZ FARIAS

Ha sido aprobada por la comisión de evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 28 de Enero de 2014

Director de Tesis:

M Cs. Sylvia V. Copaja Castillo

Co-Director de Tesis

Dr. David Véliz Baeza

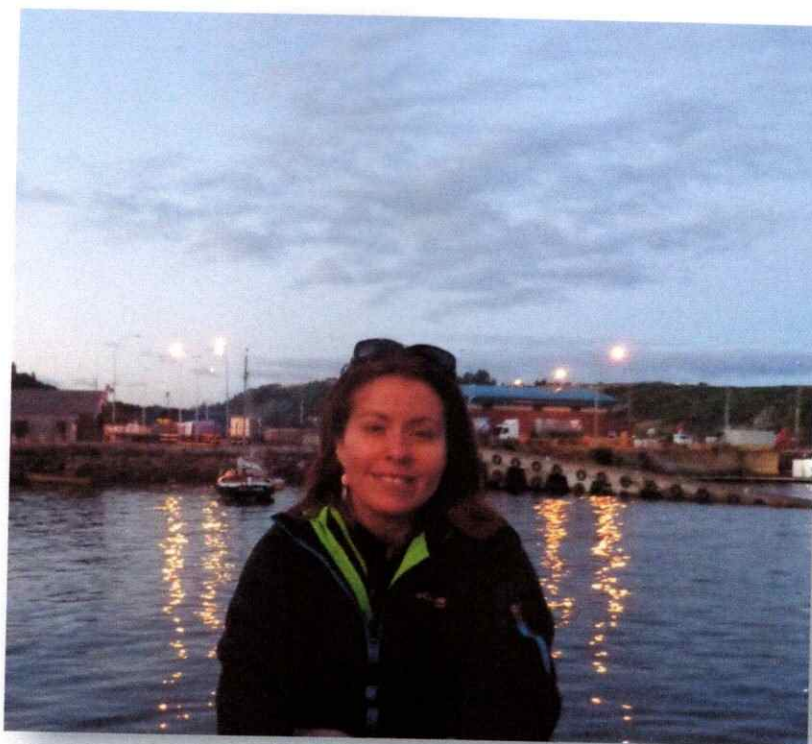
Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Nicolás Yutronic Sáez. (Presidente)

M Cs. Irma Vila Pinto

Dr. Pablo Richter Duk

Dedicado a mis padres y hermano, mi fortaleza....



Nací un 21 de Agosto de 1985, mis padres son Saúl y María Elena. A esta incipiente familia se unió en 1992 mi hermano Flavio que fue el mayor anhelo de mi niñez. Mis estudios básicos lo realicé en el Colegio Lo Errázuriz y la enseñanza media en el Liceo 1 Javiera Carrera. El año 2004 ingresé a la carrera Química Ambiental en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, titulándome el año 2010.

Después de estar un año trabajando, el año 2011 ingresé al programa de Magister en Ciencias Químicas en la misma facultad lo que me permitió enriquecer mis conocimientos en la Química Analítica y desarrollarme en temas ambientales que son mi pasión.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a la profesora Sylvia Copaja que junto al profesor Héctor Bravo me recibieron, apoyaron y aconsejaron tanto personal como profesionalmente, haciendo que los momentos difíciles fueran una anécdota más en este camino de aprendizaje.

A mi co-director de tesis, David Véliz, por su confianza, apoyo, paciencia y por todos los consejos y enseñanzas que me entregó para realizar este trabajo.

Quiero agradecer a mi familia, mi padre, mi madre y a mi hermano, por su constante apoyo para seguir adelante en esta etapa de mi formación profesional, siendo ustedes mi motivación para seguir día a día.

Además, a mis compañeras y amigas que conocí durante esta etapa en el laboratorio: Vesna Núñez, Gigliola Muñoz y Geissy González, por las alegrías, penas, por su conocimiento generosamente compartido y por los grandes momentos que hemos vivimos juntas durante este tiempo.

También agradezco a mis amigos de la vida, Dani, Ingrid, Seba, Pauli y Dannydonna por estar conmigo, apoyarme y sintiéndose orgullosos de mis actividades, logros y acompañándome en las penas y alegrías. Los quiero con mi vida, ya que forman la familia que se elige en la vida, mi familia.

Agradecer el financiamiento otorgado por los proyectos Fondecyt 1100341, ICM P05-002 y PFB 23 para la realización y difusión de este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes generales.....	1
1.2. Embalses	2
1.3. Metales pesados y elementos traza metálicos.....	3
1.4. Importancia de metales pesados como agentes contaminantes	6
1.5. Toxicidad de algunos metales.....	7
1.5.1. Aluminio	7
1.5.2. Cadmio	8
1.5.3. Cobre.....	10
1.5.4. Cromo.....	11
1.5.5. Hierro	13
1.5.6. Manganeso	14
1.5.7. Molibdeno	15
1.5.8. Níquel.....	16
1.5.9. Plomo	17
1.5.10. Cinc	18
1.6. Toxicidad de metales pesados en especies acuáticas.....	20
1.7. Modelos de estudio	21
1.7.1. Pejerrey Chileno (<i>Basilichthys microlepidotus</i>).....	21
1.7.2. Bagre (<i>Trichomycterus areolatus</i>)	22
1.8. Pre-tratamiento de la muestra	24
1.9. Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	25
1.9.1. Atomización por llama.....	26
1.9.2. Atomización electrotérmica.	28
1.10. Validación del método analítico	30
1.10.1. Linealidad y Sensibilidad	30
1.10.2. Exactitud.....	31

1.10.3.	Precisión	31
1.10.4.	Límite de Detección (LD)	32
1.10.5.	Límite de Cuantificación (LC)	32
1.11.	Presentación del problema	33
1.12.	Zona de estudio	34
1.12.1.	Región de Coquimbo	34
1.12.2.	Región de Libertador Bernardo O'Higgins.	40
1.13.	Hipótesis del trabajo	43
1.14.	Objetivos	44
1.14.1.	Objetivo General	44
1.14.2.	Objetivos específicos	44
II.	MATERIALES Y MÉTODOS	46
2.1.	Selección del lugar de muestreo	46
2.2.	Toma de muestra	46
2.3.	Campañas de muestreo	47
2.4.	Modelos de estudio	47
2.5.	Muestras de Peces	48
2.6.	Caracterización Físico-Química <i>in-situ</i>	50
2.7.	Diseño Experimental	51
2.8.	Tratamiento de la Muestra	53
2.8.1.	Preparación del material	53
2.8.2.	Diseción de las especies	53
2.8.3.	Secado de la Muestra	54
2.8.4.	Digestión ácida asistida por microondas	54
2.8.4.1.	Materiales y reactivos	54
2.8.5.	Procedimiento	54
2.9.	Muestra control	55
2.10.	Preparación de Estándares	56
2.10.1.	Reactivos	56
2.10.2.	Preparación Solución HNO ₃ al 2% Suprapur® Merck	56

2.10.3.	Procedimiento preparación de estándares.....	56
2.11.	Análisis Químico	58
2.11.1.	Espectrofotometría de Absorción Atómica con atomización por llama	58
2.11.2.	Espectrofotometría de Absorción Atómica con atomización Electrotérmica.....	59
2.12.	Análisis Estadístico.....	59
2.12.1.	ANOVA anidado de una vía con prueba de permutaciones	60
2.12.2.	Análisis de componentes principales (ACP)	60
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
3.1.	Diseño experimental	61
3.1.1.	Optimización de factores	66
3.2.	Validación del método analítico	68
3.3.	Determinaciones analíticas <i>in situ</i>	75
3.3.1.	Aguas superficiales	75
3.3.2.	Sedimento	78
3.4.	Análisis muestra control	80
3.5.	Determinación metales pesados.....	81
3.5.1.	Embalse La Paloma	82
3.5.2.	Embalse Recoleta.....	86
3.5.3.	Embalse Cogotí.....	90
3.5.4.	Embalse Corrales	94
3.5.5.	Embalse Rapel	97
3.6.	Discusión de los resultados.....	100
3.7.	Análisis Estadístico.....	105
3.7.1.	Análisis de Componentes Principales (ACP)	105
3.7.1.1.	Embalse La Paloma	105
3.7.1.2.	Embalse Recoleta.....	107
3.7.1.3.	Embalse Cogotí.....	109
3.7.1.4.	Embalse Corrales	111
3.7.1.5.	Embalse Rapel	113
3.8.	ANOVA con permutaciones.....	117

3.8.1.	Cobre.....	117
3.8.2.	Plomo.....	119
3.8.3.	Aluminio.....	122
3.8.4.	Hierro.....	123
IV.	CONCLUSIONES.....	126
V.	BIBLIOGRAFÍA.....	129
VI.	ANEXOS.....	138
6.1.	ANEXO 1:.....	139
6.2.	ANEXO 2.....	141
6.3.	ANEXO 3:.....	144
6.4.	ANEXO 4.....	145
6.5.	ANEXO 5:.....	150
6.6.	ANEXO 6.....	151
6.7.	ANEXO 7.....	152
6.8.	ANEXO 8.....	153
6.9.	ANEXO 9.....	158
6.10.	ANEXO 10.....	159

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Pejerrey chileno (<i>Basilichthys microlepidotus</i>).....	22
Figura 2 Bagre (<i>Trichomycterus areolatus</i>).....	23
Figura 3 Diagrama del equipo de Absorción Atómica de llama.....	26
Figura 4 Diagrama de la atomización de una muestra.....	28
Figura 5 Sección transversal de un horno de grafito.....	29
Figura 6 Mapa Región de Coquimbo. (a) Embalse Recoleta; (b) Embalse La Paloma; (c) Embalse Cogotí; (d) Embalse Corrales.....	35
Figura 7 Red de embalses “Sistema Paloma”.....	36
Figura 8 Cortina Embalse Cogotí.....	37
Figura 9 Cortina Embalse La Paloma.....	38
Figura 10 Cortina Embalse Recoleta.....	39
Figura 11 Embalse Corrales.....	40
Figura 12 Mapa Región de Libertador Bernardo O’Higgins. (e) Embalse Rapel.....	41
Figura 13 Embalse Rapel.....	42
Figura 14 Diagrama de sitios para toma de muestra.....	47
Figura 15 Carta de Pareto para Cu.....	62
Figura 16 Carta de Pareto para Fe.....	63
Figura 17 Carta de Pareto para Cd.....	64
Figura 18 Carta de Pareto para Zn.....	65
Figura 19 Superficie de respuesta múltiple para digestión asistida por microondas para variables temperatura y potencia a tiempo fijo (15 minutos).....	66
Figura 20 Valores de pH en agua superficial.....	75
Figura 21 Valores de Eh en agua superficial.....	76
Figura 22 Dependencia de especies de Cu con pH y potencial redox.....	77
Figura 23 Valores de pH para sedimento.....	78
Figura 24 Valores de Eh para sedimento.....	79
Figura 25 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2010.....	82

Figura 26 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo Caudal 2011	83
Figura 27 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2011	84
Figura 28 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2010	86
Figura 29 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo Caudal 2011	87
Figura 30 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2011	89
Figura 31 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2010	90
Figura 32 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo caudal 2011	91
Figura 33 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2011	92
Figura 34 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2010	94
Figura 35 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo caudal 2011	95
Figura 36 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2011	96
Figura 37 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2010	97
Figura 38 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo Caudal 2011	98
Figura 39 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2011	99
Figura 40 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse La Paloma	106

Figura 41 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse La Paloma	107
Figura 42 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Recoleta.....	108
Figura 43 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Recoleta.....	109
Figura 44 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Cogotí.....	110
Figura 45 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Cogotí.....	111
Figura 46 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Corrales	112
Figura 47 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Corrales	113
Figura 48 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Rapel	114
Figura 49 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Rapel	115
Figura 50 ANOVA para Cu en branquias de bagre	117
Figura 51 ANOVA para Cu en hígado de bagre	118
Figura 52 ANOVA para Cu en branquias de pejerrey	119
Figura 53 ANOVA para Pb en hígado de bagre	120
Figura 54 ANOVA para Pb en músculo de bagre.....	120
Figura 55 ANOVA para Pb en hígado de pejerrey	121
Figura 56 ANOVA para Pb en músculo de pejerrey.....	122
Figura 57 ANOVA para Al en hígado de bagre.....	122
Figura 58 ANOVA para Al en hígado de pejerrey	123
Figura 59 ANOVA para Fe en músculo de pejerrey	124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Micronutrientes y macro nutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos.....	5
Tabla 2 Toxicidad de metales pesados disueltos sobre peces e invertebrados, para una exposición de corta duración (4-14 días) en agua dulce	7
Tabla 4 Metodología y equipamiento utilizado para la caracterización fisico-química de los sedimentos.....	50
Tabla 5 Variables de optimización de digestión de muestras biológicas decodificadas..	52
Tabla 6 Rango de concentraciones de Estándares para Curva de calibración de modelos de estudio	57
Tabla 7 Condiciones experimentales para medir metales en atomización por llama	58
Tabla 8 Condiciones experimentales para atomización Electrotérmica	59
Tabla 9 Respuestas obtenidas para el análisis de muestras digeridas	61
Tabla 10 Factores optimizados de digestión asistida por microondas	67
Tabla 11 Programa para digestión de muestras biológicas de acuerdo a método EPA 3015A.....	67
Tabla 12 Ecuación de la recta para metales pesados y elementos traza metálicos	68
Tabla 13 Precisión para metales medidos con atomización por llama.....	69
Tabla 14 Precisión para metales medidos con atomización electrotérmica.....	70
Tabla 15 Exactitud para Metales medidos por llama presentes en el material de referencia (Dolt-4).....	71
Tabla 16 Exactitud para Metales que no se encuentran en el material de referencia (muestra control)	72
Tabla 17 Exactitud para Mo y Cu	73
Tabla 18 Límites de detección y cuantificación para metales por atomización por llama	73
Tabla 19 Límites de detección y cuantificación para metales por atomización electrotérmica.....	74
Tabla 20 Metales presentes en muestra control	80

RESUMEN

En los sistemas de agua dulce uno de los principales modificadores del medio ambiente son los embalses construidos por el hombre para diversos usos, entre ellos uso para riego, generación de electricidad y recreación. Además de impedir la libre migración de especies fluviales a través del río intervenido, también se producen cambios en las características fisicoquímicas como pH, potencial redox (Eh) y la cantidad de oxígeno disuelto en las aguas, provocando una posible alteración en la disponibilidad de metales pesados y elementos metálicos trazas para la biota en afluentes y efluentes de un embalse. Entre los componentes químicos potencialmente tóxicos que afectan la calidad de los sistemas fluviales se encuentran los metales pesados. La importancia que tiene el estudio de los metales pesados es su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida bioacumulación en los seres vivos a través de la cadena trófica, lo que los hace un grupo central de contaminantes acuáticos.

Es por esto que este trabajo tiene por objetivo estudiar los efectos de los embalses en la distribución de metales pesados en afluentes y efluentes de los embalses Cogotí, Recoleta, Corrales, La Paloma y Rapel. Los que podrían estar disponibles para las especies biológicas fluviales pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*) y bagre (*Trichomycterus areolatus*) y así determinar si ésta proviene de una bioconcentración (al analizar branquias) o de una bioacumulación (al analizar hígado y músculo).

Las muestras fueron colectadas en época de invierno, alto caudal (AC) 2010 y 2011, y verano, bajo caudal, 2011 en afluentes y efluentes de los embalses. Desde cada individuo se obtuvo las branquias, el hígado y un trozo de músculo de la aleta caudal. Se

optimizó la técnica de extracción por microondas para peces utilizando un sistema de referencia (DOLT-4) y se validó un método de cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica con atomización por llama y atomización electrotrémica para la cuantificación de Al, Cd, Cr, Cu, Mo, Mn, Fe, Ni, Pb y Zn.

Los metales de mayor concentración fueron Al, Cu, Fe, Mo, Pb y Zn. En la campaña de Alto caudal 2011 se encontraron las mayores concentraciones en todos los embalses estudiados, siendo las mayores concentraciones encontradas en el embalse Rapel. La concentración de metales en afluentes y efluentes depende del metal estudiado, siendo la mayor acumulaci3n en afluentes para Cu y en efluentes para Pb. La bioacumulaci3n por 3rganos es mayor en h3gado > branquias > m3sculo. Zn se encontr3 distribuido uniformemente en branquias, h3gado y m3sculo en ambas especies en los cinco embalses.

El an3lisis estadístico por ACP, determin3 que Al, Fe, Mn, Mo y Zn se comportan relativamente similar mientras que Cu y Pb cambian su comportamiento dependiendo del embalse y la zona de estudio. El embalse Rapel presenta diferencias significativas entre el afluente y efluente, lo cual podr3a indicar un efecto claro del embalse. Adem3s, el an3lisis mediante anova con permutaciones, indic3 que en pejerrey se presentan diferencias significativas en el h3gado y m3sculo en Al, Fe, Cu y Pb, mientras bagre presenta diferencias significativas en branquias e h3gado en Al, Cu y Pb.



ABSTRACT

In freshwater systems, a major modifier of the environment is the reservoirs built by man for various uses, including use for irrigation, power generation and recreation. Besides preventing free migration of species through the river river intervened, changes also occur in the physicochemical characteristics such as pH, redox potential (Eh) and the amount of dissolved oxygen in the water, causing a possible alteration in the availability of heavy metals and trace for biota in influent and effluent of a reservoir metals. Among the potentially toxic chemicals that affect the quality of river systems these include heavy metals. The importance of the study of heavy metals is their high toxicity, high persistence and fast bioaccumulation in living species through the food chain beings, making them a core group of aquatic pollutants.

That is why this thesis aims to study the impact of reservoirs in the distribution of heavy metals in the influent and effluent Cogotí, Recoleta, Corrales, La Paloma and Rapel reservoirs. Those who might be available for river biological species Chilean silverside (*Basilichthys microlepidotus*) and catfish (*Trichomycterus areolatus*) to determine if it comes from a bioconcentration (analyzing gills) or bioaccumulation (analyzing liver and muscle).

The samples were collected in winter time, high flow (AC) 2010 and 2011, and summer low flow, 2011 in influent and effluent reservoirs. Since each individual gills, liver and muscle of a piece of the tail fin was obtained. Extraction technique was optimized microwave fish using a reference system (DOLT-4) and a quantification method was

validated by atomic absorption spectrometry with flame atomization and electrothermal atomization for quantification of Al, Cd, Cr, Cu, Mo, Mn, Fe, Ni, Pb and Zn.

Higher concentration of metals was Al, Cu, Fe, Mo, Pb and Zn. During the High Flow 2011 campaign the highest concentrations were found in all the reservoirs studied, with the highest concentrations found in the Rapel reservoir. The concentration of metals in influent and effluent depends on the metal studied, with the greatest accumulation in influent to effluent for Cu and Pb. Organ bioaccumulation is higher in liver > gills > muscle. Zn was found evenly distributed in gills, liver and muscle in both species in the five reservoirs.

Statistical analysis by PCA determined that Al, Fe, Mn, Mo and Zn behave relatively similar while Cu and Pb change their behavior depending on the reservoir and the study area. The Rapel reservoir shows significant differences between the influent and effluent, which could indicate a clear effect of the reservoir. Furthermore, ANOVA analysis with permutations, in silverside indicated that significant differences in liver and muscle of Al, Fe, Cu and Pb are presented, whereas significant differences were found catfish gills and liver in Al, Cu and Pb.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes generales

La mayor parte del agua dulce, en estado líquido, renovable en la Tierra se encuentra en los lagos naturales, que forman grandes cubetas lacustres, siendo su origen de tipo tectónico, glaciario o eólico. Los ríos almacenan poca agua, unos 2.120 km³ y ocupan una parte muy pequeña de la superficie terrestre, pero constituyen un elemento esencial para la diversidad biológica del planeta (Berga, 2008).

En la actualidad se considera que los sistemas dulceacuícolas se encuentran entre los sistemas más amenazados del planeta (Berga, 2008) y se estima que la reducción de su diversidad biológica es mucho más grande que en el ecosistema terrestre más afectado (Sala, O. E., Chaplin, F. S., 2000). Como el agua de los lagos y los ríos en numerosas ocasiones no es accesible a las necesidades humanas, debido a la geografía de los lugares o por la irregularidad estacional, el hombre por muchos años ha tenido la necesidad de construir represas para almacenar este recurso (Berga, 2008).

Considerando la gran importancia de la hidrología, las alteraciones en el flujo de los ríos causado por humanos tienen graves consecuencias (Saunders, D. L., Meeuwing, J. J. y col, 2002). Se reconoce que los cambios antropogénicos producidos en los ríos, por la construcción de embalses y modificación de canales, pueden afectar a largo plazo en ecosistemas acuáticos y el equilibrio de los sedimentos arrastrados libremente hacia el mar (Gottgens, J. F. & Evans, J. E., 2007)

1.2. Embalses

Un embalse es la acumulación de agua producida por una obstrucción en el lecho de un río o arroyo que cierra parcial o totalmente su cauce. Los embalses son construidos con la finalidad de regular el caudal de un río, almacenando el agua de los períodos húmedos para utilizarlos durante los períodos más secos tanto para el riego, como el abastecimiento de agua potable, crear una diferencia de nivel para generar energía eléctrica mediante una central hidroeléctrica y generar espacios para actividades recreativas y deportes acuáticos (Bustamante, C., 2008). En la actualidad existen alrededor de 50.000 grandes represas en el mundo. Además existirían más de un millón de pequeñas represas, con lo que el volumen total de embalse creado por las represas es de unos 7.000 km³ (ICOLD, 2010) (Intertournet, 2011).

A pesar de las utilidades que representa la construcción de un embalse, éste también puede alterar significativamente los ecosistemas, impidiendo un desarrollo sustentable, ya que el agua presenta una mayor variación en calidad comparado a las aguas de los lagos naturales (Bustamante, C., 2008). Los proyectos de los grandes embalses causan cambios ambientales irreversibles en un área geográfica grande y, por lo tanto, tienen el potencial para causar impactos importantes. Estos impactos generados en el entorno se pueden producir tanto aguas arriba (afluente) o aguas abajo (efluente) con respecto al embalse (Ingenieros, ECSA, 1993). Los principales factores ambientales que se afectan antes del embalse son causados por el uso de los suelos, el agua y los otros recursos del área de captación antes del embalse como son la agricultura, la colonización, y la inundación de los bosques. Además se puede generar modificaciones en los niveles freáticos de los sectores adyacentes, pudiendo traer consecuencias en la vegetación antes

del embalse. Después del embalse, los impactos son variados: el aumento de la capacidad de erosionar el lecho del río, variación de la flora, cambios en la hidrología y limnología del sistema fluvial, disminución del caudal generando eventos de sequía, mayor acumulación de limos, lo que puede provocar cambios en la calidad del agua del río (Bustamante, C., 2008) (Adler, F., 2006).

En el afluente y efluente del embalse, los peces e invertebrados sufren debido a los cambios en el flujo y la calidad del agua. Las variaciones en el caudal del agua, y por tanto, en la salinidad de ésta, cambia la distribución, reproducción y migración de la fauna. Estos cambios pueden tener resultados importantes tanto para las especies dulceacuícolas como marinas que se alimentan o pasan parte de su ciclo vitalicio en el río, o que son influenciadas por los cambios en la calidad de las áreas costeras. El mayor impacto para la fauna se originará en la pérdida de hábitat, que ocurre al llenar el reservorio y producirse los cambios en el uso del terreno de la cuenca (Bustamante, C., 2008) (Ingenieros, ECSA, 1993). En Chile existen aproximadamente 24 embalses construidos desde la Región de Antofagasta hasta la Región del Biobío con una capacidad de 22,0 a 5.582,0 millones de m³ (Intertournet, 2011).

1.3. Metales pesados y elementos traza metálicos

Entre los componentes químicos potencialmente tóxicos que afectan la calidad de los sistemas fluviales se encuentran los metales pesados. Naturalmente éstos se encuentran en cantidades trazas debido a procesos de meteorización y de ciclos biológicos siendo algunos de ellos fundamentales para los seres vivos. Sin embargo, debido a la

intervención antrópica su concentración puede aumentar en el ambiente, generando efectos nocivos.

Por lo general, el término "metales pesados" se usa para denominar a un grupo de elementos (metales, semimetales y no metales) que han sido asociados con contaminación o potencial toxicidad o eco-toxicidad. Se los considera elementos "traza" ya que se encuentran en baja concentración (inferior a 0,01%) en algunos la corteza terrestre (Duffus, J.H., 2002). Se los suele agrupar en "oligoelementos" o "micronutrientes esenciales" (aquellos requeridos por plantas y/o animales para su ciclo vital), y en "metales pesados". Pasado cierto umbral de concentración, los oligoelementos se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están el arsénico, cobalto, cromo, cobre, molibdeno, manganeso, níquel, selenio y zinc. Los metales pesados, por su parte, son aquellos sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos lleva aparejadas disfunciones de los organismos, entre ellos, mercurio, plata, cadmio y plomo. Pueden resultar muy tóxicos, no son biodegradables y algunos se acumulan en los organismos vivos. En este sentido, su biodisponibilidad (capacidad para atravesar libremente la membrana celular de un organismo desde el medio) está relacionada de manera directa a su toxicidad potencial (Fitchet, D., Boucher, G., 1999). Debido a esto se utilizan como indicadores de la calidad de las aguas y salud de la biota (Rosas, H., 2001). Así mismo algunos metales pesados, como cobre, selenio y cinc, son esenciales para el metabolismo del cuerpo humano, Tabla 1

Tabla 1 Micronutrientes y macro nutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos (Galán, E., Romero, A., 2008)

Metales pesados que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o µg por día)	As, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn.
Otros micronutrientes esenciales	F, I, Si
Macro nutrientes (100 mg o más por día)	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
Metales pesados no esenciales	Be, Cd, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti

Las principales fuentes naturales de elementos traza son la meteorización y el lixiviado de las rocas y suelos de la cuenca, los incendios forestales y de pastizales extendidos, y los aportes por emisiones volcánicas. Sin embargo, las actividades humanas a gran escala, como los polos industriales, la minería y la agricultura extensiva, generan contaminantes a nivel regional, que también afectan a los cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Los metales retenidos en los sedimentos pueden ser resuspendidos hacia el agua e incorporarse al medio ambiente por fenómenos de agitación física del fondo, de origen natural como lluvias y tormentas, o por actividades antrópicas como son los dragados y el aumento de acidez de la columna de agua. Se deben considerar los aportes globales de fuentes tanto naturales como antrópicas que llegan por transporte atmosférico como las erupciones volcánicas, las cenizas volantes y los incendios, que incrementan los niveles de metales en el suelo, aunque éstas dos últimas pueden verse afectadas y acentuadas por la actividad humana (Bradl, H.B., 2005) (Ribeiro Guevara, S., 2005)

1.4. Importancia de metales pesados como agentes contaminantes

Los efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque si puede haber una incidencia importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de estos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facultad de ser absorbidos por los seres vivos, ya que un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que en forma elemental, aumentando las posibilidades de retención por los diversos organismos (Ya Fen Wang, y col, 2010) (Vardanyan, L. G. & Ingole, B. S., 2006).

El grado de toxicidad y disponibilidad de los metales contenidos en un sistema acuoso, dependerá de una serie de factores, por ejemplo: pH, potencial redox (Eh), oxígeno disuelto, entre otros, y sobre los organismos vivos no solo depende de la concentración en la que se encuentren presentes, sino también de otros factores tanto intrínsecos a la naturaleza del propio organismo (especie, sexo, edad, mecanismos de regulación de metales, estrés, etc.) como a las características del hábitat, al tiempo al que se hayan expuestos al metal (efectos agudos o crónicos) y el grado de accesibilidad de éstos por parte de los organismos vivos (Calmano, W., Hong, J. y col, 1993).

Normalmente la toxicidad de un metal en organismos del medio acuático, como peces, invertebrados, algas o bacterias se evalúa mediante ensayos de toxicidad, en los cuales dichos organismos se someten a una exposición, bajo condiciones estándares, a distintas concentraciones de metales durante un cierto periodo de tiempo, transcurrido el cual se comprueba el efecto producido sobre los organismos. A partir de los resultados

obtenidos se definen unos índices, que permiten evaluar el alcance de los efectos de la exposición al metal en función de su concentración (Crompton, T. R., 1997).

En la siguiente tabla (Tabla 2) se indican las concentraciones en agua de algunos metales por encima de las cuales diversos organismos acuáticos no sobreviven a una exposición aguda de corta duración, en condiciones de agua dulce.

Tabla 2 Toxicidad de metales pesados disueltos sobre peces e invertebrados, para una exposición de corta duración (4-14 días) en agua dulce (Crompton, T. R., 1997)

Organismo	Concentración a la cual los organismos no sobreviven ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					
	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr	Ni
Anélidos	> 100	> 100	> 1000	> 10000	-	> 1000
Moluscos	> 10	-	-	-	-	-
Crustáceos	> 1	> 0,1	> 10	> 10	-	> 10
Rotíferos	> 100	-	-	> 10000	-	-
Gasterópodos	> 10	> 10	-	> 10	-	> 10000
Peces	> 100	> 10	> 1000	> 10	> 10	> 100

Los niveles dependen del tipo de metal y el tipo de organismos. Entre los organismos más sensibles se encuentran los bivalvos, ya que estos organismos filtran el agua, lo que facilita la retención de metales, tales como cobre y cadmio (Crompton, T. R., 1997).

1.5. Toxicidad de algunos metales

1.5.1. Aluminio

El aluminio es comúnmente conocido como un compuesto inocuo, pero cuando se encuentra a altas concentraciones, este puede causar problemas de salud. Su absorción puede ser tanto vía oral, como dérmica. Sus principales efectos tóxicos son la fibrosis pulmonar, asma e irritación dérmica o alteración del metabolismo mineral al impedir la absorción intestinal de fosfato. Se puede acumular en el hígado, glándulas adrenales,

hueso y cerebro. Los efectos tóxicos del aluminio en el entorno se presentan, mayormente debido a los problemas de acidificación. La presencia de especies de aluminio es principalmente controlada por el pH. A pH bajo el aluminio tiende a presentarse en su forma lábil, Al (III) más tóxica, y a pH altos se presenta con formas más complejas como hidróxidos de aluminio o aluminatos que pueden presentar algún grado de insolubilidad. Esta última puede estar también influida por la presencia de agentes complejos, como materia orgánica, incidiendo sobre su toxicidad (Burriel Martí, F., y col, 1998).

Éste puede acumularse en las plantas y causar problemas de salud a animales que consumen esas plantas. Las concentraciones de aluminio son muy altas en lagos acidificados. En estos lagos un número de peces y anfibios están disminuyendo debido a las reacciones de los iones de aluminio con las proteínas de las branquias de los peces y los embriones de las ranas. Altas concentraciones de aluminio no sólo causan efectos sobre los peces, sino también sobre los pájaros y otros animales que consumen peces contaminados (Nesse, 2003).

1.5.2. Cadmio

El cadmio se ha comprobado que a concentraciones relativamente bajas es tóxico para prácticamente todas las formas de vida, incluyendo microorganismos, plantas, animales y el hombre. Puede provocar diferentes patologías en función del tipo de exposición y la duración de ésta, desde irritación pulmonar hasta osteoporosis, consecuencia de la acción competitiva con el calcio al impedir la incorporación de éste

último al hueso. Su acción cancerígena está totalmente demostrada, afectando pulmones, riñones y próstata.

La movilidad y biodisponibilidad del cadmio depende principalmente de la especie química. La forma más común del cadmio es el sulfuro (CdS). Durante la erosión penetra en el medio ambiente sobre todo en su forma soluble Cd^{2+} . El pH y el potencial redox Eh son los principales factores que controlan su movilidad. A pH inferiores a 6, todo el cadmio disuelto aparece como ión libre. Para pH alcalinos forma hidróxidos (CdOH^+ ; $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$; y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) y carbonatos (CdHCO_3^+ y CdCO_3). Los acomplejados con materia orgánica son relativamente bajos debido a la competencia de otros metales como el calcio por los lugares de unión, siendo la adsorción el principal proceso de reacción con la materia en suspensión. En general, la movilidad y biodisponibilidad del cadmio en los ecosistemas acuáticos se ve favorecida por los pH bajos, altos niveles de dureza, bajos niveles de materia en suspensión, alto potencial redox y baja salinidad (Adriano, D. C., 2001). De acuerdo a este hecho los organismos de agua dulce resultan más afectados que los de agua de mar. En estudios experimentales, concentraciones de 1 mgL^{-1} en agua dulce producen efectos tóxicos, mientras que en aguas marinas requieren concentraciones entre 10 y 20 mg L^{-1} (Repetto, M., 1995).

En peces, el efecto de la toxicidad aguda del cadmio es variable, incluso en especies estrechamente emparentadas. El cadmio interacciona con el metabolismo del calcio provocando hipocalcemia en los peces. También se han observado efectos subletales en los peces, en particular malformaciones en la espina dorsal así como modificaciones estructurales de las branquias. Las fases del ciclo de vida más susceptibles a los efectos

tóxicos de este metal son el embrión y la larva, siendo los huevos los menos vulnerables (Castañé, P. M. y col, 2003).

1.5.3. Cobre

En soluciones acuosas las condiciones redox en aguas oxigenadas favorece la existencia del cobre en forma más oxidada. En el medio ambiente el cobre está distribuido en las tres fases: acuosa (como ión libre o complejos solubles), sólida (partículas, coloides, suelos y sedimentos) y biológica (adsorbido e incorporado). El Cu (I) no tiene existencia en medio ácido debido a su dismutación a Cu (II) y Cu (0); siendo además fácilmente oxidable por el oxígeno ambiental o disuelto. Es así como el catión Cu (II) necesita acidez para encontrarse como catión libre. Al aumentar el pH, aumenta la concentración del catión CuOH^+ y puede precipitar (Navarro, A. y col, 1998). Los principales ligandos inorgánicos que forman complejos con el cobre en aguas naturales son los iones de hidroxilo (OH^-) y carbonato (CO_3^{2-}), dependiendo del pH y la dureza del agua. (Jurado González, J. A., 2010). Por otro lado, también tiene mucha facilidad en adsorberse sobre las partículas sólidas en suspensión e incorporarse rápidamente al sedimento. Un 90% del cobre en un sistema acuático se encuentra formando complejos con la fracción húmica en disolución (Rosas, H., 2001).

En los sistemas acuáticos se ha observado que la toxicidad del cobre aumenta cuando disminuye la dureza del agua y el oxígeno disuelto, decrece en presencia de agentes quelantes, ácidos húmicos, aminoácidos y sólidos en suspensión esenciales para atrapar metales (Armendáriz Sáenz, N. I., y col, 2008). En peces se han descrito lesiones

morfológicas en los órganos sensoriales inducidas por cobre, como son la desintegración celular en las papilas gustativas de peces de colores, así como lesiones en los órganos olfativos y trastornos del sistema visual. Además el exceso de cobre provoca efectos sobre órganos osmorreguladores, branquias, por la inhibición del transporte de iones de sodio en peces (Grosell, M. y col., 2004). En general los peces y crustáceos son del orden de 10 a 100 veces más sensibles al cobre que los mamíferos (Wright, D. Welbourn, P., 2001).

1.5.4. Cromo

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en forma trivalente y prácticamente todo el hexavalente que existe es generado por las actividades humanas. El cromo en medio ácido se encuentra como ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), el cual posee una gran capacidad oxidante. No obstante, solo es estable en medios ácidos y al pH que se encuentra en las aguas naturales la especie predominante es el cromato (CrO_4^{2-}), cuya capacidad oxidante es menor (Domenech, X., 1995).

Como resultado del proceso de reducción, la especie de Cr (VI), ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- o CrO_4^{2-} , según sea el pH del medio), se transforma a Cr (III). Este catión, al pH del medio natural precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Este hidróxido suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitándose e incorporándose al sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ión Cr (III) no precipita, manteniéndose en disolución. En medios bien aireados, el catión Cr (III) se oxida lentamente a la forma Cr (VI) por reacción con el oxígeno

disuelto, aunque también hay otras especies, como el MnO_2 , capaces de oxidarlo (Adriano, D. C., 2001).

El Cr (VI) es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento, por ello es más móvil que el Cr (III). Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables, moléculas orgánicas normalmente, y formar Cr (III). Si el agua contiene poco material orgánico, el Cr (VI) puede permanecer disuelto en ella durante largos periodos de tiempo. En aguas aeróbicas el Cr (VI) es estable, pero en aguas anaeróbicas se reduce a Cr (III), que a pH neutro o levemente alcalino se deposita en forma de óxido (Rovira, J. V., 1993). En medio suficientemente ácido las sales de Cr (VI), dicromatos, son oxidantes energéticos. A medida que aumenta el pH el Cr (VI) se hace menos oxidante por lo que la utilización de cromatos como oxidantes en medios alcalinos es muy restringida. Por otra parte, será más fácil oxidar Cr (III) a Cr (VI) en medio alcalino que en medio ácido, situación que se presenta en aguas naturales en la mayoría de los casos (Burriel Martí, F. y col, 1998) (Rovira, J. V., 1993).

El Cr (III) es relativamente inofensivo e inmóvil, el Cr (VI) se mueve fácilmente a través de los suelos y medios acuáticos, y sus propiedades hacen que su absorción a través de la piel sea fácil y rápida. El Cr (VI) es la forma tóxica del cromo liberada durante muchos procesos industriales. Éste es cancerígeno. Muchos estudios han revelado altas tasas de cáncer de pulmón por inhalación del mismo, así como un incremento de la tasa de cáncer del tracto gastrointestinal. Los análisis de laboratorio también han arrojado evidencias contundentes de que el cromo (VI) puede dañar el ADN e inducir mutaciones genéticas. Hasta el momento, la evidencia científica indica que el

romo (VI) es probablemente mucho más tóxico por inhalación que por ingestión. (Wright, D. Welbourn, P., 2001).

Se ha comprobado que el Cr (III) y el Cr (VI) se acumulan en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan del fondo, como el bagre (*Ictalurus nebulosus*) y en los bivalvos, como la ostra (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de caparazón blando (*Mya arenaria*) (Chang, L. W., 1996) (Wright, D. Welbourn, P., 2001).

1.5.5. Hierro

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado (II) y (III). Los óxidos de hierro más conocidos son el óxido de Fe(II) (FeO), el óxido de hierro (III), Fe₂O₃, y el óxido mixto Fe₃O₄. (Burriel Martí, F. y col, 1998). En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, Fe (II), o el ion férrico, Fe (III), como una unidad distinta. El ion férrico, por razón de su alta carga (III) y su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones. El ion hidratado Fe(H₂O)₆³⁺, que se encuentra en solución, se combina con OH⁻, F⁻, Cl⁻, CN⁻, SCN⁻, N³⁻, C₂O₄²⁻ y otros aniones para formar complejos de coordinación. En la mayoría de los sistemas acuáticos naturales anaeróbicos el intervalo de solubilidad de Fe (II) es muy estrecho debido a la precipitación de FeS y FeCO₃. En un medio ácido oxidante, la especie que predomina es Fe (III). En un medio oxidante de menor acidez, el Fe(OH)₃ sólido es la especie predominante. En un medio reductor a pH básico el Fe(OH)₂ precipita (Burriel Martí, F. y col, 1998).

El hierro es un metal esencial para todos organismos vivos. Constituye el núcleo de la hemoglobina en la sangre. Además se admite que el hierro juega una importante acción catalítica en la producción de clorofila, hasta el punto que puede afirmarse que donde crezcan plantas verdes hay hierro en el suelo. Aunque solo existe en pequeñas cantidades en los seres vivos, el hierro ha asumido un papel vital en el crecimiento y en la supervivencia de los mismos y es necesario no solo para lograr una adecuada oxigenación tisular sino también para el metabolismo de la mayor parte de las células.

Cuando el hierro se presenta con una concentración demasiado alta en el agua, puede causar daño a los peces e incluso la muerte. En peces, esta reacción puede generar obstrucción branquial por acumulación de hidróxido de hierro, causando efectos subletales o mortalidad. El tiempo que demore en presentarse esta adherencia de hierro, va a depender del pH del agua, su salinidad y su temperatura. La toxicidad del hierro va a depender del contacto con elementos orgánicos, ya que diferentes investigaciones han demostrado que la toxicidad se reduce en relación al aumento de materia orgánica en el agua (Grosell, M. y col, 2004).

1.5.6. Manganeso

El manganeso es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que es necesario para la supervivencia de los seres vivos, pero que es también tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones en los humanos. Para algunos animales la dosis letal es bastante baja, lo cual significa que tienen pocas posibilidades de supervivencia incluso a pequeñas dosis de manganeso cuando este excede la dosis. (Galán, E., Romero, A., 2008).

Las rocas y minerales que contienen manganeso son fácilmente solubles en aguas neutras o ligeramente ácidas en condiciones oxidantes moderadas, mediante la formación del ion manganeso Mn (II). En condiciones ligeramente oxidantes puede producirse la oxidación de Mn (II) a Mn (IV) con la generación de compuestos poco solubles. Según el estado de oxidación del metal se forman diferentes complejos; así el Mn (II) forma complejos clorurados, fosfatados, sulfatados, cianurados y con oxalato (Adriano, D. C., 2001) (Carrasco, A., 2009). El catión Mn (II) constituye el estado de oxidación más importante del manganeso. Es un catión estable en medio ácido, neutro y débilmente alcalino. Comienza a precipitar desde un valor de pH de 8.5. Se conoce también la especie catiónica $MnOH^+$, cuya concentración puede ser importante a valores de pH próximos a 9 (Burriel Martí, F. y col, 1998).

Los contenidos de manganeso en aguas naturales bien oxigenadas son bajos debido a que los compuestos más solubles son los de Mn (II) y esta especie es minoritaria en ambientes oxidantes, como los de un agua natural con tasas moderadas o altas de oxígeno disuelto (Bradl, H.B., 2005) (Repetto, M., 1995).

1.5.7. Molibdeno

La mayoría de los compuestos de molibdeno tienen baja solubilidad en agua, pero el ion molibdato MoO_4^{2-} es soluble y se forma cuando los minerales que contienen molibdeno están en contacto con el oxígeno y el agua. El metal molibdeno es bastante estable en todo el rango de pH. El Mo (II), muy reductor, no es estable en medio acuoso. El Mo (III) es inestable, muy reductor y solo estable en medios muy ácidos. Se

oxida fácilmente a la especie MoO_2 (en medios poco ácidos) o a MoO_3 (medio ácido). En medio muy ácido se han identificado los cationes MoO_2^{2+} , MoO^{4+} . Además se observa que en medio ácido predomina el precipitado MoO_3 , que puede encontrarse más o menos hidratado y coexistiendo con la forma soluble H_2MoO_4 (Burriel Martí, F. y col, 1998).

El requerimiento de molibdeno de los cultivos es muy bajo. Los casos de toxicidad no son muy frecuentes, habiéndose descrito plantas crecidas en zonas de minas con hasta 200 mg /kg materia seca en hoja sin síntomas de toxicidad. Pueden surgir casos de toxicidad por molibdeno en el ganado por ingerir forrajes con alto contenido en este elemento. En estos casos se producen trastornos intestinales. La corrección de suelos con exceso en Mo es siempre más difícil que la corrección de las carencias (Bradl, H. B., 2005) (Chang, L. W., 1996).

1.5.8. Níquel

El níquel puede formar complejos estables con muchos ligandos orgánicos; sin embargo, los que forma con ligando inorgánicos naturales no son tan frecuentes, siendo el orden de afinidad que presenta es $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$. En ambientes anaeróbicos, el ion sulfuro puede controlar la solubilidad de níquel. El Ni (II) es un catión ligeramente ácido, bastante estable en medio acuoso. El hidróxido, de color verde, precipita hacia pH 7, en ocasiones con coprecipitación de sales básicas del catión NiOH^+ (Burriel Martí, F. y col, 1998).

La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorberán por los sedimentos o partículas del suelo y llegará a inmovilizarse. En suelos

ácidos, el níquel se une para llegar a ser más móvil y a menudo alcanza el agua subterránea. Altas concentraciones de níquel en suelos arenosos puede claramente dañar a las plantas y mientras que en aguas superficiales puede disminuir el rango de crecimiento de las algas. Se solía considerar al níquel como un elemento no esencial o tóxico para las plantas, pero hay evidencia que sí tiene un efecto indirecto de esencialidad en plantas. Microorganismos pueden también sufrir una disminución del crecimiento debido a la presencia de níquel, pero ellos usualmente desarrollan resistencia al níquel. Esto puede causar varios tipos de cánceres en diferentes lugares de los cuerpos de los animales, mayormente en aquellos que viven cerca de refinerías (Quer-Brossa, S., 1983).

1.5.9. Plomo

El plomo es un metal muy poco móvil y tiende a adsorberse en la zona no saturada de los ríos, por el material arcilloso y la materia orgánica, y con el aumento de pH puede precipitar como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Navarro, A., y col, 1998) (Domenech, X., 1995). En el medio acuático a un pH comprendido entre 7 y 9, el plomo se encuentra como ion libre divalente Pb^{2+} , así como también como carbonato disuelto PbCO_3 . En presencia de sulfatos, también se forma la sal soluble PbSO_4 . Con el ión OH^- forma complejos estables, principalmente PbOH^+ . Los compuestos de plomo son generalmente solubles en agua blanda y levemente ácida. El principal factor limitante de la presencia de plomo en las aguas, es la formación de hidróxido y carbonato insoluble. En el intervalo de pH entre 5 y 7, la mayor vía de eliminación es por adsorción sobre las partículas arcillosas (Navarro, A. y col, 1998) (Domenech, X., 1995).

El envenamiento subletal por plomo en vertebrados se caracteriza por la aparición de fallas neurólicas, disfunción renal y anemia. Este bloquea la transmisión del impulso nervioso y la liberación de la acetilcolina. Asimismo, induce la inhibición en la síntesis de proteínas y la reducción reversible del ADN y ARN en cultivos celulares. Cabe destacar la gran afinidad del plomo por las mitocondrias, donde inhibe la fosforilación oxidativa. Se producen efectos nocivos al absorber durante un tiempo prolongado incluso cantidades inferiores a $1 \text{ mg}\cdot\text{día}^{-1}$. Signos de intoxicación crónica son los depósitos de plomo en el borde de las encías, cólicos y espasmos; apatía, irritabilidad, insomnio y, en algunos casos, perturbaciones del comportamiento en los niños indican una afección del sistema nervioso. En ecosistemas dulceacuícolas, se han señalado distintos efectos del plomo. Algunos organismos, como los crustáceos e otros invertebrados, son muy sensibles, dado que el plomo cuando se encuentra en exceso se deposita en los huesos y al no poseerlos queda retenido en su organismo, y en muy pequeñas concentraciones causa graves mutaciones. Los peces presentan ennegrecimiento de las aletas y curvatura espinal; ambos procesos normalmente son reversibles, excepto en casos muy agudos (Crompton, T. R., 1997).

1.5.10. Cinc

El cinc puede ser considerado, junto al cadmio, como un metal muy biodisponible. Entre los factores que afectan a la movilidad y biodisponibilidad del cinc se encuentran el pH, el contenido de materia orgánica, el contenido de arcilla y el potencia redox. La movilidad del cinc decrece con el aumento de los valores de pH. El ión Zn (II) es

incolore y existe en forma hidratada en soluciones acuosas neutras y ácidas; sin embargo en soluciones alcalinas precipita el hidróxido. En aguas superficiales se encuentra en forma inorgánica, iónica o coloidal, siendo las especies más frecuentes $Zn(II)$, $Zn(OH)^+$ y $ZnCl_3^-$. Debido a la naturaleza anfótera, el cinc forma una variedad de sales; cloruros, cloratos, sulfatos y nitratos son solubles en agua, mientras que los óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos y sulfuros son relativamente insolubles en agua (Vicente-Martorelli, J. J., 2010).

La toxicidad del cinc en los organismos acuáticos es mayor para valores de pH bajos, poco contenido de oxígeno disuelto y temperaturas elevadas. El cinc se acumula principalmente en branquias si la vía de absorción es acuática, por lo que en estas condiciones se producen daños en las células epiteliales de las branquias que pueden llegar a ocasionar la muerte. A nivel bioquímico la intoxicación por cinc provoca una disminución significativa en el contenido de glucógeno, proteína y lípidos en los tejidos, unido a la disminución del valor calorífico afectando al valor nutritivo de los peces siendo el hígado el tejido que se ve más afectado. Esta disminución en el contenido calorífico causada por la exposición a cinc provoca un aumento de la tasa metabólica de los peces (Malik, D. S., Sastry, K. V., 1998) (Palaniappan, P. L. R. M., Renju, V. B., 2009).

1.6. Toxicidad de metales pesados en especies acuáticas

El medio acuático puede ser dividido en tres compartimentos principales: agua, sedimentos y organismos vivos. Los elementos metálicos naturalmente presentes en el medio ambiente o introducidos artificialmente por las actividades humanas se reparten en estos compartimentos en función de diferentes mecanismos de naturaleza química física o biológica. Los intercambios entre estos compartimentos estarán influenciados por las variaciones de los factores ecológicos abióticos (características fisico-químicas del agua y de los sedimentos) o bióticos y por las variaciones del débito fluvial según las estaciones y fluctuaciones climatológicas (Analon, A. y col., 1984).

Los metales pesados pueden entrar a los peces por 3 posibles vías: a través de las branquias, considerada como la vía más directa e importante, a través de la ingestión de comida, también importante, y por último y con una importancia menor, a través de la superficie corporal (Amundsen, P., y col, 1997).

Las branquias son la principal vía de ingreso para sustancias disueltas en el agua. Este tejido está expuesto a cantidades mucho mayores de tóxicos que los pulmones de un animal terrestre. En las branquias el agua y la sangre fluyen contracorriente, el epitelio es muy delgado, solo dos capas de células, con una gran área de contacto. El hígado y riñon están expuestos a los metales pesados porque la sangre fluye desde las branquias a la arteria carótida, que aporta sangre a ambos órganos (Clements, W.H., Rees, D.E., 1997). Los datos de un estudio realizado por Farag *et al* (1998) demuestran que los metales son biodisponibles y aunque no se biomagnifiquen a través de niveles tróficos, sí se bioacumulan a concentraciones que causen efectos en peces (Farag, A. y col, 1998).

1.7. Modelos de estudio

Es generalmente aceptado que las concentraciones de metales en cualquier estado del nivel trófico es producto de una combinación de bioconcentración (absorción del agua) y bioacumulación (absorción de la dieta) dependiente de los procesos propios de cada metal y la taxonomía de las especies (Chen, C. Y., Folt, C. L., 2000). Existen estudios que muestran sus efectos adversos a los ecosistemas, especialmente a la biota existente (Veliz, D., Vila, I., Copaja, S., 2010) (Diawara, M. y col., 2006). Bajo este contexto el análisis de los niveles de metales pesados y metaloides en ambientes acuáticos ha ganado mayor relevancia a nivel mundial.

Existe escasa información acerca de los efectos directos de la calidad del agua y la bioacumulación de metales en los peces de Chile (Donoso, Denise S. y col, 2010). Las especies que tienen diferentes reacciones a estos cambios en la calidad del hábitat y se ha seleccionado dos especies nativas que serán los modelos de estudio.

1.7.1. Pejerrey Chileno (*Basilichthys microlepidotus*)

El pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*), tiene una morfología que destaca por presentar escamas corporales pequeñas y borde posterior liso. Poseen aleta dorsal dividida en dos, ambas con radios, la primera dorsal con 4 a 6 espinas y la anal con una espina. Poseen una boca no protractil, con una región terminal de la mandíbula en forma de pala. La coloración que presenta es verdosa oscura en el dorso, más clara y plateada en los flancos (Ruiz, V. & Marchant, M., 2004). Se estima que su peso puede superar el kilogramo y cerca de 400 mm de longitud total. Se diferencia de otros pejerreyes por su coloración más oscura, bandas longitudinales menos marcadas, además de sus escamas

notoriamente más pequeñas que las otras especies del mismo género. Esta especie vive refugiada entre la vegetación acuática, en aguas dulceacuícolas bien oxigenadas, con velocidades bajas, transparentes y con profundidades mínimas de 40 centímetros. La alimentación consiste en la etapa juvenil de microorganismos bentónicos y cuando adultos ingieren además moluscos, insectos acuáticos, crustáceos y algunos vegetales.

Esta especie ha tenido numerosas sinonimias y ajustes en su distribución. Su localidad tipo está definida en Valparaíso y Estero de Viña del Mar, por lo tanto su rango de distribución se extiende desde la III a la XII Región (Véliz, D. y col, 2012).

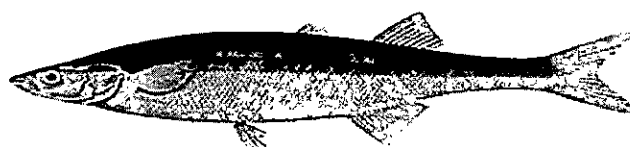


Figura 1 Pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*)

1.7.2. Bagre (*Trichomycterus areolatus*)

Morfológicamente esta especie presenta una cabeza levemente triangular. Posee tres pares de barbillas, un par son nasales, otras maxilares y submaxilares. Presentan una boca ligeramente amplia, el labio inferior ocupa todo el extremo anterior del hocico. Tiene ojos pequeños y dorsales, separados por un espacio interorbital. La aleta dorsal está implantada en la mitad posterior del cuerpo, de amplia base con 10-12 rayos, borde posterior recto o ligeramente cóncavo. Las aletas pectorales son amplias, redondeadas y de base estrecha. Las pélvicas están insertas en el abdomen por delante del inicio de la dorsal. La anal es de base corta, se ubica en la mitad de la base de la dorsal. El color que presentan es variable desde un castaño claro ligeramente a un tono verdoso, con

pigmentación oscura e irregular, en el vientre la coloración es blanquecina. Se reconoce que en cautiverio existen cambios en la coloración lo que se debe a posibles adaptaciones a los substratos existentes. El tamaño que pueden alcanzar es de 15 cm de longitud total (Duarte, W. y col, 1971).

El hábitat de esta especie se ha descrito en ambientes de poca profundidad y rápido movimiento, encontrándose a menudo bajo las piedras en las aguas “muertas” (debajo de bolones) en fuertes corrientes o al borde del flujo principal donde el agua es baja o forma pozones entre las piedras. Se encuentra en el litoral arenoso o pedregoso de los lagos en sectores donde desembocan pequeños afluentes. En estos sitios se meten entre la arena y grava (Campos, H. y col, 1993). *Trichomycterus areolatus*, tiene una amplia distribución en Chile situándose desde la IV a la X región (Véliz, D. y col, 2012).

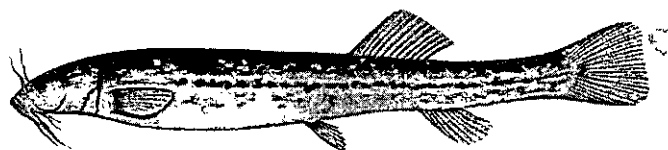


Figura 2 Bagre (*Trichomycterus areolatus*)

Como el pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*) es una especie pelágica en los ríos, se vería afectado por la calidad de la columna de agua y de los metales solubles presentes en ésta, mientras que el bagre (*Trichomycterus areolatus*), que es bentónico, debería ser más afectada por metales en sólidos en suspensión y por el agua intersticial.

Dado que las dos especies se alimentan de insectos bentónicos, que son principalmente detritívoros, estos pueden predecir diferencias en la calidad del hábitat aguas arriba y aguas abajo del embalse (Habit, E., Parra, O., Valdovinos, C., 2005).

Según el Reglamento de Clasificación de Especies Silvestres (RCE) por Decreto Supremo N°51 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia 2008, la categoría de conservación del pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*) es En Peligro (EN), mientras que la clasificación del bagre (*Trichomycterus areolatus*) es Vulnerable (Vul) (Ministeria del Medio Ambiente, 2008).

1.8. Pre-tratamiento de la muestra

La metodología de análisis de muestras biológicas incluye una etapa previa de la digestión de la muestra. Las digestiones ácidas descritas en la bibliografía se pueden clasificar en 3 tipos: digestión ácida y calentamiento a presión ambiental (Zhou, H.Y. y col, 1998) (Gladyshev, M. I. y col, 2001) (Mzimela, H. M., Wepener, V., Cyrus, D. P., 2003), digestión ácida mediante empleo de reactores de teflón y digestión ácida asistida por microondas (Aucoin, J. y col, 1999) (Karadede, H., Ünlü, E., 2000) (Pyle, G. G. y col, 2005).

La digestión ácida asistida por microondas de alta resolución es uno de los procedimientos estándar en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica. La muestra es calentada en vasos cerrados transparentes junto con los ácidos recomendados. La temperatura máxima de trabajo normalmente está entre 180-220°C dependiendo del tipo de muestra. A esta temperatura se produce la degradación parcial o completa de la muestra. Los reactivos más utilizados para la mineralización de las muestras en el horno de microondas son: HNO_3 o una mezcla de HNO_3 con HClO_4 en distintas relaciones de volúmenes y en ocasiones se combina con el efecto oxidante de H_2O_2 . Su elección depende del origen de la muestra. El resultado tras la digestión es

una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas. La gran ventaja de la digestión con horno microondas frente a la digestión en vaso abierto convencional es la posibilidad de controlar de forma precisa variables como la presión o la temperatura, o la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos, ya que la velocidad de calentamiento dentro del horno es muy alta (Abida, B. y col 1999).

1.9. Espectrofotometría de Absorción Atómica

La Espectroscopia de absorción atómica se basa en la medición de las especies atómicas las cuales al ser atomizadas son medidas por su absorción de acuerdo a una longitud de onda característica. Las técnicas de atomización más utilizadas corresponden a la atomización por llama y atomización electrotérmica. Esta técnica permite la determinación de la mayoría de los elementos químicos siendo aplicados en variados análisis de agua, suelo, medicina, industria farmacéutica, petroquímica, etc.

Las partes principales de un equipo de absorción atómica se muestran en la Figura 3 se compone principalmente de una lámpara de cátodo hueco que es característica de cada elemento químico, un quemador en donde se atomiza la muestra, nebulizador de la muestra, monocromador el cual permite la selección de la longitud de onda, tubo foto multiplicador donde se genera la transducción y amplificación de la señal y por último el lector de la señal (Rubinson, K., Rubinson, J., 2001).

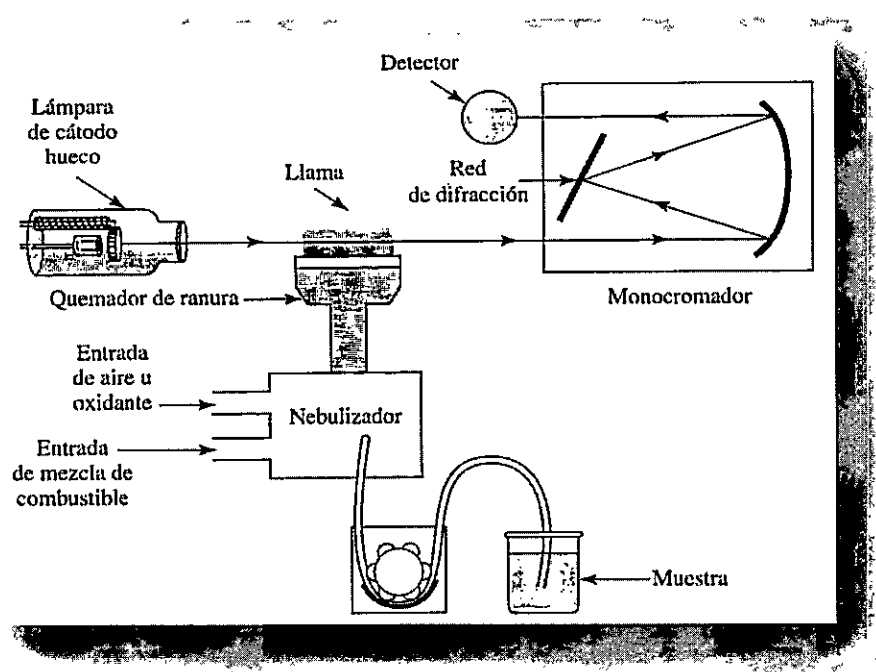


Figura 3 Diagrama del equipo de Absorción Atómica de llama (Rubinson, K., Rubinson, J., 2001)

1.9.1. Atomización por llama

La Espectroscopia de Absorción Atómica con llama consiste en aspirar la muestra y nebulizarla directamente mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización para luego diseminarla en aerosol dentro de una llama de aire-acetileno o aire-óxido nitroso. El tipo de llama dependerá de la temperatura de atomización requerida.

La técnica es una serie compleja de procesos encadenados que tiene lugar en la llama. El primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. La mayoría de los átomos así formados se ioniza originando cationes y electrones. Además se producen también otras moléculas y átomos

en la llama como resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra. Produciéndose tantos procesos complejos, no es sorprendente que la atomización sea la etapa más crítica en la espectroscopia de llama y la que limita la precisión de dichos métodos (Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 2001).

El rayo de la luz proveniente de la lámpara de cátodo hueco, se dirige a través de la llama hacia el monocromador y al detector el cual mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de los átomos libres en la llama y como cada metal posee una longitud de onda característica a la cual absorben, la luz absorbida por la llama se relaciona directamente con la concentración del metal contenido en la muestra (Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 2001). La atomización de la disolución de la muestra se lleva a cabo utilizando una llama la cual mediante un flujo de gas oxidante mezclado con gas combustible nebuliza la muestra para ser atomizada. El solvente es evaporado para generar un aerosol molecular sólido finamente dividido como se muestra en la Figura 4

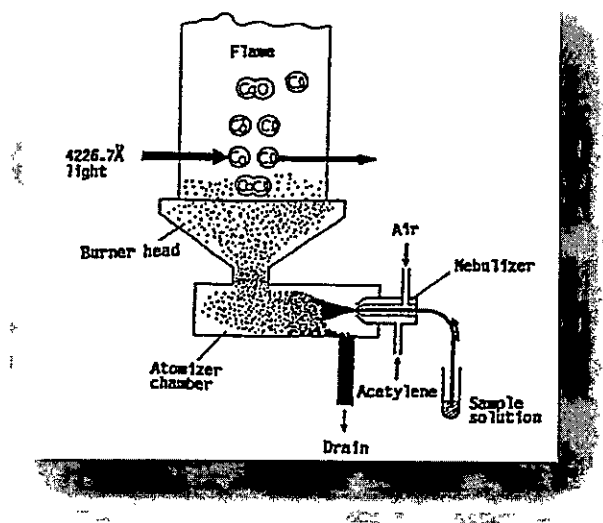


Figura 4 Diagrama de la atomización de una muestra (Rubinson, K., Rubinson, J., 2001).

Existen distintos tipos de llama en donde varía el combustible y oxidante utilizado. La generación del aerosol por el gas oxidante se mezcla con el combustible y se queman posteriormente en el mechero el cual posee una ranura 1 o 2 mm de ancho y de 5 o 10mm de longitud. El mechero genera una llama estable y larga aumentando la sensibilidad y reproducibilidad (Rubinson, K., Rubinson, J., 2001).

1.9.2. Atomización electrotérmica.

Estos atomizadores por lo general son más sensibles debido a que la muestra completa se atomiza en un corto periodo, y el tiempo de residencia promedio de los átomos en la trayectoria óptica es de un segundo o más. En este equipo se evaporan unos cuantos mililitros de la muestra primero a una temperatura baja y luego se convierten en cenizas a una temperatura un poco más alta en un tubo de grafito que se calienta eléctricamente. Después de convertirlos a ceniza, la corriente se incrementa con rapidez a varios cientos de amperes, que hacen que la temperatura se eleve de 2000 a

3000°C; la atomización de la muestra ocurre en un periodo que va de unos cuantos milisegundos hasta algunos segundos. La absorción del vapor atómico se mide entonces en la región inmediatamente por arriba de la superficie calentada (Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 2001).

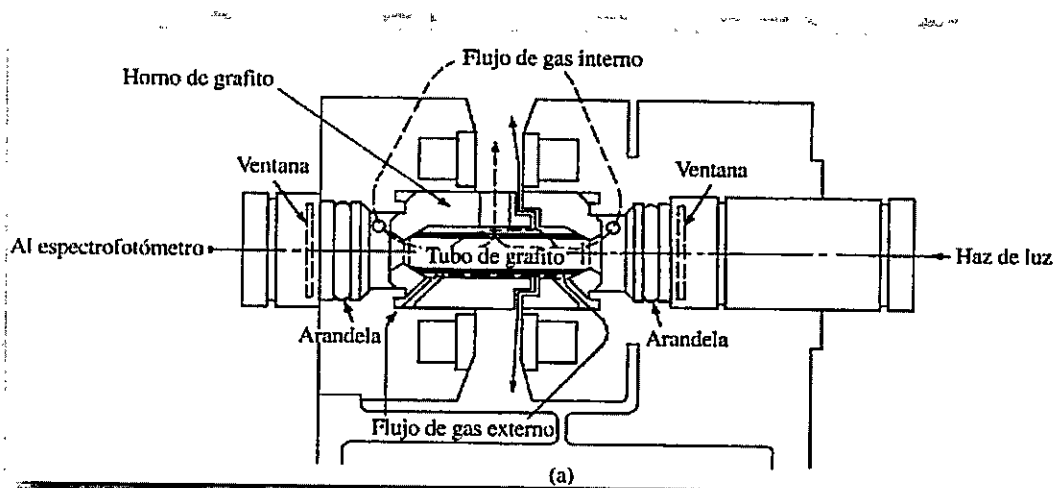


Figura 5 Sección transversal de un horno de grafito (Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 2001).

1.10. Validación del método analítico

Para validar los métodos utilizados se deben considerar ciertos parámetros con las ecuaciones clásicas de la Química Analítica (Rubinson, K., Rubinson, J., 2001) (Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 2001), los cuales a su vez otorgarán la validez de los resultados obtenidos. Los parámetros desarrollados son los siguientes:

1.10.1. Linealidad y Sensibilidad

El intervalo de trabajo corresponde al intervalo donde las concentraciones de los estándares proporcionan un nivel de incertidumbre aceptable. Dentro de este intervalo se puede dar la linealidad con la concentración del analito. La ecuación de la recta es la siguiente:

$$S_t = gC_x + S_b$$

Donde: S_t es la señal total del analito obtenida del instrumento.

g es la pendiente de la curva correspondiendo al grado de sensibilidad de respuesta del equipo, mientras mayor es la pendiente, más sensible es el método.

C_x es la concentración del analito.

S_b es parte de la señal total correspondiendo a la línea base.

1.10.2. Exactitud

Es la concordancia de los valores medidos con el valor real de la muestra. Para realizar esta validación el valor real corresponde a un material de referencia de la *National Research Council Canada / Conseil national de recherches Canada: DOLT-4* (dogfish liver Certified Reference Material for Trace Metal) el cual fue sometido al mismo tratamiento que el de las muestras. Posteriormente es medido por AAS con atomización por llama para cada metal con la curva de calibración respectiva. El porcentaje de recuperación fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_x * 100}{C_{Ref.}}$$

Donde C_x es la concentración del analito para un determinado elemento
 $C_{Ref.}$ es la concentración del elemento en el sedimento de referencia.
 $\%R$ es el porcentaje de recuperación del elemento en relación al sedimento de referencia.

1.10.3. Precisión

La precisión indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el mismo proceso experimental repetidos varias veces, efectuado sobre la misma muestra bajo condiciones constantes establecidas. La precisión de un método analítico se conoce valorando la dispersión entre varias determinaciones de los mismos elementos efectuadas sobre las mismas muestras y se obtiene por el cociente entre la desviación de las mediciones y el valor medio de éstas expresado en porcentaje, es decir su coeficiente de variación (CV)

$$CV (\%) = \frac{S_n}{X_n} \times 100$$

Donde S_n = desviación estándar
 X_n = media de las concentraciones

1.10.4. Límite de Detección (LD)

La mínima concentración de un analito que el proceso analítico puede detectar de forma fiable. El Límite de Detección fue calculado utilizando la siguiente fórmula:

$$LD = \frac{(3\sigma_{bl} + S_{bl})}{g}$$

Donde: σ_{bl} es la desviación estándar de las medidas del blanco
 g es la sensibilidad o pendiente de la curva de calibración.
 S_{bl} es la señal promedio del blanco

1.10.5. Límite de Cuantificación (LC)

La mínima concentración de un analito que el proceso analítico puede determinar con una incertidumbre aceptable. El límite de cuantificación fue calculado utilizando la siguiente expresión:

$$LC = \frac{(10 * \sigma_{bl} + S_{bl})}{g}$$

Donde: σ_{bl} es la desviación estándar de las medidas del
 g es la sensibilidad o pendiente de la curva de calibración.
 S_{bl} es la señal promedio del blanco

1.11. Presentación del problema

La falta de información sobre los requisitos del hábitat dificulta la planificación de conservación en sistemas de agua dulce (Veliz, D., Vila, I., Copaja, S., 2010). La necesidad de construir embalses para distintas funciones que son muy necesarias se conocen, pero no se sabe lo suficiente acerca de los cambios de calidad de agua y de factores químicos que pueden perturbar a los organismos presentes en los embalse, como también en sus efluentes y afluentes. En general, es importante conciliar los intereses económicos y las necesidades de nuestra sociedad industrial con la preservación del medio ambiente, la biodiversidad y la salud general de nuestra agua dulce.

Por todas estas razones, este proyecto se propone estudiar los efectos de los embalses en las características químicas que sean propicias para la disponibilidad y bioacumulación de metales pesados antes y después de los embalses, dependiendo del tiempo de existencia de los embalses estudiados. Esta información es de vital importancia para determinar el futuro de las áreas protegidas de agua dulce (Veliz, D., Vila, I., Copaja, S., 2010).

El estudio de los afluentes y efluentes de estas represas se desarrolló en base a la concentración de metales pesados en diferentes órganos de dos especies de peces, Pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*) y Bagre (*Trichomycterus areolatus*) producido por los cambios esperados en la composición química de las aguas arriba y aguas debajo de los embalses.

Los tejidos seleccionados para el estudio han sido el hígado, cuya importancia se debe a la relación con las reacciones metabólicas que ocurren en los peces, el músculo que es la parte del pez que se consume y está ligado por tanto a la biomagnificación de

los contaminantes a lo largo de la cadena trófica y las branquias que es un órgano osmorregulador en contacto directo con el medio acuático, y que sirve, por tanto, como paso y frontera de los contaminantes. Esto se puede realizar de acuerdo a diversas metodologías analíticas entre ellas la Espectrofotometría de Absorción Atómica.

1.12. Zona de estudio

El área de estudio comprende a dos regiones de nuestro país, lugar donde se concentran la mayoría de los embalses de Chile. En la Región de Coquimbo los embalses seleccionados para realizar el estudio fueron Cogotí, La Paloma y Recoleta que conforman el sistema de riego La Paloma; y el embalse Corrales, del sistema de riego Corrales. En la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins el embalse seleccionado para estudio fue Rapel, del sistema de riego que lleva su mismo nombre.

1.12.1. Región de Coquimbo

Esta región se encuentra ubicada en las coordenadas $29^{\circ}54'28''\text{S}$ y $71^{\circ}15'15''\text{O}$ y se subdivide en tres provincias: Elqui (capital Coquimbo), Choapa (capital Illapel) y Limarí (capital Ovalle). Esta región contiene la zona más estrecha del territorio chileno y es denominada la zona de los valles transversales. Tiene un clima semidesértico o de estepa con vegetación arbustiva predominando el espino. Las precipitaciones son escasas gran parte del año. Los Embalses estudiados se encuentran en la Cuenca del Limarí y del Choapa, como se muestra en la Figura 6.



Figura 6 Mapa Región de Coquimbo. (a) Embalse Recoleta; (b) Embalse La Paloma; (c) Embalse Cogotí; (d) Embalse Corrales (BNC, 2011).

1.12.1.1. Sistema La Paloma.

El sistema de riego La Paloma está compuesto de tres embalses conectados entre sí y de una extensa red de canales formados por el Embalse La Paloma, Embalse Cogotí y el Embalse Recoleta en el valle del río Hurtado. Este es el sistema de riego más grande en Chile y el segundo en importancia de América del Sur (INGSERVATUR, 2011). Este sistema permite beneficiar una superficie de riego de 51.325 ha. El volumen de agua almacenado es de aproximadamente 1.000 millones de m^3 y permiten una regulación estacional e interanual del recurso, manteniendo una seguridad de suministro del 85%.

El sistema interconectado del sistema, Figura, tiene una seguridad en riego por cuatro años, beneficiando principalmente a la actividad agrícola.

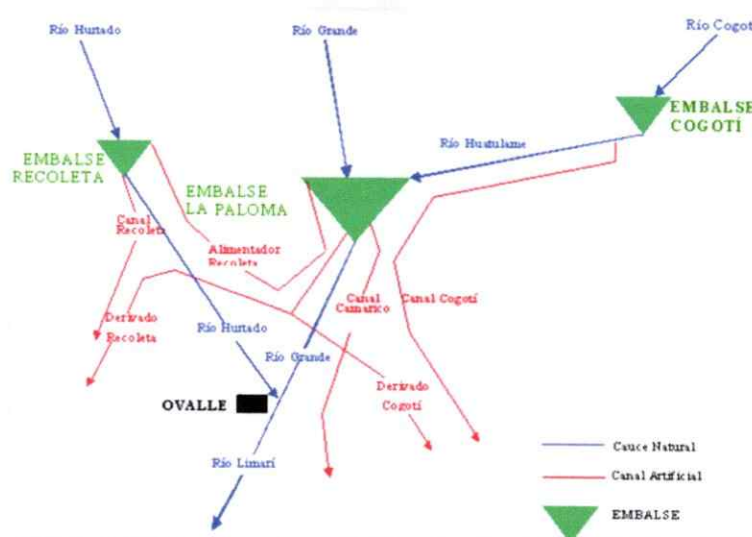


Figura 7 Red de embalses “Sistema Paloma” (Poch, Informe, 2010).

a) Embalse Cogotí

El Embalse Cogotí pertenece a la Región de Coquimbo, y está ubicado en la comuna de Combarbalá. Fue construido en 1939 y tiene una capacidad de 150 millones de m³ cubriendo una superficie de 850 hectáreas. Se ubica en las confluencias de los ríos Pama y Cogotí, a 19 kilómetros al norte de Combarbalá, su efluente es el Río Huatulame. Se usa para riego de cultivos en el Valle Limarí. La cortina tiene 82.7 metros de altura con una longitud de coronamiento de 160 metros.

Este embalse pertenece al Sistema Paloma la cual conjuntamente con el embalse Recoleta y La Paloma tienen por objetivo regular el caudal para el riego de los cultivos de la zona. Por sí sólo abastece a 4580 hectáreas (BNC, 2011).



Figura 8 Cortina Embalse Cogotí.

b) Embalse La Paloma

El Embalse La Paloma se ubica en la Región de Coquimbo, Valle Limarí. Se ubica a 27 km al sureste de la ciudad de Ovalle, en la comuna de Monte Patria, provincia del Limarí. Fue construido en 1966 y tiene una capacidad de 750 millones de m^3 abarcando una superficie de 3000 hectáreas. Tiene una cortina de 80 metros de altura. Su uso es para riego y corresponde al de mayor importancia en el Sistema de riego Paloma siendo el embalse de riego más grande Chile y el segundo más grande de Sudamérica. Se ubica en las confluencias de los ríos Grande y Huatulame. En él se puede realizar diversos deportes náuticos, además de pesca deportiva.



Figura 9 Cortina Embalse La Paloma.

c) Embalse Recoleta

El Embalse Recoleta pertenece a la IV Región de Coquimbo. Se encuentra a 352 metros sobre el nivel del mar, fue construido en 1934, correspondiendo al más antiguo de la región. Tiene una capacidad de 97 millones de m^3 cubriendo una superficie de 555 hectáreas. Se ubica en las confluencias del río Higuera y Hurtado, 18 kilómetros al noroeste de la ciudad de Ovalle. Se usa para el riego de cultivos cercanos.



Figura 10 Cortina Embalse Recoleta.

1.12.1.2. Sistema Corrales.

Es el sistema más nuevo en materia de creación, lo conforman el embalse Puclaro (1999) y Corrales (2000). Este último, es uno de los objetos de este estudio (INGSERVTUR, 2011).

a) Embalse Corrales

El Embalse Corrales se encuentra ubicado en la Región de Coquimbo, Provincia de Choapa, comuna de Salamanca. Los paralelos son $31^{\circ} 30'$ y 32° de latitud sur y $70^{\circ} 40'$ y $71^{\circ} 30'$ de longitud oeste. Fue construido el 2001 y tiene una capacidad de 50 millones de m^3 abarcando una superficie de 270 hectáreas. Sus confluencias son el cauce del estero Camisas y el estero El Durazno. Su uso es de riego cubriendo 10872 hectáreas de riego de la cuenca del río Choapa.



Figura 11 Embalse Corrales

1.12.2. Región de Libertador Bernardo O'Higgins.

Esta región se encuentra ubicada en las coordenadas $33^{\circ}53'$ y $35^{\circ}01'$ de latitud sur, se subdivide en tres provincias: Cachapoal (capital Rancagua), Cardenal Caro (capital Pichilemu) y Colchagua (capital San Fernando). Esta región es exportadora de productos mineros y sus derivados (cobre y molibdeno) y tiene suelos muy fértiles permitiendo el desarrollo de la agricultura y agroindustria. Tiene un clima templado, concentrándose las precipitaciones en meses de invierno.



Figura 12 Mapa Región de Libertador Bernardo O'Higgins. (e) Embalse Rapel (BNC, 2011)

1.12.2.1. Sistema Rapel

Este sistema hidrográfico está constituido por el sistema del río Rapel y sus afluentes más importantes, el río Cachapoal y Tinguiririca. Ambos, en su confluencia en el sector denominado La Junta, dan origen al embalse Rapel (BNC, 2011).

a) Embalse Rapel

El Embalse Rapel pertenece a la Región de Libertador General Bernardo O'Higgins, provincia de Cachapoal, al oeste de la ciudad de Rancagua a 110 m.s.n.m. Es un embalse artificial que se emplaza entre la Cordillera de la Costa. Fue construido en 1968 con el fin de alimentar a la Central Hidroeléctrica Rapel de capacidad de 350000 kW. El

embalse tiene una capacidad de 695 millones de m³. En la orilla sur de este embalse se encuentran las localidades de El Estero y Las Balsas, las cuales están junto a una carretera que bordea el lago, la que se desvía de la Carretera de la Fruta en la localidad de El Manzano (BNC, 2011). Sus afluentes corresponden al río Cachapoal y Tinguiririca y su efluente corresponde al Río Rapel.



Figura 13 Embalse Rapel

1.13. Hipótesis del trabajo

La presencia de un embalse podría producir cambios en las características físicas y químicas del ecosistema acuático antes y después del embalse, alterando la biodisponibilidad de los metales pesados para las especies biológicas nativas pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*) y bagre (*Trichomycterus areolatus*)

1.14. Objetivos

1.14.1. Objetivo General

- Determinar la presencia metales pesados en diferentes órganos de pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*) y bagre (*Trichomycterus areolatus*), habitantes de afluentes y efluentes de los embalses seleccionados en este estudio.

1.14.2. Objetivos específicos

- Seleccionar zonas de estudio y especies ícticas nativas
- Colectar peces en tres campañas: alto caudal (Invierno 2010), bajo caudal (Verano 2011) y alto caudal (Invierno 2011)
- Extraer muestras biológicas a estudiar (branquias, hígado y músculo) desde especies de peces Pejerrey y Bagres obtenidos en campaña de alto caudal (invierno 2010), bajo caudal (verano 2011) y alto caudal (invierno 2011) aguas arriba (afluente) y aguas abajo (efluente) en los embalses Cogotí, La Paloma, Recoleta, Corrales y Rapel.
- Optimizar método de extracción por digestión ácida por microondas para muestras biológicas secas a masa constante.
- Determinar metales pesados: Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, y Zn por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) con atomización por llama y atomización electrotérmica

- Interpretar resultados mediante análisis estadístico ANOVA anidados por permutaciones y Análisis de Componentes Principales (ACP)
- Determinar si la concentración de metales proviene de una bioconcentración (al analizar branquias) o de una bioacumulación (al analizar hígado y músculo).



II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Selección del lugar de muestreo

Para este trabajo fueron seleccionados cinco embalses situados en 2 regiones distintas de nuestro país. Cuatro embalses seleccionados pertenecen a la Región de Coquimbo, correspondientes a los embalses Recoleta, Cogotí, La Paloma y Corrales. El quinto embalse corresponde al Embalse Rapel, que se encuentra ubicado en la Región del Libertador Bernardo O'Higgins. La elección de estos embalses se basó en el año de construcción de cada uno de ellos, su uso y su ubicación geográfica. Los puntos seleccionados para el muestreo fueron registrados con GPS para la identificación precisa de cada sitio y se muestran en el Anexo 1 con las observaciones del lugar.

2.2. Toma de muestra

Para la toma de muestras, se seleccionó tres sitios antes (afluente) y tres sitios después (efluente) de cada embalse, dependiendo de los factores de accesibilidad, representatividad y disponibilidad observados y evaluados *in situ*. De cada embalse seleccionado las muestras fueron tomadas por duplicado.

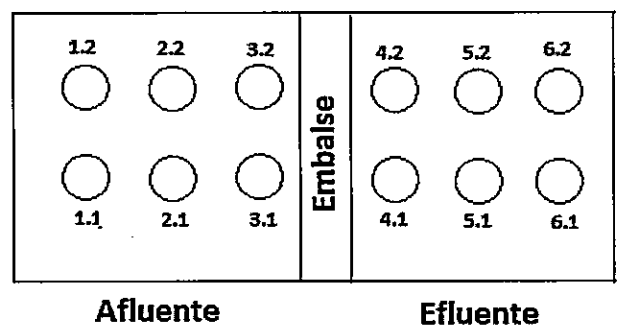


Figura 14 Diagrama de sitios para toma de muestra.

2.3. Campañas de muestreo

La toma de muestras se realizó en tres estaciones con la finalidad de estudiar la variabilidad estacional de la distribución de metales pesados en los embalses estudiados.

- Alto caudal (Invierno austral 2010), toma de muestra realizado en Septiembre 2010
- Bajo caudal (Verano austral 2011), toma de muestra realizado en Enero-Marzo 2011
- Alto caudal (Invierno austral 2011), toma de muestra realizado en Octubre 2011

2.4. Modelos de estudio

Como modelos de estudio del efecto en la distribución de metales pesados provocado por la presencia de un embalse se analizaron 2 especies ícticas nativas: Bagre (*Trichomycterus areolatus*) y Pejerrey Chileno (*Basilichthys microlepidotus*).

Para obtener las muestras de las especies de peces seleccionados, bagre (*Trichomycterus areolatus*) y pejerrey chileno (*Basilichthys microlepidotus*), se utilizó pesca eléctrica. El equipo utilizado es un convertidor de señal eléctrica marca y modelo

SAMUS-725 M, de 15 V de salida y potencia máxima de 600 vatios, versátil para una variedad de tamaño de peces y condiciones de campo y seguro para el pescador. El radio de acción de la zona de captura o impacto eléctrico que se puede lograr con la caña es de 2 a 3 metros máximo, y que corresponde a la distancia máxima entre el ánodo y el cátodo. Esta pesca es de bajo impacto lo que no provoca la muerte de los peces. Luego de aplicar electricidad en un pequeño radio del río, los peces se mueven y son capturados con redes.

Los ejemplares colectados son dispuestos en recipientes con 10 L de agua y se aplica anestesia: Tricaine Metanosulfonate (MS222) de concentración <15 mg/L. Para la eutanasia posterior, se aumenta esta concentración con valores >250mg/L, hasta provocar la muerte de las especies. Finalmente todas las muestras recolectadas, fueron almacenadas en neveras equipadas con ice pack (-4°C), hasta su llegada al laboratorio (Ross, L. G. & Ross, B., 1984) (McFarland, W. N. & Klontz, G. W., 1969)..

2.5. Muestras de Peces

Las especies en estudio no pudieron ser colectadas en todos los sitios, por lo que las muestras colectadas se agruparon y se analizaron como muestras de antes del embalse y después del embalse. En la Tabla 3 se muestran las cantidades de especies colectadas en cada embalse, en cada sitio, y en cada campaña estudiada.

Tabla 3 Muestras colectadas en las 3 campañas (B: bagre; P: pejerrey)

Alto Caudal 2010										
Sitio	La Paloma		Recoleta		Cogotí		Corrales		Rapel	
Antes	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B
1	4	3	1	0	5	3	3	0	2	2
2	0	3	3	4	1	2	1	4	2	1
3	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
Total	4	6	4	4	6	5	4	5	4	4
Después	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B
4	1	2	0	0	4	0	2	0	0	0
5	5	2	5	0	0	5	2	1	0	0
6	0	0	0	0	3	2	0	3	0	0
Total	6	4	5	0	7	7	4	4	0	0

Bajo Caudal 2011										
Sitio	La Paloma		Recoleta		Cogotí		Corrales		Rapel	
Antes	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B
1	0	3	0	0	2	0	0	0	6	0
2	2	3	2	5	4	2	0	0	4	6
3	4	0	4	0	3	4	0	0	2	5
Total	6	6	6	5	9	6	0	0	12	11
Después	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B
4	3	0	0	0	5	5	1	5	0	4
5	0	0	4	0	6	5	4	0	0	5
6	4	0	0	0	0	0	2	0	0	6
Total	7	0	4	0	11	10	7	5	0	15

Alto Caudal 2011										
Sitio	La Paloma		Recoleta		Cogotí		Corrales		Rapel	
Antes	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B
1	6	6	0	6	6	4	6	6	0	0
2	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	6	6	5	6	6	4	6	6	0	0
Después	P	B	P	B	P	B	P	B	P	B
4	0	0	5	6	0	0	3	3	0	3
5	1	7	4	0	0	0	3	4	0	3

6	5	6	-	-	1	6	0	0	0	0
Total	6	13	9	6	1	6	6	7	0	6

Por esto, debido a la escases de especies colectadas, como se indica en las tablas, se decidió considerar y realizar el análisis solo con el total de cada especie antes y despues del embalse.

2.6. Caracterización Físico-Química *in-situ*

Para la caracterización del hábitat de las especies recolectadas se consideró ciertos parámetros los cuales son relevantes en la disponibilidad de elementos contaminantes contenido en los sedimentos y en la columna de agua del afluente y efluente. Los parámetros considerados y medidos *in situ* fueron pH y potencial redox (Eh).

A cada una de las muestras de sedimentos y agua de los cinco embalses en estudio se les determinó los parámetros con la metodología adecuada según se indica en la Tabla 4

Tabla 4 Metodología y equipamiento utilizado para la caracterización físico-química de los sedimentos.

Parámetro	Metodología	Equipos
pH	Electrodo combinado de vidrio-calomelano.	Kit multiparamétrico portátil HANNA, modelo Multi340i
Potencial Redox (Eh)	Sonda Redox.	Kit multiparamétrico portátil HANNA, modelo Multi340i

2.7. Diseño Experimental

Antes de realizar el pre-tratamiento de las muestras obtenidas, se procedió a realizar un diseño experimental, con la finalidad de optimizar las condiciones de digestión ácida asistida por microondas de las muestras utilizando un número mínimo de experimentos. El diseño fue desarrollado utilizando el programa Statgraphics Centurion XV. Éste entregará las variables experimentales más adecuadas para el método de digestión ácida asistida por microondas. Ésta es una digestión más efectiva y rápida, teniendo en cuenta el número de muestras en este estudio. La metodología que se optimizó, está basada en el método EPA 3015-A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extract (EPA, 2001).

Se procedió a digerir un material de referencia DOLT-4 Dogfish Liver Certified Reference Material for Trace Metals, (hígado de Molega (*Squalus acanthias*) por microondas. Ésta se realizó de acuerdo al diseño experimental fraccionado de nivel mixto ($3 \cdot 2^{x-2}$) con 3 centros, dando un total de 17 experimentos. Fueron considerados 3 factores para el diseño:

- Tiempo de mantenimiento (minutos),
- % potencia del equipo al que trabaja durante la digestión
- Temperatura de la digestión (°C).

La matriz arrojada para el diseño, se muestra en la Tabla 5

Tabla 5 Variables de optimización de digestión de muestras biológicas decodificadas

T° Mantenimiento (°C)	Potencia %	Tiempo Mantenimiento (min)
180°	55%	13'
210°	55%	13'
180°	75%	13'
210°	75%	13'
180°	55%	17'
210°	55%	17'
180°	75%	17'
210°	75%	17'
160°	65%	15'
220°	65%	15'
200°	45%	15'
200°	85%	15'
200°	65%	10'
200°	65%	20'
200°	65%	15'
200°	65%	15'
200°	65%	15'

Después de realizada la digestión y obtenidas las muestras en solución se procedieron a medir 4 respuestas que corresponden a 4 metales de éste estudio y que se encuentran en el material certificado de referencia: cobre (Cu), cadmio (Cd), hierro (Fe) y cinc (Zn).

2.8. Tratamiento de la Muestra

2.8.1. Preparación del material

Los envases de plástico y material de vidrio a usar fueron previamente sometidos a un tratamiento de limpieza para descartar una posible contaminación previa. Este pre-tratamiento se realizó de la siguiente manera:

- Se lavó el material con agua potable y detergente Extran® Merck.
- Se enjuagó con agua destilada.
- Se colocó en solución de HNO₃ P.A. Merck al 10% p/v y se dejó por 48 horas.
- Se enjuagó 10 veces con agua destilada y 10 veces con agua desionizada grado milli-Q.
- Finalmente se dejó secar y se almacenó hasta su uso.

2.8.2. Disección de las especies

Las especies almacenadas en el congelador a -18 °C, donde se mantenían desde el muestreo en terreno. Fueron disectadas para obtener 3 partes morfológicas de cada especie: branquia, hígado y músculo. Estas fueron separadas y colocadas en vasos precipitados de 10 mL. El material utilizado: pinzas, tijeras, bisturí fue previamente esterilizado a su uso.

2.8.3. Secado de la Muestra

Los órganos obtenidos por separado son secados en estufa de temperatura programada a 40°C hasta masa constante por 48h, en vasos de precipitado de 10 mL (EPA, 2001) (Lozada Zarate, E. , 2008)

2.8.4. Digestión ácida asistida por microondas

Para la determinación de metales trazas en muestras biológicas se requiere hacer una digestión de la muestra con el objetivo de colocar la muestra en solución y ser fácilmente analizados por espectroscopia de absorción atómica.

2.8.4.1. Materiales y reactivos

- Tubos recubiertos de teflón PFA 55 mL
- Manga protectora de Kevlar
- Envases plásticos de polietileno 120 mL
- Matraces afoto 100 mL
- Ácido Nítrico Suprapur® Merck
- Agua desionizada MilliQ 18,2 uS cm⁻¹, pH 5,5

2.8.5. Procedimiento

Para realizar las digestiones se utilizó un equipo microondas MarsXpress 5, equipado con tubos recubiertos de teflón PFA de 55 mL, mangas protectoras de kevlar y sensor de temperatura Xpress. Esta digestión permite un mayor control sobre la temperatura de la muestra y la velocidad de calentamiento que el de las placas calefactoras. De esta forma facilita la digestión en recipientes cerrados asegurando que los análisis trazas sean

exactos y precisos. La pérdida del analito es escasa siendo más fácil eliminar interferencias.

Cada tubo contiene aproximadamente 0,2 g de muestra 'solida y seca con 10 mL del HNO₃ concentrado Suprapur® Merck 65%. Cada muestra se introduce junto con los 10 mL de HNO₃, en los tubos de teflón cerrados herméticamente al microondas y se somete a un calentamiento y potencia elevada según las condiciones del diseño experimental apropiada. Las muestras digeridas fueron diluidas 10 veces en matraces de aforo de 100 mL con agua desionizada grado Milli.-Q y guardadas en envases plásticos de polietileno y almacenadas a 4°C hasta el momento de sus análisis.

2.9. Muestra control

Considerando que algunos metales pesados y elementos trazas metálicos son parte de la composición fisiológica de las especies, fue necesario analizar una especie semejante de otra procedencia. Con el objeto de estudiar los efectos de matriz, se analizaron 3 individuos de la especie pejerrey adquirido en el comercio, a los que se les realizó el mismo tratamiento de las muestras biológicas en estudio. Esto se realizó con dos objetivos:

- Utilizar las muestras como blanco.
- Muestra fortificada para estudios de recuperación con algunos metales no presentes en el material de referencia DOLT-4.

2.10. Preparación de Estándares

Para la determinación de cada metal se requiere de la elaboración de estándares los cuales serán utilizados para construir las curvas de calibración respectivas. Las concentraciones de cada uno de ellos dependerán de los rangos especificados por el equipo y del tipo de muestra a medir indicado en la Tabla 6.

2.10.1. Reactivos

- Solución Titrisol® Merck, con una concentración de 1000^{-1} Merck disolución patrón de cada metal trazable a la NIST®.
- Agua desionizada MilliQ $18,2 \text{ uS cm}^{-1}$, pH 5,5
- Solución HNO_3 al 2% Suprapur® Merck

2.10.2. Preparación Solución HNO_3 al 2% Suprapur® Merck

Esta solución se preparó de la siguiente manera:

- Se midió una alícuota de 30 mL de Ácido Nítrico Suprapur® Merck con una probeta previamente lavada.
- Se trasvasió a un matraz de aforo de 1000 mL y se aforó con agua desionizada grado miliQ.

2.10.3. Procedimiento preparación de estándares

Se utiliza una alícuota de estándar stock Titrisol® Merck 1000 mg/L calidad Nist tomada con micropipeta de 10-100 μL o 100-1000 μL , según sea necesario, en donde se hacen las diluciones respectivas según la curva de calibración. Los estándares fueron preparados en HNO_3 (2%) Suprapur® Merck, con en un matraz de aforo 100 mL. Para

cada metal se realizó una curva de calibración con variadas concentraciones tomando distintos volúmenes de estándar. El rango de las curvas de calibración realizadas para cada metal y cada modelo de estudio se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Rango de concentraciones de Estándares para Curva de calibración de modelos de estudio

Concentraciones [mgL ⁻¹ *(ugL ⁻¹)]									
Ni	Cd	Cr	Mn	Zn	Al	Fe	Pb	Cu	Mo
	0 - 0,6		0 - 5		0 - 3		0 - 2,0	0,5 - 7,0*	0 - 20*

2.11. Análisis Químico

Los metales pesados motivo de estudio en peces fueron aluminio, cadmio, cromo, hierro, manganeso, níquel, plomo y cinc que fueron determinados por espectroscopia de absorción atómica con atomización de llama (FAAS, Equipo AA-6800, Shimadzu). Molibdeno y cobre, debido a sus bajas concentraciones fueron determinados por espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (GFAAS, GFA-EX7, Shimadzu) con auto-sampler (ASC-6100, Shimadzu) para 60 muestras.

2.11.1. Espectrofotometría de Absorción Atómica con atomización por llama

Para la atomización en llama se utilizó un flujo de gas aire: acetileno para la mayoría de los metales, excepto aluminio y molibdeno, para el cual se usa un flujo de gas óxido nitroso: acetileno. Las condiciones de medición de los metales dependen de las características propias de cada uno de ellos. Para su medición se utiliza una lámpara de cátodo hueco tipo BGC-SR propia de cada metal. Este equipo puede trabajar con un total de 20 lámparas individuales simultáneamente, Las condiciones de medición de cada metal se encuentran descritas en la Tabla 7.

Tabla 7 Condiciones experimentales para medir metales en atomización por llama

Parámetro	Cd	Cr	Pb	Fe	Mn	Ni	Zn	Al
Longitud onda (nm)	283,3	228,8	213,9	357,9	248,3	279,5	232,0	309,3
Tipo de llama	Aire/Acetileno						N ₂ O/Acetileno	
Flujo de Gas (L/min)	1,8	2,8	2,0	2,2	2,0	2,2	2,0	7,0
Tipo de Lámpara	BGC-SR (Inversión)							

2.11.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica con atomización Electrotérmica

Los metales medidos bajo ésta técnica fueron Cu y Mo, debido a su baja concentración en las muestras y la mayor sensibilidad en concentración (μgL^{-1}) que presenta ésta técnica.

Las condiciones experimentales de trabajo para las medidas realizadas con atomización electrotérmica se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8 Condiciones experimentales para atomización Electrotérmica

Parámetro	Mo	Cu
Longitud onda (nm)	313,3	324,7
Tipo de Lámpara	BGC-SR (Inversión)	
Volumen de inyección (μL)	20	

Además de las condiciones experimentales mencionadas anteriormente, se utilizó un programa de calentamiento de horno de grafito para ambos metales medidos por ésta técnicas. Este programa viene especificado para cada metal en el software utilizado (wizAArd). (Anexo 3)

2.12. Análisis Estadístico

Se realizó un tratamiento estadístico de los datos mediante el programa R (versión 2.15.2; The R Foundation for Statistical Computing) para la determinación de anova de 1 vía con prueba de permutación y análisis de componentes principales (ACP).

2.12.1. ANOVA anidado de una vía con prueba de permutaciones

Con el objeto de estudiar las diferencias espaciales del contenido metálico en peces y estudiar las diferencias en el contenido metálico de las especies estudiadas y tejidos seleccionados tanto en afluentes y efluentes de los embalses propuestos, se aplicó un análisis de varianza a los resultados obtenidos. Este análisis será un Anova anidado que consiste en un diseño factorial incompleto, porque no todos los niveles de un factor de clasificación se combinan con todos los niveles del otro factor. A estos diseños se les denomina anidados o jerárquicos ya que los niveles de un factor están anidados en los niveles del otro factor. (Morales Vallejos, 2009). Este método se utilizará de acuerdo al número de especies en cada campaña que es limitado y a los resultados obtenidos.

2.12.2. Análisis de componentes principales (ACP)

El análisis de componentes principales permite reducir las M variables consideradas (los 7 metales detectados) de un conjunto de N observaciones, a un inferior de nuevas variables, las cuales soportan la mayor parte de la varianza. A estas nuevas variables se les denomina componentes principales y de ellas se extrae la mayor parte de la información contenida en las N observaciones. (Polo, C., 2000).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Diseño experimental

Para llevar a cabo la optimización de variables del método, se utilizó una muestra de hígado de pez certificada (DOLT-4). Los factores estudiados fueron tiempo de mantenimiento, potencia y temperatura máxima a la que se realiza la digestión. Se obtuvo las respuestas de 4 metales estudiados: cobre, cadmio, hierro y cinc. Las respuestas están señaladas en la Tabla 9.

Tabla 9 Respuestas obtenidas para el análisis de muestras digeridas

Nº	Cu (mg·L ⁻¹)	Fe (mg·L ⁻¹)	Cd (mg·L ⁻¹)	Zn (mg·L ⁻¹)
1	31,454	2078,5	25,830	143,90
2	26,916	2297,0	23,330	132,09
3	33,662	2481,5	20,580	121,13
4	33,634	1690,4	21,990	124,61
5	17,596	1814,8	24,110	124,76
6	4,926	1860,9	21,350	110,96
7	0,628	1977,9	20,830	110,49
8	31,232	1631,2	22,380	125,39
9	25,359	1656,4	23,280	114,15
10	21,708	1624,7	22,471	114,65
11	26,717	1709,3	22,220	118,11
12	32,718	1565,7	19,920	114,23
13	30,755	1644,9	22,900	123,48
14	37,873	1692,0	30,320	108,91
15	45,220	1609,5	25,756	117,22
16	46,165	1681,5	28,237	117,03
17	47,272	1682,6	27,945	123,20

Al analizar las respuestas obtenidas y señaladas en la Tabla 9, se obtuvo los siguientes resultados.

a) **Cobre**

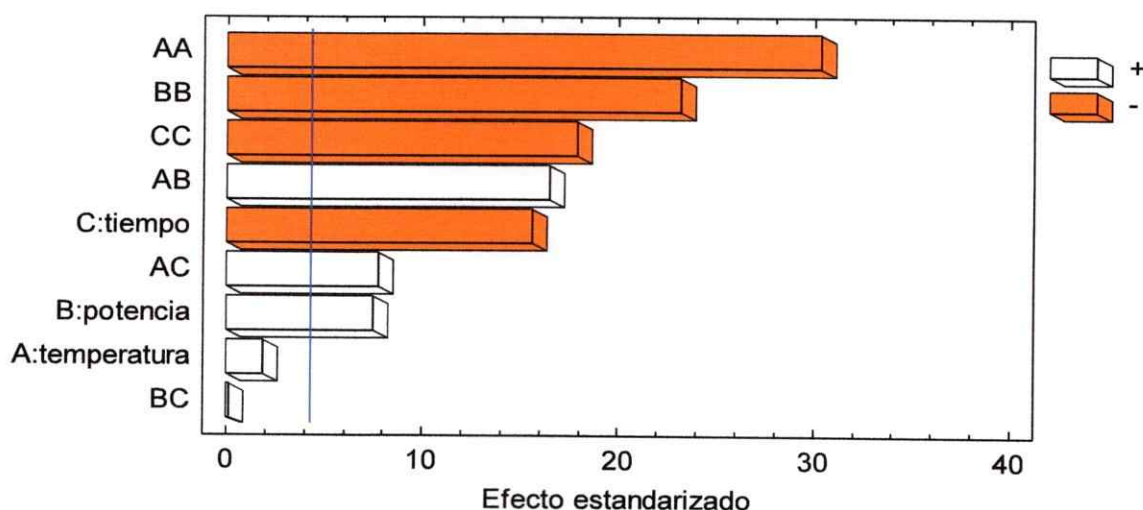


Figura 15 Carta de Pareto para Cu

En la Figura 15 se presentan los efectos estandarizados para evaluar la significancia estadística de los factores y la interacción entre ellos sobre las recuperaciones de cobre. Se observa que solamente el tiempo de mantenimiento y la potencia aplicada de la digestión tuvo efecto estadístico significativo ($P < 0,05$). El tiempo tiende a minimizar la respuesta, por lo que se recuperará menos cobre al aumentar el tiempo de duración de la digestión. Por el contrario, la potencia aplicada para realizar la digestión aporta maximizando la respuesta de la recuperación de cobre, pero su interacción sinérgico no tiene efecto significativo.

b) Hierro

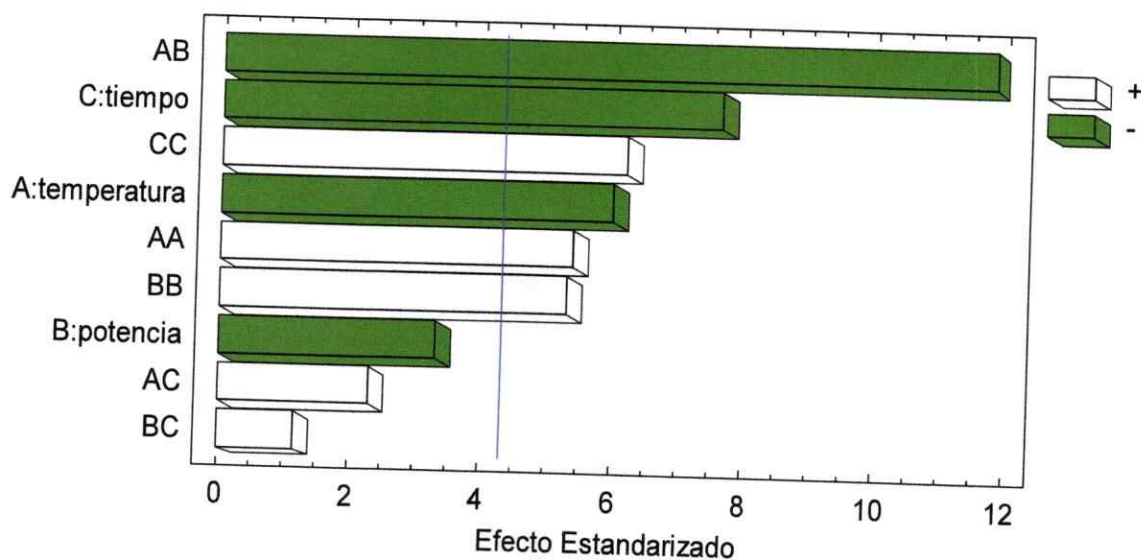


Figura 16 Carta de Pareto para Fe

En la Figura 16 se presentan los efectos estandarizados para evaluar la significancia estadística de los factores y la interacción entre ellos sobre las recuperaciones de hierro. Se observa que tanto el tiempo como la temperatura tiene efecto estadístico significativo ($P < 0,05$) en la recuperación de hierro desde el material de referencia, pero minimizando su respuesta a medida que aumentan. La interacción entre el tiempo y la potencia a la que se efectúa la digestión ácida tiene un efecto estadístico significativo, pero igualmente minimiza la respuesta.

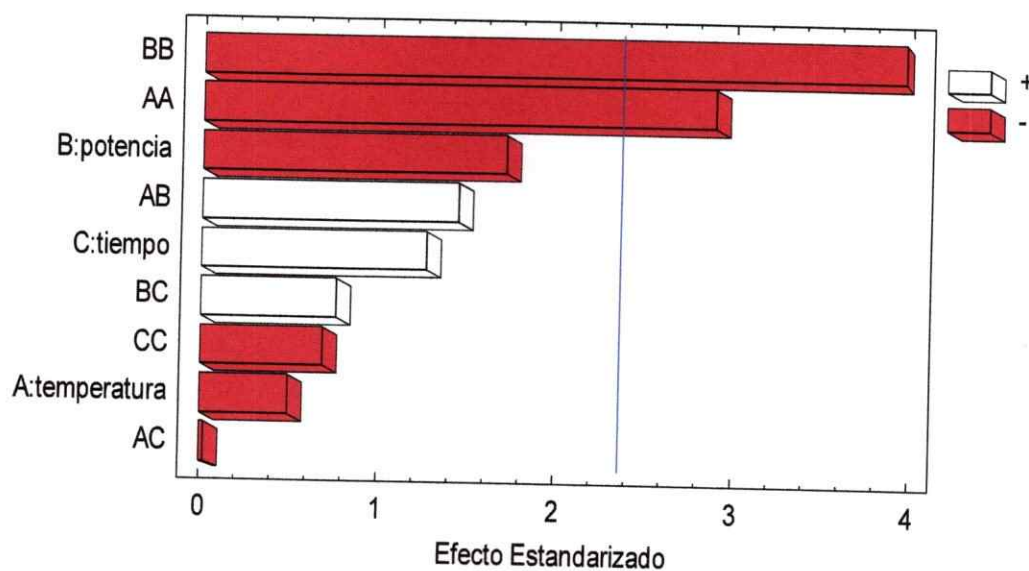
c) **Cadmio**

Figura 17 Carta de Pareto para Cd

En la Figura 17 se presentan los efectos estandarizados para evaluar la significancia estadística de los factores y la interacción entre ellos sobre las recuperaciones de cadmio. Se observa que la temperatura de mantenimiento de la digestión y la potencia de trabajo tuvieron efecto estadístico significativo ($P < 0,05$). Además este efecto de la temperatura y la potencia tienden a minimizar la respuesta, es decir las recuperaciones de cadmio disminuyen a medida que aumentan la temperatura y la potencia.

d) Cinc

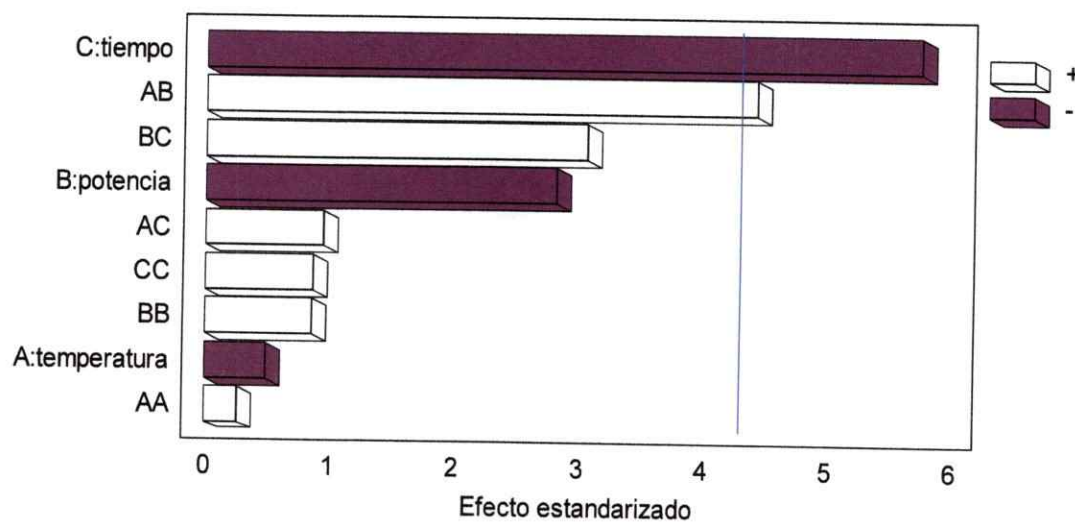


Figura 18 Carta de Pareto para Zn

En la Figura 18 se presentan los efectos estandarizados para evaluar la significancia estadística de los factores y la interacción entre ellos sobre las recuperaciones de cinc. Se observa que solamente el tiempo de la digestión ácida tuvo efecto estadístico significativo ($P < 0,05$). Además este efecto tiende a minimizar la respuesta, es decir la recuperación de cinc, a medida que aumenta el tiempo y no viéndose afectado por las otras variables.

3.1.1. Optimización de factores

Basado en el hecho de que hay diferencias en las variables estudiadas para optimizar el proceso de digestión de los metales desde la matriz por metal analizado, se realizó un análisis para obtener una respuesta estandarizada para encontrar las mejores condiciones para realizar la digestión y así maximizar la extracción de los metales pesados y elementos traza metálicos desde la matriz biológica estudiada para cada metal de una sola vez. Para esto se realizó un análisis de respuesta múltiple, buscando la deseabilidad máxima para los factores estudiados.

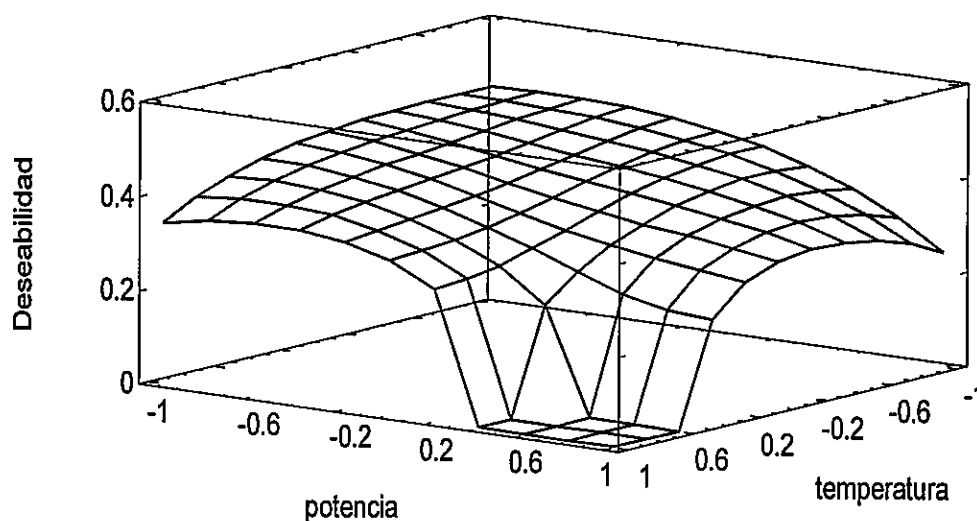


Figura 19 Superficie de respuesta múltiple para digestión asistida por microondas para variables temperatura y potencia a tiempo fijo (15 minutos)

En la Figura 19 se presenta la superficie de respuesta la temperatura, potencia y deseabilidad al tiempo de 15 minutos y se observa que la deseabilidad máxima de los % de recuperación de los metales estudiados son óptimos en valores cercanos al 0 (65%),

como número codificado, para la potencia (que corresponde a un 65% de potencia empleada para la digestión) como un valor cercano a -1, como número codificado, para la temperatura (que corresponde a 180 °C de temperatura empleada para el proceso de digestión). Los valores de respuesta óptimos para la digestión ácida asistida por microondas de cobre, hierro, cadmio y cinc se muestran en la Tabla 10

Tabla 10 Factores optimizados de digestión asistida por microondas

Factor	Óptimo codificado	Óptimo valor natural
Temperatura	-0,378343	196°C
Potencia	-0,703391	57%
Tiempo	-1,68179	10 min

Es por esto y considerando que las variables óptimas son cercanas a las variables que utiliza el Método EPA 3015-A, se utilizó como variables para la digestión de las muestras biológicas extraídas desde el Pejerrey y el Bagre en las tres campañas estudiadas, las que se indican en la Tabla 11.

Tabla 11 Programa para digestión de muestras biológicas de acuerdo a método EPA 3015A

Etapa	Potencia	%	Tiempo (min)	° C	Mantenimiento (min)	Enfriamiento (min)
1	1600 W	65	15:00	200	15:00	15:00

3.2. Validación del método analítico

Para la validación del método analítico, se determinaron los siguientes parámetros:

- Intervalo lineal, por medio de la correlación que presentan los puntos de la curva de calibración.
- Sensibilidad, mediante la pendiente de las curvas.
- Precisión, a través de la desviación estándar de análisis realizados en diferentes días.
- Exactitud, mediante análisis de muestra de referencia certificada (DOLT-4; muestras fortificadas).
- Límites de Detección (LD) y Cuantificación (LC).

a) Intervalo lineal

Se realizó una curva de calibración para cada metal a determinar. Las ecuaciones correspondientes a cada curva se indican en la Tabla 12

Tabla 12 Ecuación de la recta para metales pesados y elementos traza metálicos

Metal	Pendiente	Intercepto	R ²	Metal	Pendiente	Intercepto	R ²
Al	0,0055	0,0017	0,9998	Ni	0,0546	0,0029	0,9971
Cd	0,2537	0,0020	0,9998	Pb	0,0116	0,0015	0,9994
Cr	0,0334	0,0003	0,9990	Zn	0,3481	0,0032	0,9996
Fe	0,0224	0,0015	0,9984	Cu	0,0384	0,0016	0,9999
Mn	0,0323	0,0015	1,0000	Mo	0,0087	0,0042	0,9990

En esta tabla se observa que los valores de R² son cercanos a la unidad, lo que indica que el rango para el método es lineal, considerando que se trabajó con diferentes curvas de calibración, debido a que los análisis se realizaron en diferentes temporadas (3 campañas). Otras curvas utilizadas en Anexo 5.

b) Sensibilidad

La pendiente es un parámetro indicativo de la sensibilidad, el cual a mayor pendiente, mayor sensibilidad. En la tabla anterior se observa parámetros de las curvas de calibración utilizadas en las medidas realizadas y cadmio y cinc presentan la mayor sensibilidad del equipo, mientras que aluminio y molibdeno las menor pendiente, pero no afectando la linealidad del intervalo de medidas.

c) Precisión

Una vez realizada la curva de calibración, se procede a analizar una muestra de concentración conocida en 2 días diferentes, y evaluar el coeficiente de variación de las medidas, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 13

Tabla 13 Precisión para metales medidos con atomización por llama

Elemento	día 1 (n=3) (mg·g ⁻¹)	día 2 (n=3) (mg·g ⁻¹)	Promedio (mg·g ⁻¹)	SD	CV (%)
Al	0,105	0,095	0,100	0,007	6,802
Cd	0,430	0,414	0,422	0,012	2,749
Cr	1,961	1,986	1,974	0,017	0,867
Fe	1,990	2,029	2,009	0,027	1,355
Mn	3,058	3,057	3,057	0,001	0,021
Ni	0,096	0,092	0,094	0,003	3,089
Pb	2,005	2,014	2,009	0,006	0,299
Zn	1,944	2,002	1,973	0,041	2,079

Tabla 14 Precisión para metales medidos con atomización electrotrémica

Elemento	día 1 (n=3) (mg·g ⁻¹)	día 2 (n=3) (mg·g ⁻¹)	Promedio (mg·g ⁻¹)	SD	CV (%)
Cu	1,961	1,986	1,974	0,017	0,867
Mo	12,063	12,032	12,047	0,021	0,178

La precisión se considera aceptable cuando su coeficiente de variación experimental es menos al 5%, obteniéndose valores inferiores en los metales medidos por atomización por llama, a excepción de Al, que presenta un valor de 6,8%. Para la atomización electrotrémica se obtuvo porcentajes menores al 1%. Este valor está asociado a la reproducibilidad del método, por medir en distintos días, e indica que el método es preciso y reproducible en el tiempo.

d) Exactitud

Del material de referencia Dolt-4 (Dogfish Liver Certified Reference Material for Trace Metals) se tomó distintas cantidades de muestra y se les sometió al mismo tratamiento de Digestión que la matriz en estudio. Los metales presentes en el material de referencia, las concentraciones obtenidas y el porcentaje de Recuperación se muestra en la siguiente Tabla 15

Tabla 15 Exactitud para Metales medidos por llama presentes en el material de referencia (Dolt-4)

Metal	Concentración referencia (mgKg ⁻¹)	Concentración medida (mgKg ⁻¹)	% Recuperación	% Recuperación (Promedio)
Cd	24,3 ± 0,8	25,8	106	112 ± 6,0
		28,2	116	
		27,9	115	
Fe	1833 ± 75	1609,5	89	90 ± 2,0
		1681,5	92	
		1682,5	92	
Zn	116 ± 6,0	117,2	101	103 ± 3,0
		117,0	101	
		123,2	106	

Para los metales que no se encuentran en el material de referencia se prepararon 3 muestras de concentración conocida. Estas muestras fueron realizadas con la muestra control, a la que después de digerir con el mismo método de las muestras de peces, se fortificó con concentraciones conocidas de los metales a estudiar. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 16

Tabla 16 Exactitud para Metales que no se encuentran en el material de referencia (muestra control)

Metal	Concentración referencia (mgL ⁻¹)	Concentración medida (mgL ⁻¹)	% Recuperación	% Recuperación (Promedio)
Al	5,0	4,75	96	100 ± 5,0
	1,0	1,05	105	
	2,0	1,99	100	
Cr	0,4	0,37	91	98 ± 5,0
	0,6	0,61	102	
	1,5	1,50	100	
Mn	1,5	1,52	102	102 ± 0,3
	3,0	3,06	102	
	4,5	4,57	101	
Ni	0,1	0,11	112	108 ± 6,0
	0,4	0,44	110	
	0,6	0,61	101	
Pb	0,5	0,50	100	104 ± 6,0
	1,0	1,11	111	
	2,0	2,02	101	

De las tablas anteriores es posible observar que los porcentajes obtenidos oscilan en torno al 100 %, lo que se deduce que el método analítico posee una buena exactitud.

Molibdeno, metal que no se encuentra presente en el material de referencia DOLT-4, se preparó 3 muestras de concentraciones conocidas. Cobre aunque se encuentra en el material de referencia, se preparó 3 soluciones de concentración conocida. La exactitud para éstos metales determinados por atomización electrotrémica se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17 Exactitud para Mo y Cu

Metal	Concentración referencia (μgL^{-1})	Concentración medida (μgL^{-1})	% Recuperación	% Recuperación (Promedio)
Mo	1,0	1,002	100	101 ± 0,5
	5,0	5,053	101	
	12	12,032	100	
Cu	1,0	1,060	106	101 ± 4,0
	2,0	1,986	99	
	7,0	6,961	99	

De los datos mostrados en la Tabla 17 se puede apreciar que los porcentajes de recuperación para cobre y molibdeno, presentes en menor cantidad en las muestras, se encuentran dentro del rango esperado (80%-120%) por lo cual se considera que el método utilizado posee una buena exactitud.

e) Limite de Detección y Cuantificación

Para la determinación de ambos límites, se procedió a analizar un set de blancos de agua desionizada, los cuales fueron sometidos al mismo tratamiento y análisis de las muestras. Se obtuvo límites de detección y cuantificación para los metales en cada campaña. De estos metales 8 fueron analizados por atomización por llama y los resultados se observan en la Tabla 18

Tabla 18 Límites de detección y cuantificación para metales por atomización por llama

INVIERNO 2010	Al	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Prom. Blancos	0,0021	0,0027	0,0017	0,0150	0,0021	0,0023	0,0013	0,0202
Desvest (SD)	0,0002	0,0001	0,0002	0,0028	0,0002	0,0003	0,0001	0,0007
LD [mg/L]	0,4721	0,0164	0,0708	0,5092	0,3744	0,0561	0,0650	0,0757
LC [mg/L]	0,6644	0,0310	0,1093	0,9357	0,5737	0,0899	0,1260	0,0927

Como se mostró en las tablas anteriores, los valores de los límites de detección y cuantificación presentan concentraciones inferiores a 1 mgL^{-1} para todos los metales. Cobre y molibdeno fueron analizados por atomización electrotrémica, siendo los límites de detección y cuantificación los que se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19 Límites de detección y cuantificación para metales por atomización electrotrémica

Invierno 2010	Cu	Mo
Prom. Blancos	0,0107	0,0069
Desvest (SD)	0,0014	0,0005
LD [mg/L]	0,0006	0,0009
LC [mg/L]	0,0010	0,0012

Cabe destacar que los LD y LC obtenidos para Cu y Mo son menores, ya que la técnica de análisis por atomización electrotrémica permite determinar bajas concentraciones de analito.

3.3. Determinaciones analíticas *in situ*

El detalle de cada valor registrado por sitio está en el Anexo 6. Los parámetros fisicoquímicos que se determinaron fueron: pH y potencial de oxidación-reducción (Eh) en las campañas de Alto Caudal 2010 y Bajo Caudal 2011.

3.3.1. Aguas superficiales

Los resultados de las mediciones de pH y potencial redox en agua superficial para ambas campañas se observan en las siguientes figuras.

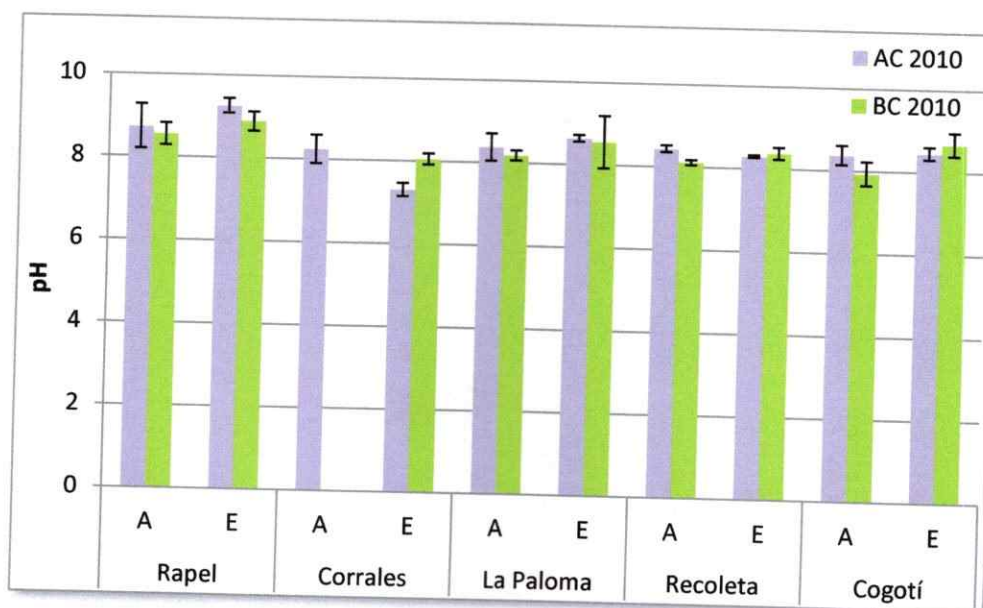


Figura 20 Valores de pH en agua superficial.

En la Figura 20 se observa que los pH del agua superficial son levemente alcalinos (valores entre 7,30 – 9,25). Las bajas desviaciones estándar indican una similitud entre los sitios y no se observó diferencias antes y después del embalse excepto Corrales (8,24 afluente - 7,30 efluente). No se observó mayor diferencia entre zona ni entre campañas.

El pH más ácido correspondió al afluente del embalse Cogotí y La Paloma (8,37) en la campaña de alto caudal 2010, mientras que el más alcalino correspondió al efluente del embalse Rapel (9,25).

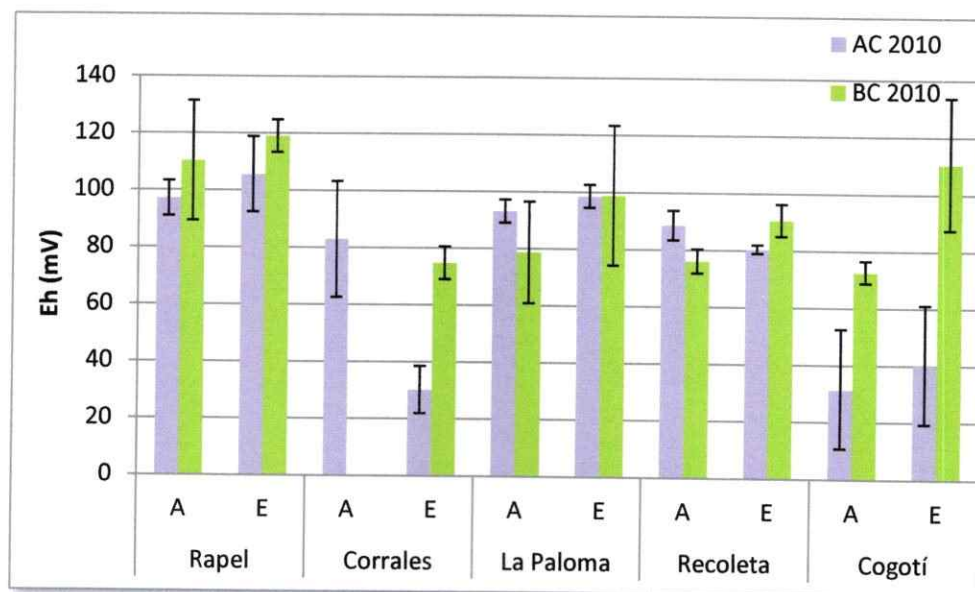


Figura 21 Valores de Eh en agua superficial.

Los valores de Eh registrados son relativamente diferentes entre un embalse y otro, aunque todas las aguas poseen un carácter oxidante ($Eh > 0,1$ mV). Los embalses Corrales y Recoleta, registran los valores de Eh más bajos durante las campaña de alto caudal y bajo caudal (entre 30 – 90 mV) lo que indica el carácter oxidante de las aguas. Además es importante destacar, la situación observada en el embalse Corrales, en donde durante la campaña de alto caudal se observa que el Eh disminuye notablemente en la zona ubicada después del embalse (efluente), lo que sugiere una tendencia al carácter reductor de las aguas probablemente por descargas orgánicas desde sitios aledaños.

Estos valores son importantes de considerar ya que el Eh junto al pH determinan la disponibilidad de los metales pesados y elementos traza metálicos para las especies en la columna de agua. Por ejemplo en el siguiente diagrama se muestra la dependencia de las especies de Cu con Eh y pH.

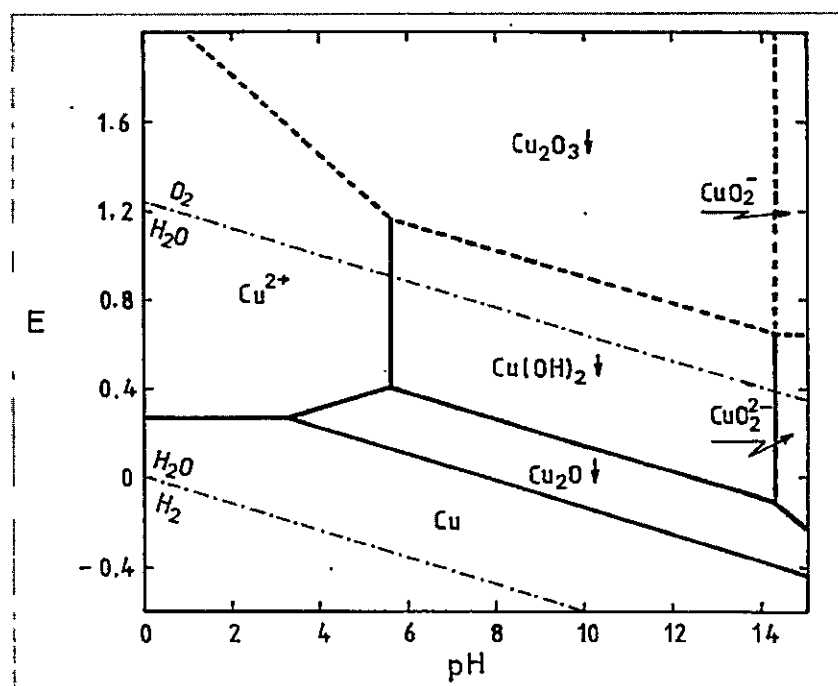


Figura 22 Dependencia de especies de Cu con pH y potencial redox.

De acuerdo a la Figura 22, considerando valores de pH entre 7 y 9 y valores de potencial redox entre 100 y 120 mV, se podrían indicar que en estas condiciones cobre está presente en forma de óxido. Será necesario considerar este análisis para otros metales ya que se puede inferir acerca de su biodisponibilidad.

3.3.2. Sedimento

Los resultados de las mediciones de pH y potencial redox en sedimento para ambas campañas se observan las siguientes figuras.

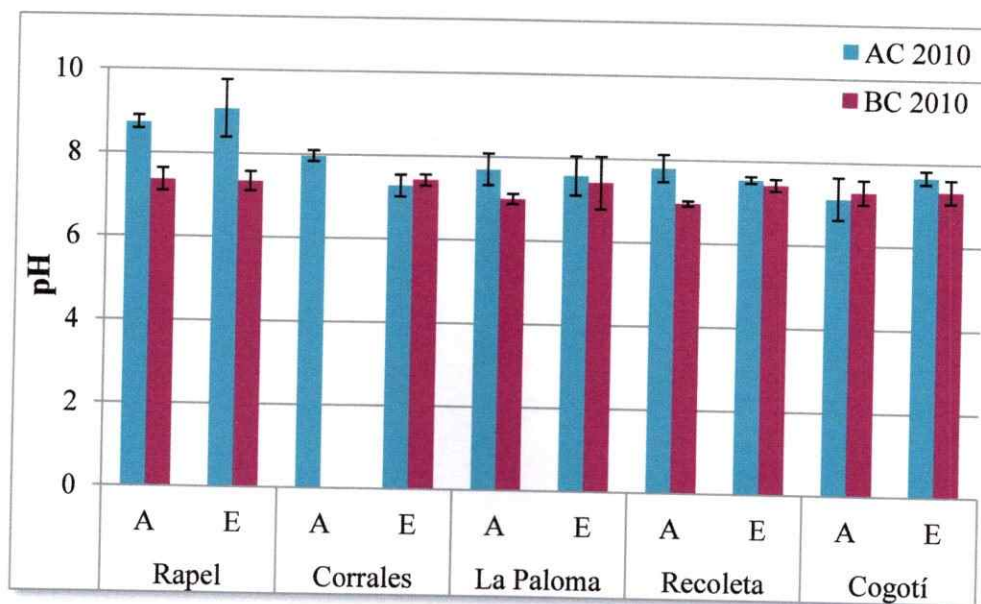


Figura 23 Valores de pH para sedimento

Los valores de pH en sedimentos son levemente alcalinos (valores entre 6,95 – 9,07) en todos los sitios de estudio, en el rango esperado para la mayoría de los sedimentos marinos y no marinos. El pH más bajo se encontró en el afluente de los embalses La Paloma (6,99) y Recoleta (6,95) en bajo caudal, mientras que el más alcalino fue el sedimento del afluente y el efluente del embalse Rapel (8,73 – 9,07) en alto caudal. No se observa mayor diferencia entre zonas ni entre campañas. Lo que concuerda con lo medido y señalado anteriormente para las aguas superficiales. Todos los valores se encuentran dentro del rango histórico de pH determinados para sedimentos en otras cuencas (4,30 – 8,55) (DGA Choapa, 2004) (DGA, Limarí, 2004) (DGA, Rapel, 2004).

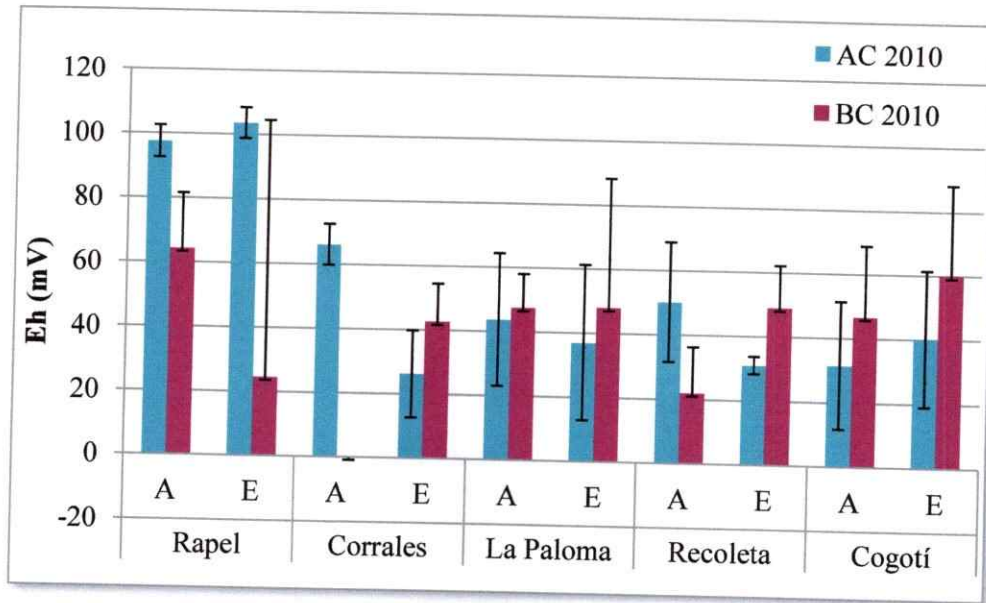


Figura 24 Valores de Eh para sedimento.

En todos los embalses existe un ambiente de carácter oxidante ya que mayormente se encontró potenciales positivos, existiendo grandes variaciones entre un embalse y otro, lo que indica una tendencia a tener carácter anóxico. El embalse Rapel presenta los mayores valores de potenciales durante la campaña de alto caudal (97,5 – 103,0 mV) y no muestra variaciones importantes entre zonas. Mientras que durante la campaña de bajo caudal (24,5 mV), se observa una clara disminución del potencial en el efluente. En el embalse Recoleta durante la campaña de alto caudal, no se observan variaciones importantes entre zonas. Mientras que durante la campaña de bajo caudal, se observa un aumento del potencial en el efluente.

El embalse Corrales en alto caudal, su potencial redox es mayor en el afluente. Para bajo caudal, no se puede hacer una comparación debido a la ausencia de muestras en el

afluente. Los embalses Cogotí y Corrales, no presentan variaciones importantes entre zonas ni entre campaña.

3.4. Análisis muestra control

Del análisis de una muestra de pejerrey comercial, se detectó cinc distribuido homogéneamente en los tres tejidos, branquias, hígado y músculo, mientras que hierro y cobre se detectaron tanto en branquias como en hígado. Las concentraciones de estos metales se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20 Metales presentes en muestra control

Muestra Control			
Elemento	Branquia (mg·g ⁻¹)	Hígado (mg·g ⁻¹)	Músculo (mg·g ⁻¹)
Fe	0,410 ± 0,0024	2,002 ± 0,027	<LD
Mn	<LD	<LD	<LD
Zn	0,112 ± 0,019	0,023 ± 0,035	0,0179 ± 0,004
Cu	0,0072 ± 0,0008	0,007 ± 0,0002	<LD
Al	<LD	<LD	<LD
Cd	<LD	<LD	<LD
Cr	<LD	<LD	<LD
Ni	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD
Mo	<LD	<LD	<LD

Estos resultados se podrían considerar como una referencia frente a especies provenientes de los embalses, ya que aunque no se conoce su hábitat se podría inferir una baja intervención antrópica debido a su procedencia comercial para consumo humano. Cabe destacar que el valor más alto se encontró para hierro en hígado.

3.5. Determinación metales pesados

De los 10 metales seleccionados para este estudio, cromo, cadmio y níquel no fueron detectados o sus concentraciones estuvieron bajo el límite de detección, por lo que en los gráficos correspondientes a las siguientes figuras se analizaran solamente 7: Al, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Zn. (tablas correspondientes en Anexo 2).

En las siguientes figuras, se muestra la distribución de metales pesados tanto en bagre como en pejerrey, por órganos estudiados, branquias, hígado, músculo, y en los cinco embalses, afluente y efluente, comparando el estado de las especies en las campañas de Alto Caudal 2010, Bajo Caudal 2011 y Alto Caudal 2011.

3.5.1. Embalse La Paloma

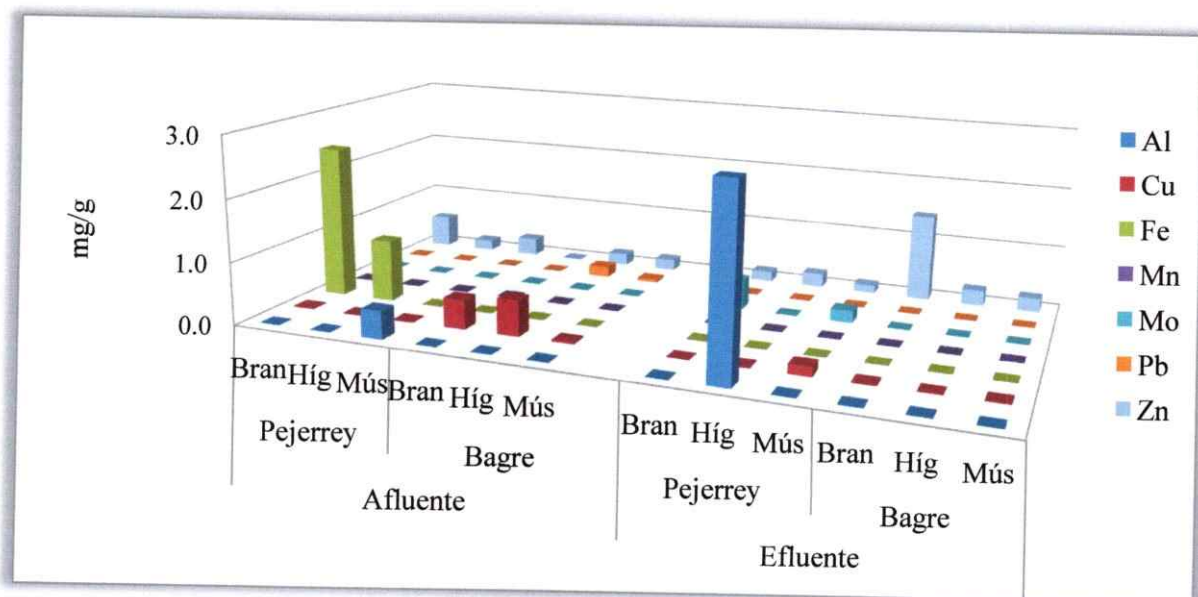


Figura 25 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2010

Como se observa en la Figura 25 en alto caudal 2010 se determinó aluminio, hierro, cobre, plomo y cinc. En pejerrey la concentración de aluminio en hígado en el efluente fue la más alta ($2,97 \text{ mgg}^{-1}$), mientras en músculo en el afluente en menor concentración ($0,452 \text{ mgg}^{-1}$). Hierro se encontró en hígado ($1,01 \text{ mgg}^{-1}$) y branquias ($2,47 \text{ mgg}^{-1}$) solo en el afluente. Cobre fue detectado en todas las partes morfológicas de ambas especies. En la especie pejerrey, la mayor concentración se encontró en branquia > músculo > hígado. En bagre, cobre en el afluente la concentración en hígado > branquia > músculo mientras que en el afluente branquia > hígado > músculo. Zn fue detectado en todas las partes morfológicas de ambas especies ($0,126 - 0,553 \text{ mgg}^{-1}$) siendo la mayor concentración encontrada en branquias > hígado > músculo para pejerrey en el afluente y bagre en el efluente.

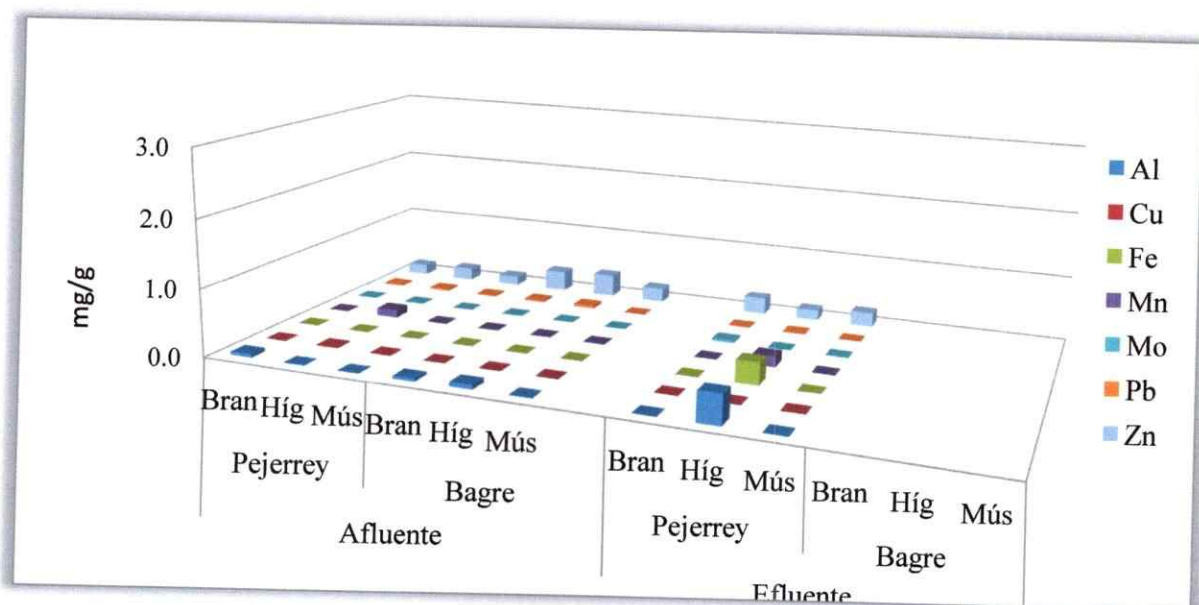


Figura 26 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo Caudal 2011

En bajo caudal 2011 (Figura 26) se observa que en pejerrey se detectó Al en hígado ($0,049 \text{ mgg}^{-1}$), mientras que hierro se determinó solamente en hígado ($0,33 \text{ mgg}^{-1}$) en el efluente del embalse. Cinc fue detectado en todos los órganos tanto en afluente y efluente ($0,137 - 0,257 \text{ mgg}^{-1}$). Plomo fue detectado en bajas concentraciones ($0,006 - 0,030 \text{ mgg}^{-1}$) en los 3 órganos estudiados presentándose mayor concentración en hígado > branquias > músculo. Cobre fue detectado solo en pejerrey tanto en afluente como efluente en el hígado, siendo mayor la concentración en el afluente ($0,0175 \text{ mgg}^{-1}$). Molibdeno fue detectado en todos los órganos estudiados en bajas concentraciones en afluente y efluente ($0,0001 - 0,0325 \text{ mgg}^{-1}$) siendo la concentración mayor en branquias > hígado > músculo.

En la campaña de bajo caudal bagre no fue colectado en el efluente del embalse. Aluminio se determinó en branquia ($0,041 \text{ mgg}^{-1}$) e hígado ($0,072 \text{ mgg}^{-1}$) en el afluente

del embalse. Zinc fue detectado en todos los órganos en el afluente y efluente ($0,221 - 0,343 \text{ mgg}^{-1}$) siendo mayor la concentración en bagre en el afluente que en pejerrey. Molibdeno fue detectado en los 3 órganos estudiados en bajas concentraciones ($0,0007 - 0,0016 \text{ mgg}^{-1}$) siendo la concentración mayor en branquias > hígado > músculo. Plomo fue detectado en bajas concentraciones ($0,0005 - 0,040 \text{ mgg}^{-1}$) en los 3 órganos estudiados presentándose mayor concentración en hígado > branquias > músculo. Cobre y hierro no fueron detectados en bagre.

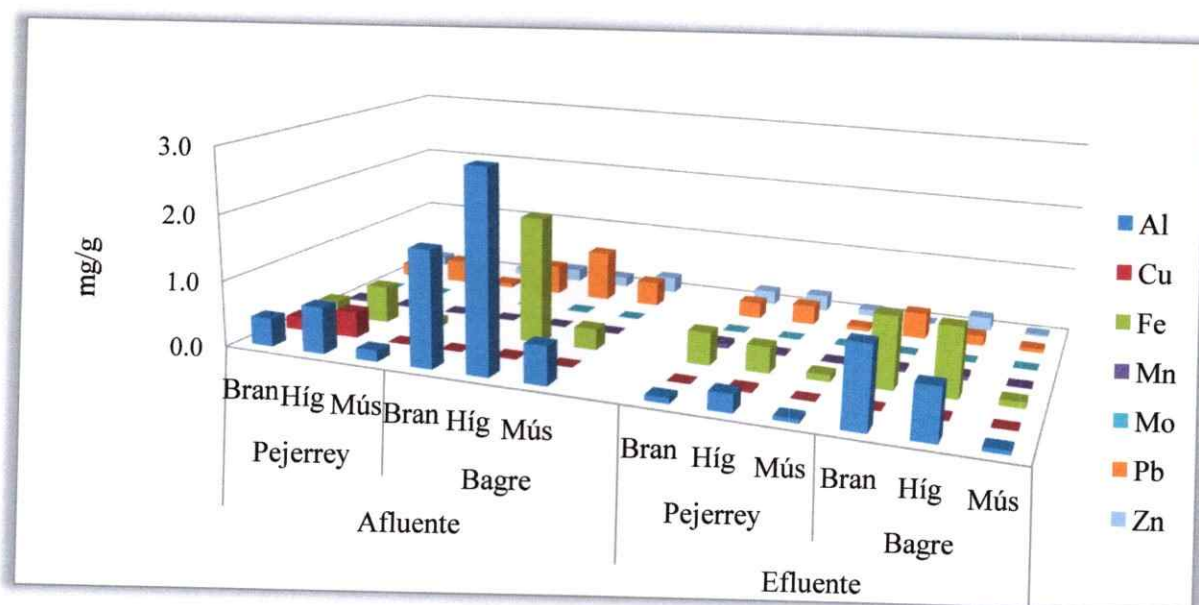


Figura 27 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2011

En la campaña de alto caudal 2011 (Figura 27) las concentraciones de los metales detectados fue mayor que los encontrados en las campañas anteriores. En pejerrey se determinó la concentración de Aluminio en los 3 órganos estudiados, presentando concentraciones más elevadas en el afluente del embalse ($0,06-0,043 \text{ mgg}^{-1}$), siendo en afluente y efluente la mayor concentración en hígado > branquias > músculo. Hierro en

el afluente del embalse tiene una concentración mayor en hígado > branquias > músculo ($0,12 - 0,56 \text{ mgg}^{-1}$) y en el efluente la concentración es mayor en branquias > hígado > músculo ($0,10 - 0,49 \text{ mgg}^{-1}$). Cobre tanto en afluente como efluente presenta mayor concentración en hígado > branquias > músculo ($0,001 - 0,39 \text{ mgg}^{-1}$). En molibdeno y manganeso se determinaron concentraciones bajas en los 3 órganos estudiados. En molibdeno la concentración fue mayor en hígado > branquias > músculo ($0,004 - 0,001 \text{ mgg}^{-1}$) en el afluente, mientras que manganeso de la misma manera se encontró en los tres órganos estudiados pero en mayor concentración en el efluente del embalse, siendo esta concentración mayor en branquias > hígado > músculo ($0,01 - 0,07 \text{ mgg}^{-1}$). Plomo se encuentra en altas concentraciones en los tres órganos siendo mayor en el afluente del embalse y en hígado > branquias > músculo ($0,07 - 0,36 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue detectado en todos los órganos tanto en afluente y efluente ($0,10 - 0,24 \text{ mgg}^{-1}$) siendo éstas concentraciones muy similares por sitio y órgano.

En bagre se determinó la concentración de aluminio en los tres órganos estudiados, presentando concentraciones más elevadas en el afluente del embalse ($0,06 - 3,43 \text{ mgg}^{-1}$), siendo tanto en afluente y efluente la mayor concentración en hígado > branquias > músculo. Hierro en el afluente del embalse tiene una concentración mayor en hígado > branquias > músculo ($0,32 - 1,92 \text{ mgg}^{-1}$) y en el efluente la concentración es mayor en branquias > hígado > músculo ($0,10 - 1,09 \text{ mgg}^{-1}$). Cobre tanto en afluente como efluente presenta mayor concentración en hígado > branquias > músculo ($0,01 - 0,02 \text{ mgg}^{-1}$). En molibdeno y manganeso se determinaron concentraciones bajas en los tres órganos estudiados. En molibdeno la concentración fue mayor en hígado > branquias > músculo ($0,004 - 0,001 \text{ mgg}^{-1}$) en el afluente, mientras que manganeso se encontró en

los tres órganos estudiados solo en el efluente del embalse, siendo esta concentración mayor en branquias > hígado > músculo ($0,01 - 0,06 \text{ mgg}^{-1}$). Plomo se encuentra en altas concentraciones en los tres órganos siendo mayor en el afluente del embalse y en hígado > branquias > músculo ($0,07 - 0,36 \text{ mgg}^{-1}$), mayor que el contenido en pejerrey. Cinc fue detectado en todos los órganos tanto en afluente y efluente ($0,03 - 0,21 \text{ mgg}^{-1}$) siendo éstas concentraciones muy similares por sitio y órgano.

3.5.2. Embalse Recoleta

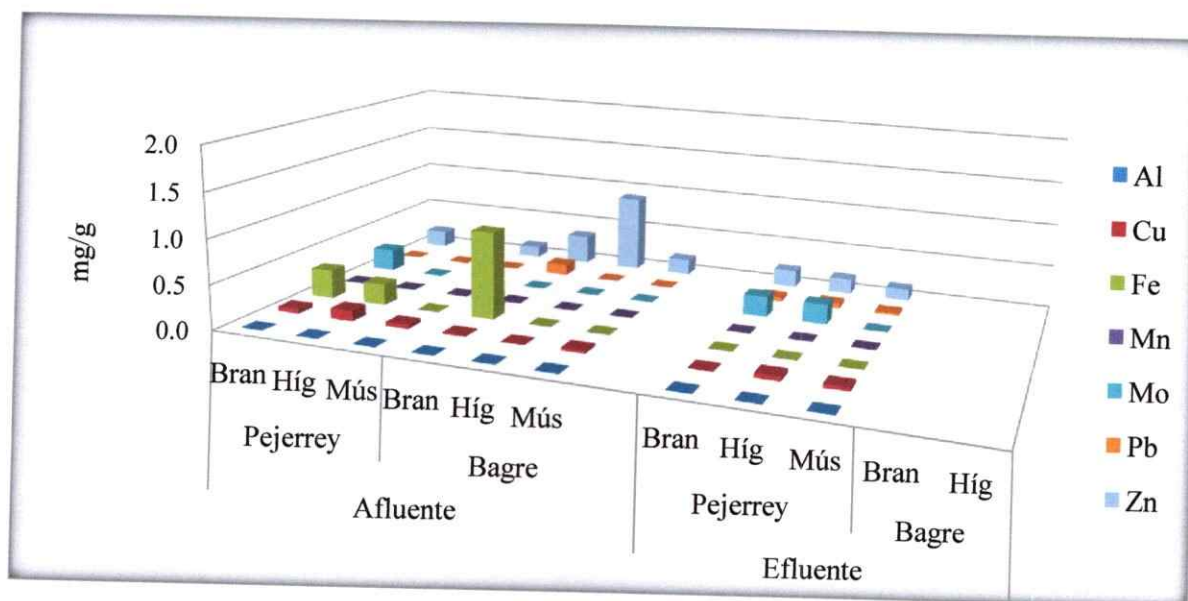


Figura 28 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2010

En alto caudal 2010 (Figura 28) bagre no fue encontrado en el efluente del embalse. Para pejerrey, hierro fue determinado solo en el afluente del embalse en branquias ($0,325 \text{ mgg}^{-1}$) y en hígado ($0,239 \text{ mgg}^{-1}$). Cobre se encuentra en todos los órganos tanto en el afluente como en efluente con mayor concentración en hígado > branquias > músculo ($0,007 - 0,119 \text{ mgg}^{-1}$). Cabe destacar la alta concentración de molibdeno en la

especie pejerrey en branquia ($0,254 \text{ mgg}^{-1}$) en afluente y en branquia ($0,234 \text{ mgg}^{-1}$) e hígado ($0,228 \text{ mgg}^{-1}$) en el efluente. Plomo se encuentra en los 3 órganos solo en el efluente, siendo mayor la concentración en hígado > branquias > músculo ($0,027 - 0,045 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en hígado > branquias > músculo ($0,027 - 0,045 \text{ mgg}^{-1}$ ($0,132 - 0,335 \text{ mgg}^{-1}$).

Para bagre, hierro y plomo solo fueron determinados en branquias en el afluente ($0,987 \text{ mgg}^{-1}$ y $0,126 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas para hígado > branquias > músculo ($0,185 - 0,890 \text{ mgg}^{-1}$), siendo junto a hierro las concentraciones más altas encontradas en este embalse en Alto Caudal 2010.

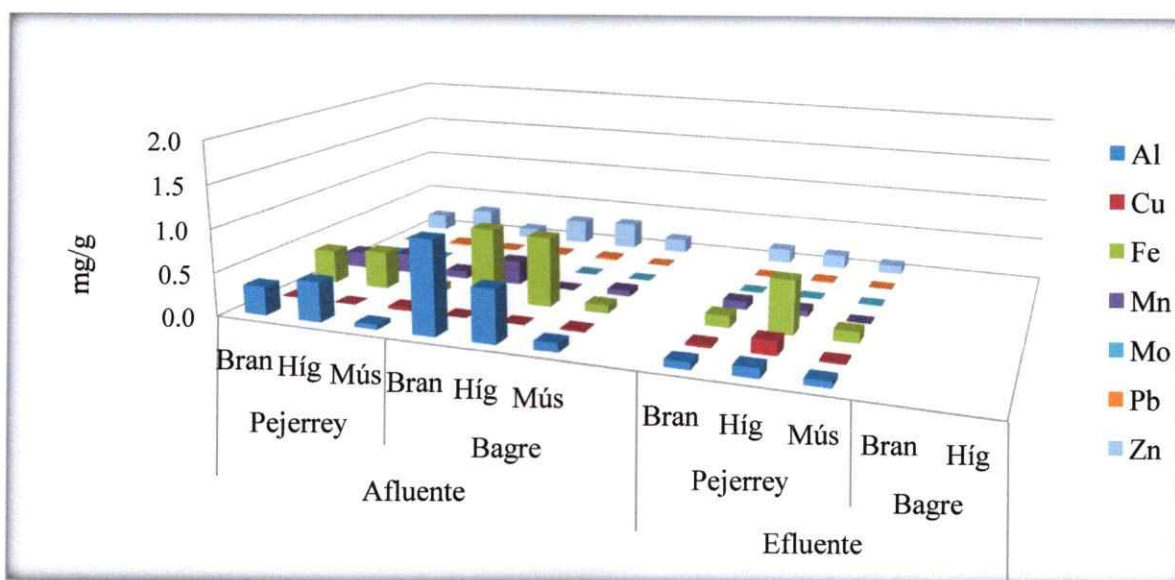


Figura 29 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo Caudal 2011

En este embalse en bajo caudal 2011 (Figura 29) la especie bagre nuevamente no se encontró en el efluente. Para pejerrey, aluminio fue encontrado en todos los órganos siendo la mayor concentración en hígado > branquias > músculo ($0,460 - 0,055 \text{ mgg}^{-1}$)

como efluente ($0,115 - 0,070 \text{ mgg}^{-1}$), Hierro se encontró en todos los órganos estudiados con mayor concentración en hígado > branquias > músculo ($0,084 - 0,436 \text{ mgg}^{-1}$) en el afluente del embalse. Cobre solo fue detectado en músculo de pejerrey en el afluente ($0,034 \text{ mgg}^{-1}$) mientras que en el efluente se determinó en los tres órganos estudiados, presentando mayor concentración en branquias > hígado > músculo, aunque en menor concentración que en afluente. Molibdeno y manganeso se encontraron mayores concentraciones en hígado > branquias > músculo ($0,0009 - 0,0063 \text{ mgg}^{-1}$; $0,086 - 0,228 \text{ mgg}^{-1}$ respectivamente) en el afluente del embalse. Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas para hígado > branquias > músculo ($0,117 - 0,315 \text{ mgg}^{-1}$), siendo mayor la concentración en el afluente del embalse.

Para bagre, aluminio presentó la mayor concentración en branquias > hígado > músculo ($0,102 - 1,075 \text{ mgg}^{-1}$). Hierro se encontró en todos los órganos estudiados con mayor concentración en branquias > hígado > músculo ($0,097 - 0,843 \text{ mgg}^{-1}$). Además la concentración de hierro fue mayor en la especie bagre.. Cobre solo fue detectado en músculo ($0,016 \text{ mgg}^{-1}$). Para plomo se encontró concentraciones en los tres órganos, siendo mayor la concentración en hígado > branquias > músculo ($0,006 - 0,026 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en hígado > branquias > músculo ($0,168 - 0,312 \text{ mgg}^{-1}$).

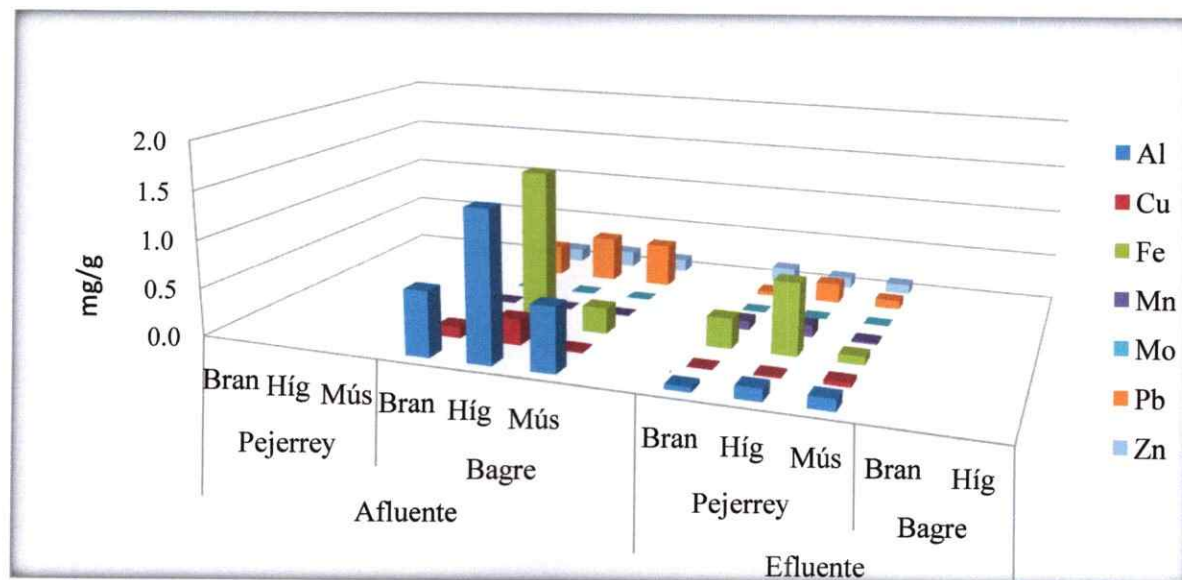


Figura 30 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2011

En alto caudal 2011 (Figura 30) no se encontró pejerrey en el afluente y bagre en el efluente. Para pejerrey, la mayor concentración de aluminio se encontró en hígado > músculo > branquias ($0,050 - 0,126 \text{ mgg}^{-1}$). Hierro se determinó alta concentración en hígado > branquias > músculo ($0,084 - 0,753 \text{ mgg}^{-1}$). Para cobre se encontró concentraciones altas en músculo > hígado > branquias ($0,006 - 0,026 \text{ mgg}^{-1}$), mientras que molibdeno y manganeso mostraron altas concentraciones en hígado > branquias > músculo ($0,0002 - 0,0009 \text{ mgg}^{-1}$; $0,019 - 0,124 \text{ mgg}^{-1}$ respectivamente). Plomo tiene alta concentración en hígado > músculo > branquias ($0,051 - 0,213 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > hígado > músculo ($0,103 - 0,157 \text{ mgg}^{-1}$).

En bagre, la mayor concentración de aluminio se encontró en hígado > músculo > branquias ($0,658 - 1,537 \text{ mgg}^{-1}$). Para hierro se determinó alta concentración en hígado > branquias > músculo ($0,268 - 1,62 \text{ mgg}^{-1}$). Para cobre se encontró concentraciones altas

en músculo > hígado > branquias ($0,0164 - 0,267 \text{ mgg}^{-1}$), mientras que molibdeno mostró alta concentración en hígado > músculo > branquias ($0,0002 - 0,0048 \text{ mgg}^{-1}$). Plomo tiene alta concentración en hígado > músculo > branquias ($0,321 - 0,479 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > hígado > músculo ($0,138 - 0,167 \text{ mgg}^{-1}$).

3.5.3. Embalse Cogotí

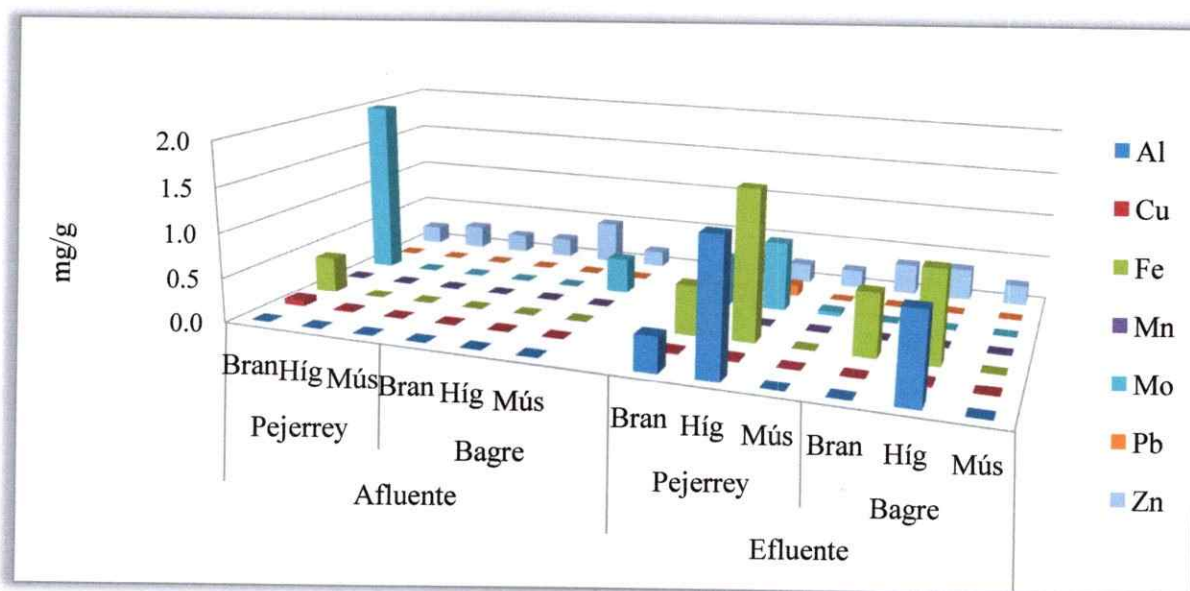


Figura 31 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2010

En alto caudal 2010 (Figura 31) en pejerrey, aluminio solo fue detectado en hígado ($1,471 \text{ mgg}^{-1}$) y branquias ($0,39 \text{ mgg}^{-1}$) en el efluente. Hierro solo fue detectado en branquias en afluente ($0,401 \text{ mgg}^{-1}$) y en hígado ($1,66 \text{ mgg}^{-1}$) y branquias ($0,556 \text{ mgg}^{-1}$) en el efluente. Molibdeno tiene alta concentración en pejerrey tanto en el afluente y efluente especialmente en branquias ($1,99 \text{ mgg}^{-1}$) e hígado ($0,778 \text{ mgg}^{-1}$). Para cobre se encontró concentraciones altas en branquias > hígado > músculo ($0,003 - 0,066 \text{ mgg}^{-1}$)

en el afluente, mientras que en el efluente solo fue detectado en branquias ($0,017 \text{ mgg}^{-1}$) y en hígado ($0,020 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > hígado > músculo ($0,204 - 0,221 \text{ mgg}^{-1}$).

En bagre, aluminio solo se encontró en hígado ($0,97 \text{ mgg}^{-1}$) del efluente del embalse. Para hierro se determinó alta concentración solo en hígado ($1,658 \text{ mgg}^{-1}$) y branquias ($0,556 \text{ mgg}^{-1}$). Cobre se encontró en concentraciones altas en hígado > branquias > músculo ($0,003 - 0,066 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en hígado > branquias > músculo ($0,177 - 0,480 \text{ mgg}^{-1}$).

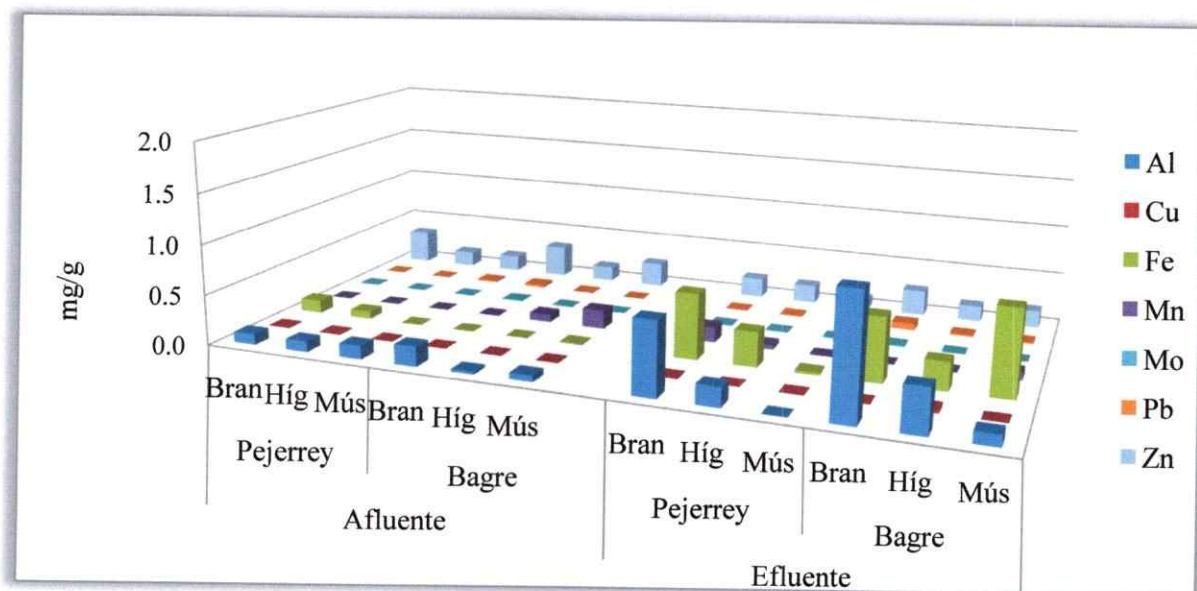


Figura 32 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo caudal 2011

En la campaña bajo caudal 2011 (Figura 32) los metales en mayor concentración son aluminio y hierro. Para pejerrey, la mayor concentración de aluminio se encontró en branquias > hígado > músculo ($0,106 - 0,725 \text{ mgg}^{-1}$). Hierro se determinó alta concentración en branquias > branquias > músculo ($0,026 - 0,648 \text{ mgg}^{-1}$) siendo mayor

en el efluente del embalse. Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > hígado > músculo ($0,103 - 0,157 \text{ mgg}^{-1}$) siendo mayor en el afluente del embalse.

En bagre, la mayor concentración de aluminio se encontró en branquias > hígado > músculo ($0,027 - 1,199 \text{ mgg}^{-1}$) siendo mayor en el efluente del embalse. Para hierro se determinó alta concentración en músculo > branquias > hígado ($0,288 - 0,53 \text{ mgg}^{-1}$) solo en el efluente del embalse. Para cobre se encontró concentraciones altas solo en hígado ($0,031 \text{ mgg}^{-1}$) en el efluente del embalse. Plomo tiene alta concentración en branquias > hígado > músculo ($0,015 - 0,066 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > músculo > hígado ($0,138 - 0,167 \text{ mgg}^{-1}$) especialmente en el efluente del embalse.

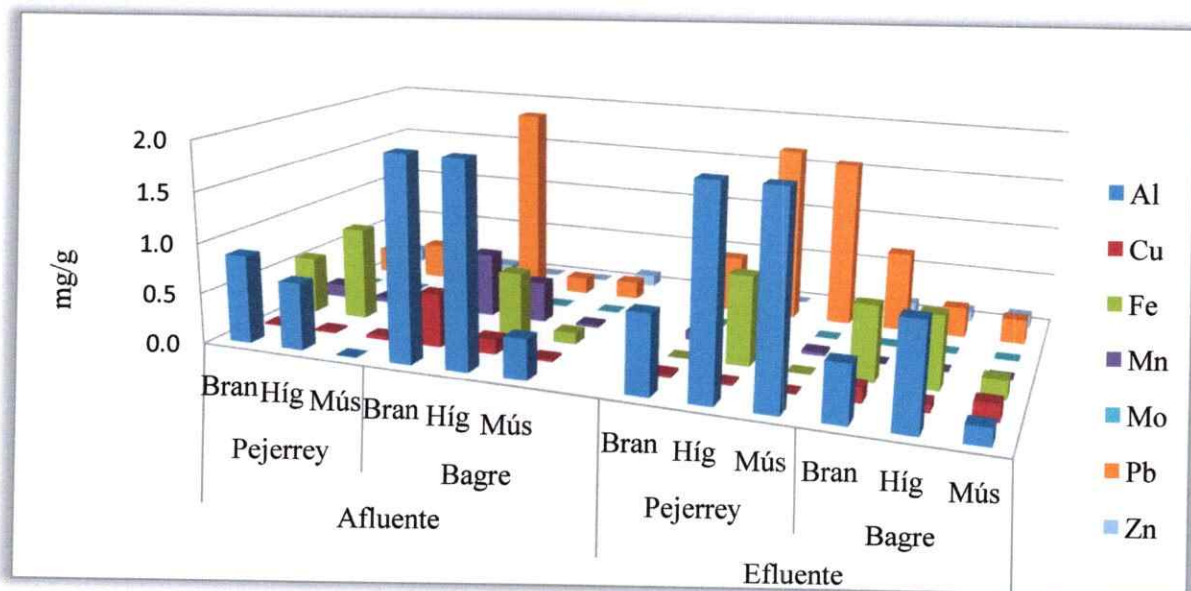


Figura 33 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2011

En la campaña de alto caudal 2011 (Figura 33), aluminio, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y plomo fueron detectados en altas concentraciones. Para pejerrey, la mayor concentración de aluminio se encontró en branquias > hígado > músculo (0,106 - 0,725 mgg^{-1}). Hierro se determinó alta concentración en branquias > branquias > músculo (0,026 - 0,648 mgg^{-1}) siendo mayor en el efluente del embalse. Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > hígado > músculo (0,103 - 0,157 mgg^{-1}) siendo mayor en el afluente del embalse.

En bagre, la mayor concentración de aluminio se encontró en branquias > hígado > músculo (0,027 - 1,199 mgg^{-1}) siendo mayor en el efluente del embalse. Para hierro se determinó alta concentración en músculo > branquias > hígado (0,288 - 0,53 mgg^{-1}) solo en el efluente del embalse. Para cobre se encontró concentraciones altas solo en hígado (0,031 mgg^{-1}) en el efluente del embalse. Plomo tiene alta concentración en branquias > hígado > músculo (0,015 - 0,066 mgg^{-1}). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > músculo > hígado (0,138 - 0,167 mgg^{-1}) especialmente en el efluente del embalse.

3.5.4. Embalse Corrales

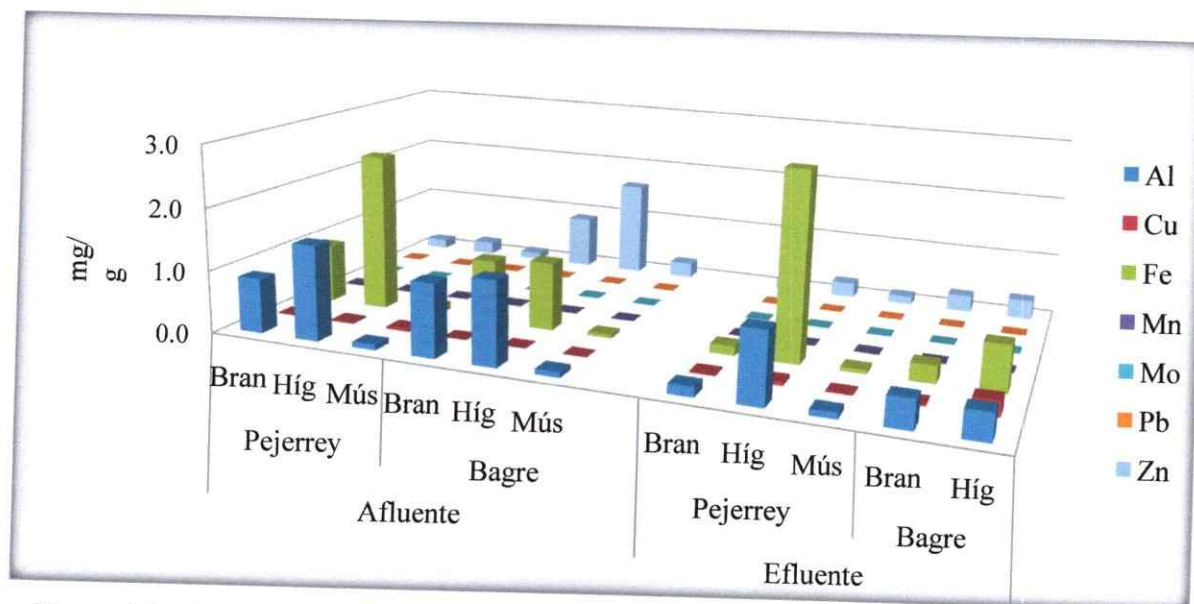


Figura 34 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2010

En alto caudal 2010 (Figura 34) se detectó concentraciones altas de aluminio y hierro antes y después del embalse, en ambas especies. En pejerrey, la mayor concentración de aluminio se encontró en hígado > branquias > músculo tanto en el afluente y efluente. Bagre, tiene altas concentraciones en hígado > branquias > músculo, en afluente y efluente, siendo mayores en el afluente del embalse. En hierro se determinó la mayor concentración de metal para este embalse en pejerrey con la más alta concentración en hígado > branquias > músculo, siendo la mayor en hígado del efluente ($3,04 \text{ mgg}^{-1}$). Bagre, se encontró en los tres órganos en menor concentración al determinado en pejerrey existiendo mayor concentración en el hígado tanto en el efluente ($1,103 \text{ mgg}^{-1}$) como en el afluente ($0,75 \text{ mgg}^{-1}$). Cobre se determinó en el afluente en pejerrey con mayor concentración en músculo > hígado > branquias. En bagre la mayor concentración, en la especie solo colectada en el efluente, es mayor en hígado < músculo

> branquias. Cinc presenta un comportamiento homogéneo en ambas especies en los 3 órganos estudiados.

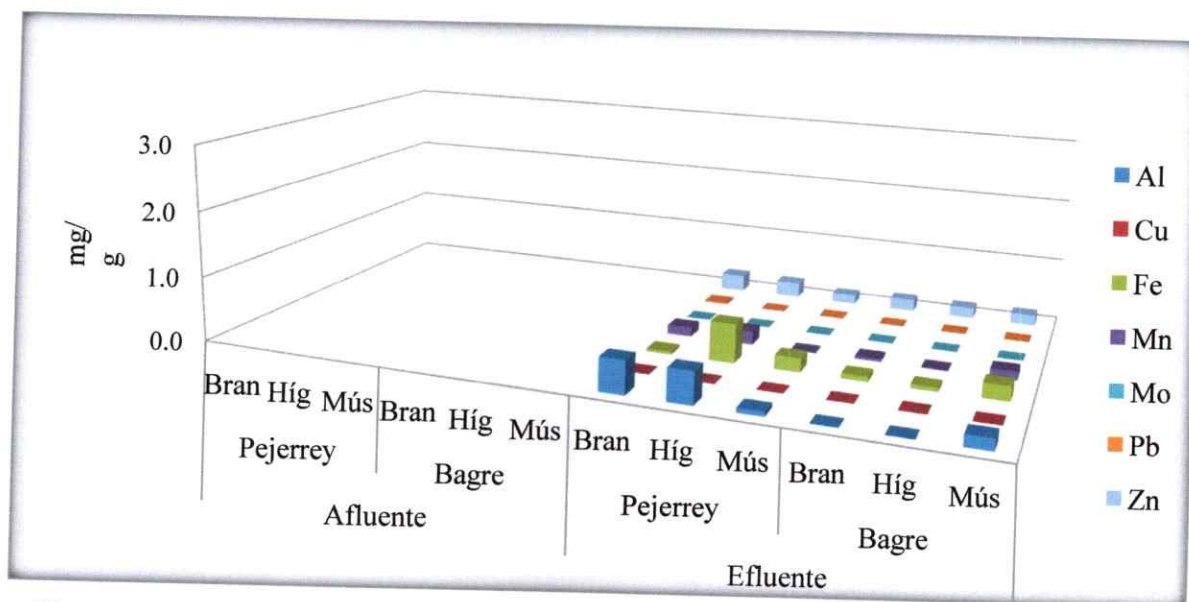


Figura 35 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo caudal 2011

En este embalse antes del mismo, en bajo caudal 2011 (Figura 35), ambas especies estudiadas no fueron colectadas, por lo tanto solo en el efluente se detectó aluminio en branquias ($0,518 \text{ mgg}^{-1}$) e hígado ($0,502 \text{ mgg}^{-1}$) en pejerrey mientras que en bagre solo en músculo ($0,178 \text{ mgg}^{-1}$) y hierro en branquias e hígado de pejerrey. Hierro tiene mayor concentración en pejerrey en hígado > músculo > branquias. En cobre hay mayor concentración en bagre en hígado > músculo > branquias pero en concentraciones menores comparadas a otros metales. Tanto plomo como cinc se presenta en concentraciones homogéneas en ambas especies para todos los órganos.

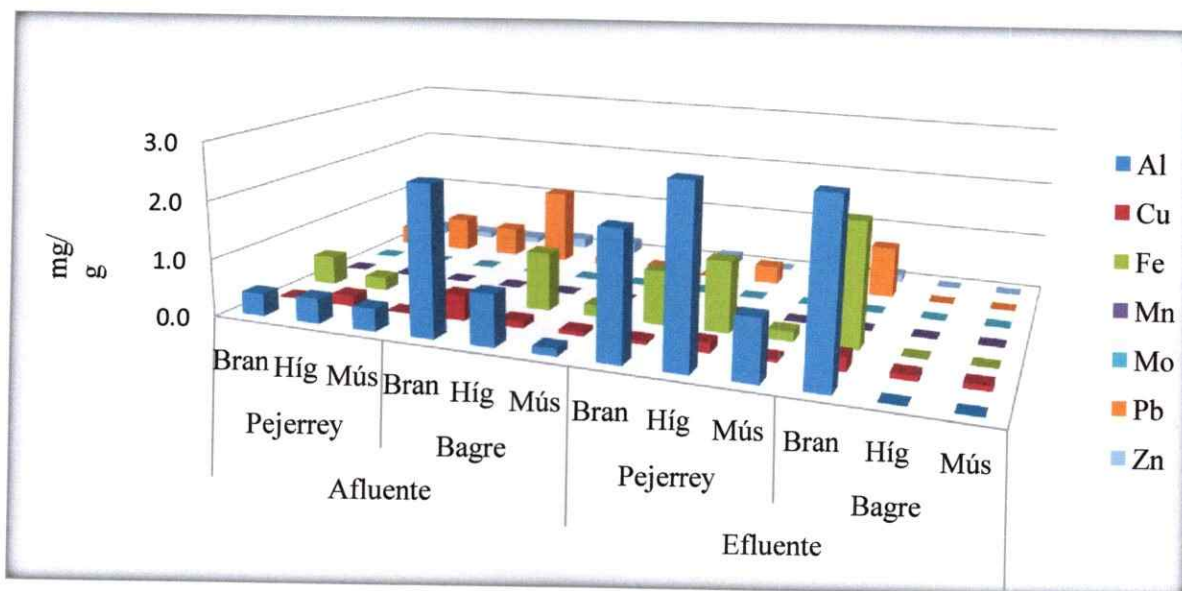


Figura 36 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2011

En alto caudal 2011 (Figura 36) aluminio presenta mayor concentración en bagre en el afluente (branquias > hígado > músculo) y mayor concentración en pejerrey (hígado > branquias > músculo), siendo también muy alta la concentración en branquias en abgre en el efluente del embalse. Cobre fue detectado en todas las especies, en los tres órganos, pero en menor concentración. Cabe destacar que para pejerrey tanto antes y después del embalse la mayor concentración de cobre se encuentra en hígado > branquias > músculo, como para la especie bagre, igualmente antes y después del embalse, la más alta concentración se encontró en branquias > hígado > músculo. Hierro presentó mayor concentración en el efluente del embalse para la especie pejerrey, siendo más alta en hígado < branquias > músculo. Plomo presenta altas concentraciones en ambas especies, especialmente en el afluente, siendo mayor en bagre, donde branquias > hígado > músculo. Molibdeno se encontró distribuido en todas las partes morfológicas

en bajas concentraciones, mientras que cinc presenta concentraciones homogéneas en ambas especies en todos los órganos.

3.5.5. Embalse Rapel

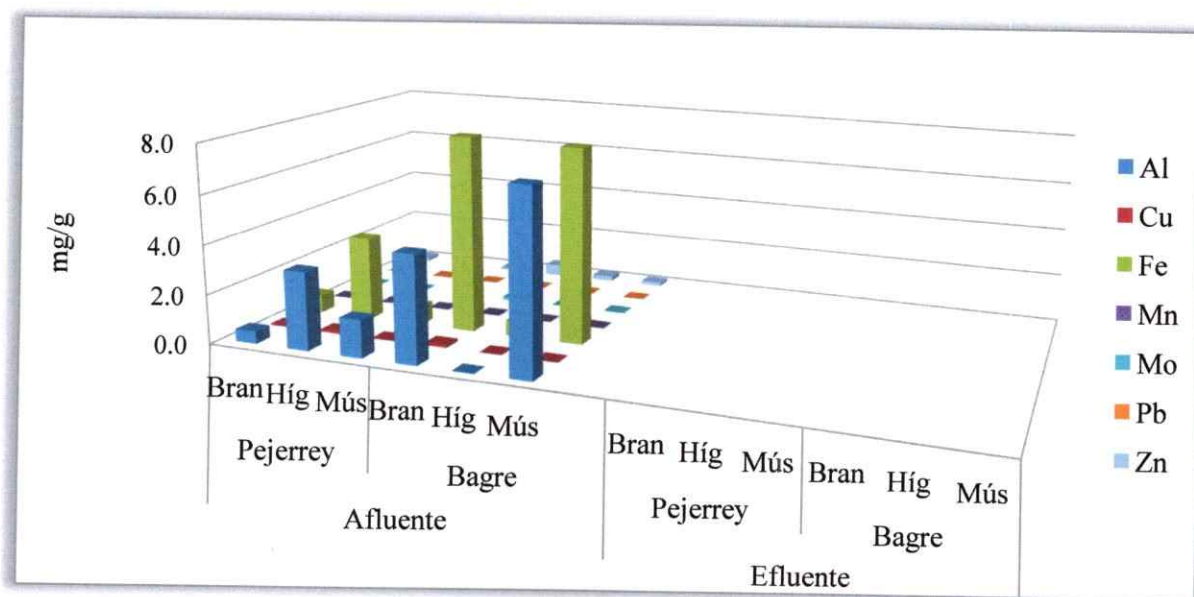


Figura 37 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto Caudal 2010

En la campaña de alto caudal 2010 (Figura 37) se recolectó pejerrey y bagre solo en el afluente del embalse. Pejerrey presenta mayor concentración de aluminio en hígado ($3,183 \text{ mgg}^{-1}$) > músculo ($1,531 \text{ mgg}^{-1}$) > branquias ($0,505 \text{ mgg}^{-1}$). Hierro presenta mayor concentración en hígado ($3,429 \text{ mgg}^{-1}$) > músculo ($0,761 \text{ mgg}^{-1}$) > branquias ($0,743 \text{ mgg}^{-1}$). Plomo presenta altas concentraciones en los tres órganos siendo mayor en hígado > branquias > músculo ($0,019 - 0,086 \text{ mgg}^{-1}$). Para cobre y manganeso se determinaron altas concentraciones en hígado > branquias > músculo ($0,089 - 0,351 \text{ mgg}^{-1}$; $0,303 - 0,310 \text{ mgg}^{-1}$ respectivamente). Cinc fue encontrado en todos los órganos

en concentraciones más altas en hígado > branquias > músculo ($0,138 - 0,167 \text{ mgg}^{-1}$) especialmente en el efluente del embalse.

En bagre, para aluminio se determinó mayor concentración en músculo ($7,386 \text{ mgg}^{-1}$) y branquias ($4,35 \text{ mgg}^{-1}$), Para hierro al igual que aluminio se encontraron altas concentraciones. y bagre branquias ($8,255 \text{ mgg}^{-1}$) > músculo ($7,917 \text{ mgg}^{-1}$) > hígado ($0,626 \text{ mgg}^{-1}$), siendo estas concentraciones las más altas encontradas en este estudio. Para cobre se encontró altas concentraciones en hígado > branquias > músculo ($0,089 - 0,351 \text{ mgg}^{-1}$). Cinc fue encontrado en todos los órganos en concentraciones más altas en branquias > hígado > músculo ($0,138 - 0,167 \text{ mgg}^{-1}$) especialmente en el efluente del embalse.

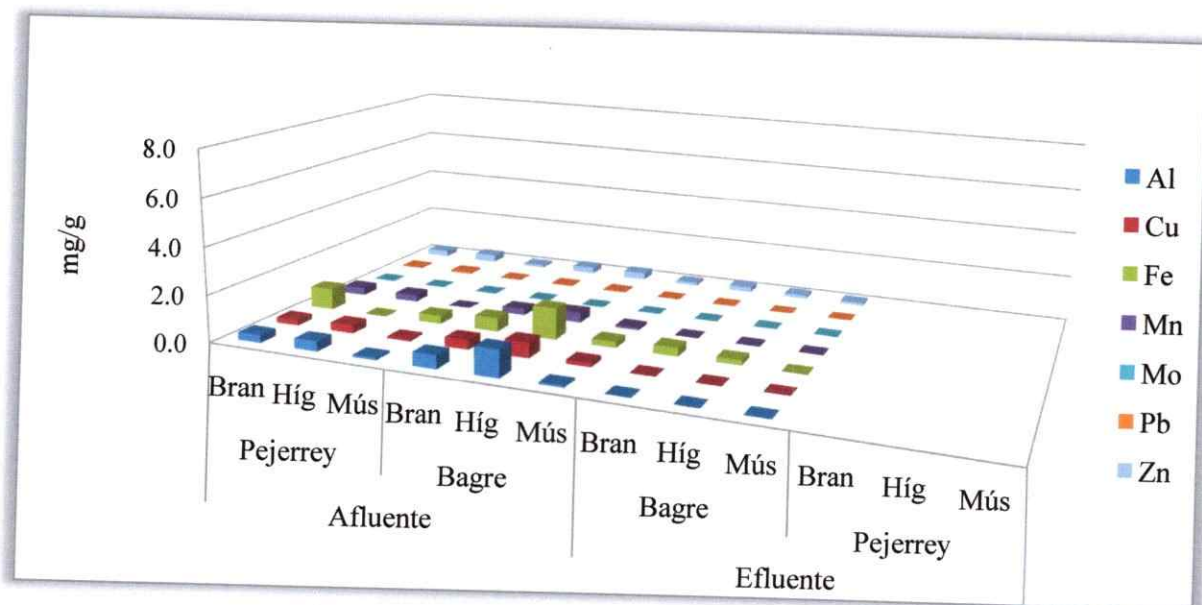


Figura 38 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Bajo Caudal 2011

En este embalse en la campaña bajo caudal 2011 (Figura 38) no se encontró pejerrey después del embalse. Fue detectado aluminio, cobre, hierro, manganeso y cinc

especialmente en branquias e hígado en la especie bagre en concentraciones menores a la campaña anterior. Aluminio en el afluente y para ambas especies se encuentra distribuido mayoritariamente con concentraciones altas en hígado > branquias > músculo. En el efluente solo fue detectado en el hígado de bagre. Igualmente hierro presenta mayor concentración en ambas especies. En el afluente del embalse con alta concentración en branquias (0,58 mgg⁻¹) e hígado (1,33 mgg⁻¹) en bagre y branquias (0,941 mgg⁻¹) y músculo (0,354 mgg⁻¹) pejerrey. Cobre se encuentra en todos los órganos de ambas especies, en el afluente y efluente, siendo la concentración mayor en hígado > branquias > músculo. Plomo se encuentra en menor concentración pero en los tres órganos estudiados en ambas especies, existiendo diferencia en la concentración en el afluente y efluente. Nuevamente cinc se encuentra distribuido homogéneamente en todas las partes morfológicas de ambas especies antes y después del embalse.

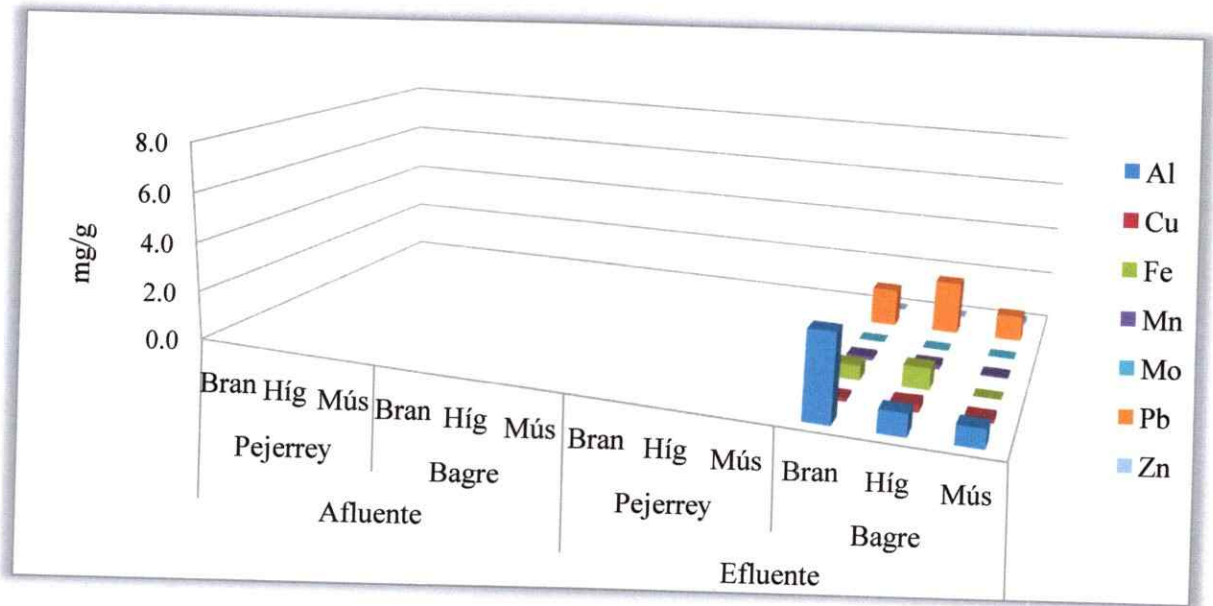


Figura 39 Distribución de metales en diferentes órganos de pejerrey y bagre en Alto caudal 2011

En la campaña de alto caudal 2011 (Figura 39) se recolectó solo bagre en el efluente del embalse. Antes del embalse no pudo recolectarse muestras por condiciones deficientes en los sitios de muestreo. Para aluminio se determinó concentraciones altas en branquias > hígado > músculo (0,739 - 3,428 mgg^{-1}). Plomo presenta altas concentraciones en los tres órganos siendo mayor en hígado > branquias > músculo (1,044 - 2,185 mgg^{-1}). Hierro se determinó la mayor concentración en hígado (0,861 mgg^{-1}) > branquias (0,589 mgg^{-1}). Para cobre y manganeso se determinaron altas concentraciones en hígado > branquias > músculo (0,146 - 0,317 mgg^{-1} ; 0,054 - 0,179 mgg^{-1} respectivamente). Cabe destacar que las concentraciones de este embalse son mayores a las encontradas en otros embalses en todas las campañas estudiadas.

3.6. Discusión de los resultados

Los resultados muestran que en la campaña de alto caudal 2011 se encontraron las mayores concentraciones en todos los embalses estudiados. Los altos niveles de acumulación pueden ser debido a las fuertes precipitaciones presentadas meses antes de esa temporada incrementando el contenido de los metales en el agua por lavado de desechos agrícolas y sectores mineros aledaños como también por incremento de la hidrodinámica de los cuerpos de agua.

A modo de referencia, se comparó un número de estudios recientes y que tienden a mostrar la influencia de varios factores que pueden jugar un rol importante en la acumulación de metales pesados en distintos órganos de las especies acuáticas como pueden ser la temporada de campaña (Kargin, F., 1996) y el estado fisicoquímico del agua (Jeziarska, B., & Witeska, M., 2001). Además, las diferencias observadas en las

concentraciones de metales en diferentes órganos entre temporadas podría ser resultado de la contaminación local de sitios aledaños. (Dural, M. y col 2007).

Distintos trabajos informan que las diferentes especies de peces contenían diferentes niveles de concentración de metales en sus tejidos debido a variaciones en los hábitos de alimentación, hábitat y comportamiento de las especies (Dural, M. y col, 2007). Los resultados de estos trabajos muestran que en general la acumulación de metales pesados es más alta en hígado y branquias, mientras es más baja en músculo. Esto también se ha informado en otros trabajos (Usero, J. y col, 2004) (Yilmaz, A. B., 2003).

Los niveles de aluminio, cobre, cinc, hierro, manganeso, molibdeno y plomo fueron determinados en músculo de cada especie porque es un importante indicador por el consumo humano, mientras que hígado y branquias se analizaron ya que estos órganos tienden a bioacumular metales (Marcovecchio, J. E. y col, 1991). Estos órganos son analizados también por ser buenos indicadores de exposición crónica a metales pesados porque en ellos son el sitio de metabolismos de los metales (Dural, M. y col, 2007). Las branquias a menudo se consideran un buen indicador de la concentración de metales en el agua donde viven las especies, ya que sus concentraciones son proporcionales a las presentes en su habitat, especialmente al comienzo de la exposición, antes de que el metal entre en otras partes del organismo (Jeziarska, B., & Witeska, M., 2001) (Dural, M. y col, 2007). El hígado ha sido recomendado por muchos autores como el mejor indicador ambiental de contaminación del agua y de exposición crónica de metales pesados por su capacidad de almacenar y bioacumular metales debido a la gran cantidad de metalotioneína que produce el tejido de hígado de peces (Dural, M. y col, 2007) (Agah, H. y col, 2009), (Massaoudi, I. y col, 2009).

Karadede, H. y col (2004) ha informado que resultados del análisis de Lisa (*L. abu*) y bagre (*s. triostegus*) se encontró diferencias en la capacidad de acumular metales entre los diferentes órganos de ambas especies (Karadede, H., Ünlü, E. Oymak, S. A., 2004). Las más altas concentraciones se encontraron en hígado y branquias, siendo el músculo el que tiene menor tendencia a acumular metales. En Lisa, los promedios de Cu (0,27 mg/g), Fe (0,20 mg/g), Mn (0,005 mg/g) y Zn (0,036 mg/g) fueron considerablemente mayores en hígado que en branquias, mientras que en bagre (*s. triostegus*) fue detectado Cu en hígado (0,0067 mg/g), músculo (0,0047 mg/g) y branquias (0,0056 mg/g) teniendo el mismo comportamiento Fe y Zn en hígado y branquias con concentraciones más altas a las determinadas en músculo. Visnjic-Jeftic y col (2010) también encontraron que, con excepción de Al, el hígado tiene significativamente mayor concentración de metales y elementos traza que en músculo (Visnjic-Jeftic, Z. y col, 2010).

La diferencia en el potencial de acumulación entre estos dos tejidos puede ser explicada por la actividad de las metalotioneinas, proteínas que están presente en el hígado pero no en el músculo, que tienen la capacidad de unirse a ciertos metales pesados y por lo tanto permitir que el tejido bioacumule. Estos resultados así también están en concordancia con Poleksik y col (2010) donde concentraciones de Cu y Fe en el hígado fueron respectivamente hasta 40 y 35 veces más altas que en músculo y branquias del esturión (*a. ruthenus*) (Poleksic, V. y col, 2010). Por otro lado, estudios realizados por Khaled (2009) se encontró altas concentraciones de Cu, Fe y Zn en hígado en ocho especies de peces en el Mar Mediterráneo.

Handy, R:D. y col (1989) indicó que las branquias son el mayor sitio de absorción del Al. (Handy, R. D., Eddy, F. B., 1989). Puede estar hasta 20 veces más acumulado que en músculo e hígado de trucha arco iris (*salmo gairdnerii*). Las altas concentraciones de metales pesados en branquias podrían estar influenciadas por la absorción de metales sobre la superficie de las branquias, así como por la formación de complejos entre los metales y la mucosidad.

Según la European Commission Regulation (1881/2006/EC), la concentración máxima aceptable (MAC) para Pb en peces es de $0,003 \text{ mgg}^{-1}$. Los límites recomendados por la Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) para Cu y Zn es $0,030 \text{ mgg}^{-1}$ en peso húmedo. (FAO, 1983). Además, el Codex Alimentario (Codex Standard 193-1995) recomienda la concentración de Pb en peces de $0,003 \text{ mg/g}$

En Chile, el Reglamento Sanitario de los Alimentos, DS N°977/96 (Sernac, 1996) establece las condiciones sanitarias a que deberá ceñirse la producción, importación, elaboración, envase, almacenamiento, distribución y venta de alimentos para uso humano, con el objeto de proteger la salud y nutrición de la población y garantizar el suministro de alimentos sanos e inocuos. El artículo 160 indica los límites máximos que no se pueden sobrepasar en los alimentos para metales pesados. Para peces Zn tiene un límite máximo de $0,1 \text{ mgg}^{-1}$, Cu $0,010 \text{ mgg}^{-1}$ y Pb $0,002 \text{ mgg}^{-1}$.

Para los tres metales regulados para peces en general, tanto para bagre y pejerrey, en los cinco embalses, se supera los valores de la norma tanto nacional como internacional considerada referencias para este trabajo.

En el embalse La Paloma (Anexo 8), se observa que la mayoría de las concentraciones en las tres campañas estudiadas sobrepasan los valores de la norma chilena de metales en Cu, Pb y Zn en peces, especialmente en branquias e hígado, tanto en el afluente y el efluente del embalse, siendo la concentración de Cu en AC 2010 la que supera la norma hasta 100 veces en la especie bagre antes del embalse. Plomo presenta en la campaña AC 2011 concentraciones hasta 1000 veces superior a la norma, mientras que en cinc destaca bagre en el efluente del embalse en AC 210 con concentraciones superiores en 10 veces la norma. En el embalse Recoleta, las mayores concentración están en la campaña AC 2011, en el efluente del embalse para Pb, superando la norma hasta en 1000 veces. En tanto, Cu y Zn presentan valores sobre la norma pero cercanos a éstos límites. En el embalse Cogotí, la concentración más destacada está en branquias de bagre en el afluente del embalse en la campaña de AC 2011 sobrepasando hasta en 1000 veces el valor de la norma. En hígado y músculo los valores son cerca de 100 veces superiores a los valores de la norma. La campaña de BC 2011 tiene valores bajo la norma en Cu y Pb y solo Zn sobre pasa la norma. En el embalse Corrales, los efluentes presentan valores que sobrepasan la norma en las tres campañas y en los tres metales normados. La campaña de AC 2011 muestra las concentraciones más altas, especialmente en Pb sobre 1000 veces. En el embalse Rapel, se presentan las mayores concentraciones en Cu y Pb de todos los embalses estudiados. Cu supera la norma unas 1000 veces en el efluente de las tres campañas, mientras que Pb supera los límites en el afluente del embalse especialmente en AC 2011 (Anexo 8).

3.7. Análisis Estadístico

Para hacer un análisis cuantitativo de la diferencia entre zonas se realizó 2 tipos de análisis estadístico, un Análisis de Componentes Principales (ACP) que permite introducir todas las variables para poder discriminarlas lo que permite ver las componentes más importantes en la diferenciación y con las variables más importantes se realiza un análisis de la varianza de una vía (ANOVA) con permutaciones para determinar efectos en los embalses entre zonas analizando las tres campañas realizadas, quedando

3.7.1. Análisis de Componentes Principales (ACP)

Para este análisis se agrupó los 3 tejidos estudiados (branquias, hígado y músculo) en ambas especies analizadas en este estudio por embalse.

3.7.1.1. Embalse La Paloma

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales para el embalse La Paloma se representa en la Figura 40. Los dos primeros componentes explican el 61% de la varianza total de los datos. En este análisis se observa que el Componente Principal 1 se asocia principalmente a tres metales: Al y Fe con similar importancia (las abscisas son parecidas) y el Cu en menor cuantía. Al segundo componente principal lo definen Zn, Mn y Pb, Mo, con una varianza del 24%.

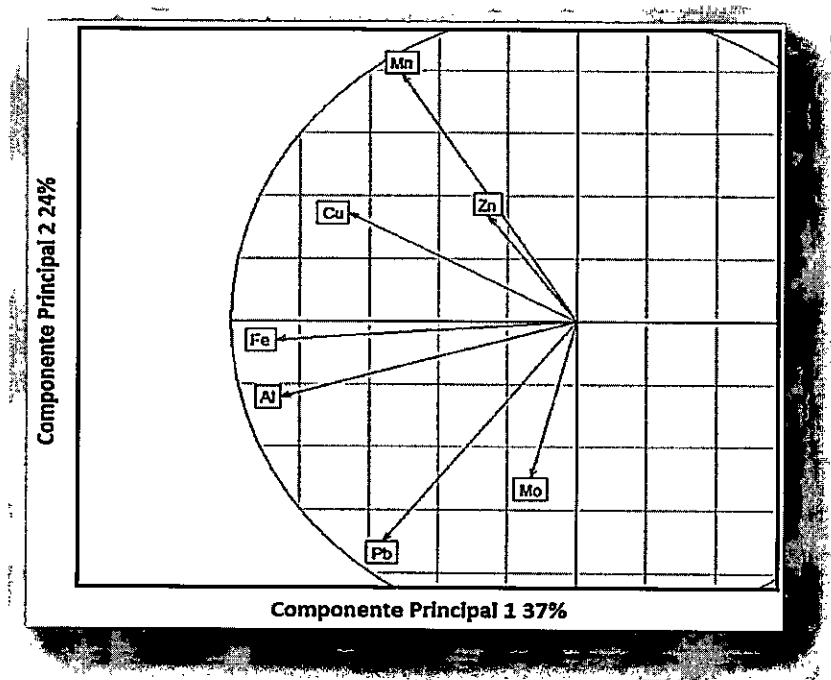


Figura 40 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse La Paloma

En relación a la dispersión de las muestras en los dos componentes principales (Figura 41) se observa no existe una segregación espacial de los peces muestreados río arriba y río abajo de los embalses, sin embargo se observa que los peces muestreados río arriba presentan una dispersión de valores mayor (observando la elipse que agrupa el 95% de la varianza) en relación a los peces muestreados río abajo.

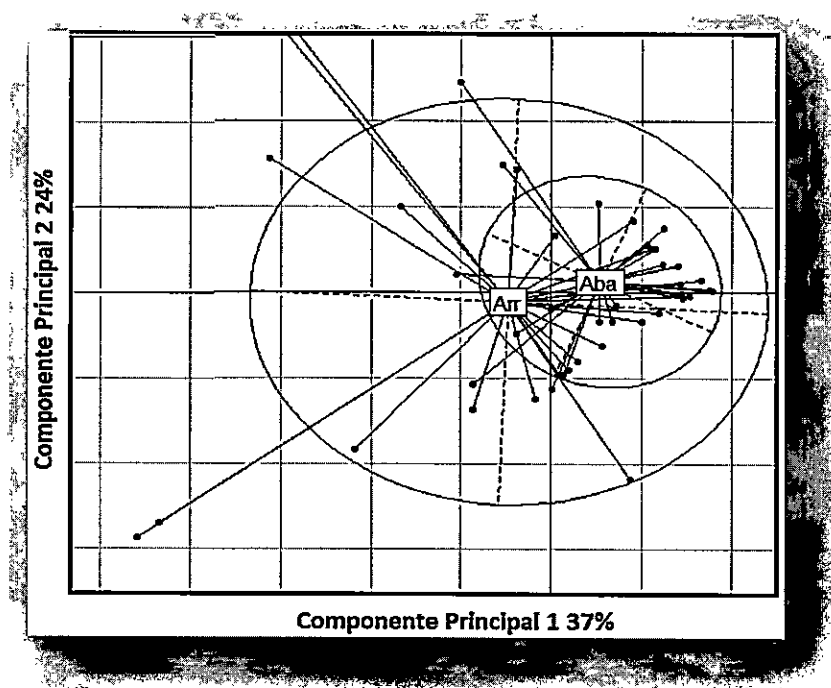


Figura 41 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse La Paloma

3.7.1.2. Embalse Recoleta

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales para el embalse Recoleta se presentan en la Figura 42. Los dos primeros componentes explican el 72% de la varianza total de los datos. En este análisis se observa que el Componente Principal 1 se asocia principalmente a cinco metales: Al, Fe, Mo y Pb con similar importancia (las abscisas son parecidas) y el Cu en menor valor, con una varianza del 46%. Al segundo componente principal lo definen Zn, Mn y Pb, Mo, con una varianza del 26%.

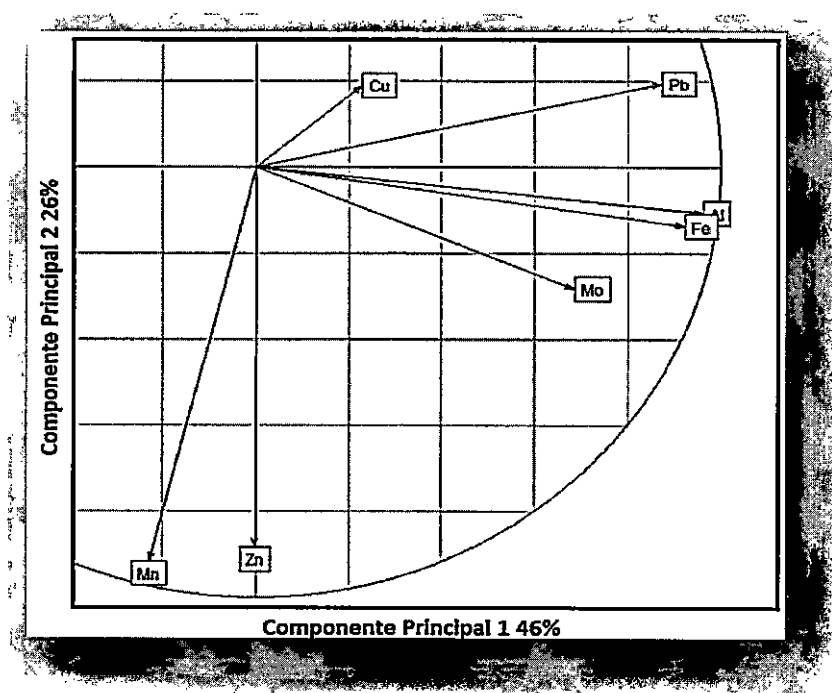


Figura 42 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Recoleta

En relación a la dispersión de las muestras en los dos componentes principales (Figura 43) se observa no existe una segregación espacial de los peces muestreados río arriba y río debajo de los embalses, sin embargo se observa que los peces muestreados río arriba presentan una dispersión de valores (observando la elipse que agrupa el 95% de la varianza) en relación a los peces muestreados río abajo.

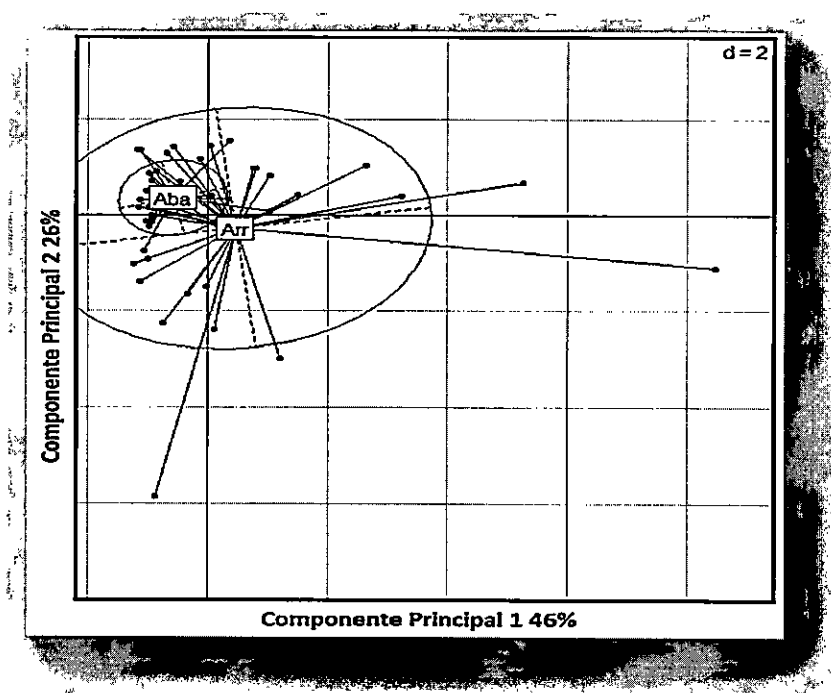


Figura 43 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Recoleta

3.7.1.3. Embalse Cogotí

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales para el embalse Cogotí se presentan en la Figura 44. Los dos primeros componentes explican el 74% de la varianza total de los datos. En este análisis se observa que el Componente Principal 1 se asocia principalmente a seis metales: Al, Cu, Fe, Mo y Pb con similar importancia (las abscisas son parecidas) y el Cu en menor valor, con una varianza del 56%. Al segundo componente principal lo definen Zn, Mn con una varianza del 18%.

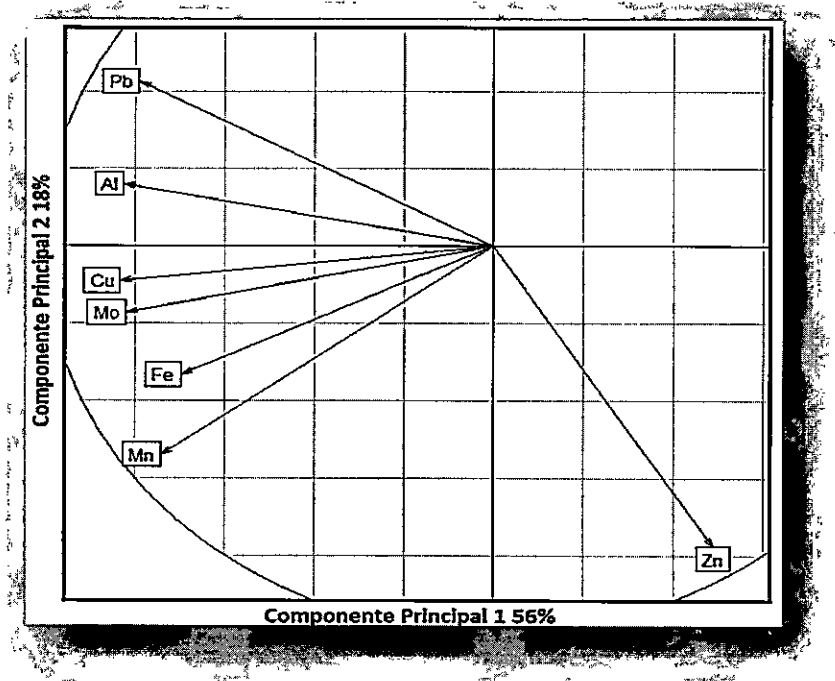


Figura 44 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Cogotí

En relación a la dispersión de las muestras en los dos componentes principales (Figura 45) se observa no existe una segregación espacial de los peces muestreados río arriba y río abajo de los embalses, sin embargo se observa que los peces muestreados río arriba presentan una dispersión de valores (observando la elipse que agrupa el 95% de la varianza) en relación a los peces muestreados río abajo.

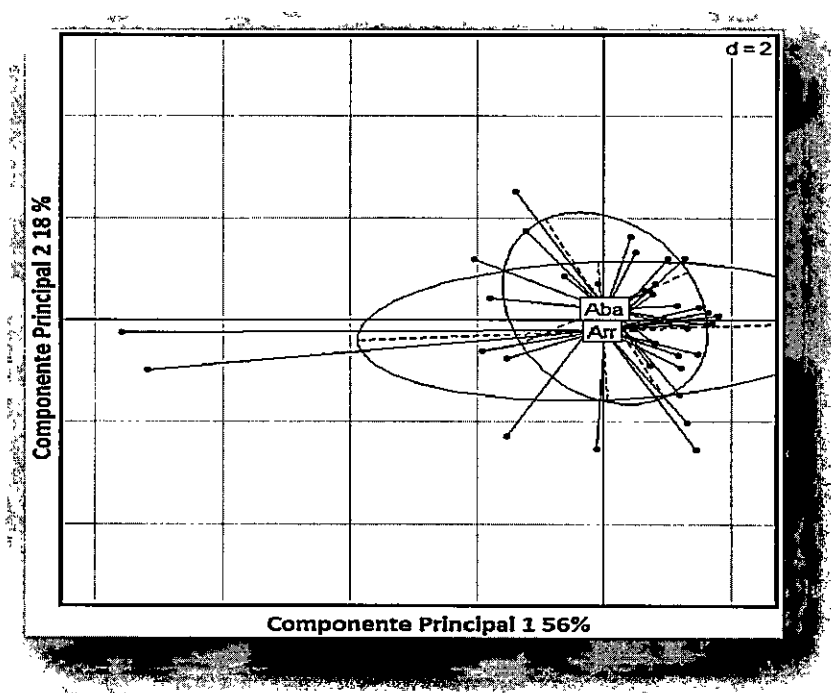


Figura 45 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Cogotí

3.7.1.4. Embalse Corrales

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales para el embalse Corrales se muestran en la Figura 46. Los dos primeros componentes explican el 65% de la varianza total de los datos. En este análisis se observa que el Componente Principal 1 se asocia principalmente a cuatro metales: Al, Cu, Mo y Pb con similar importancia, con una varianza del 35%. Al segundo componente principal lo definen Fe, Zn, Mn con una varianza del 30%.

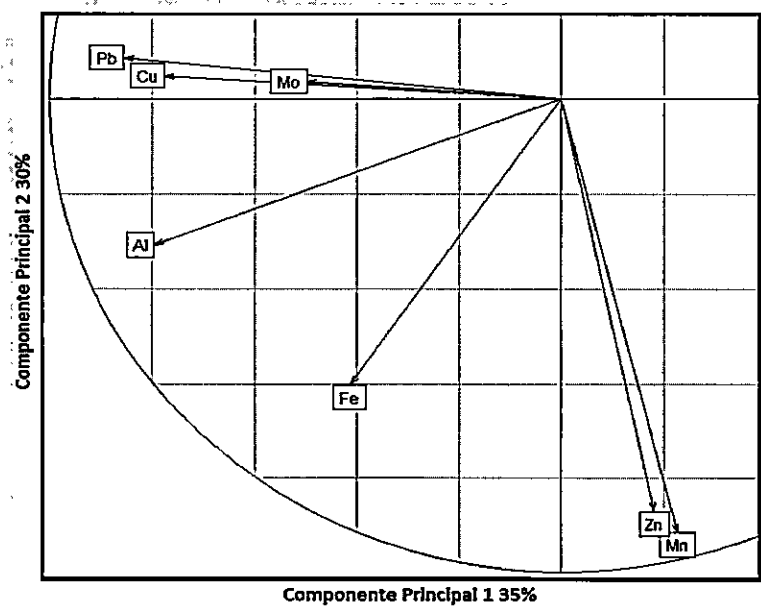


Figura 46 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Corrales

En relación a la dispersión de las muestras en los dos componentes principales (Figura 47) se observa no existe una segregación espacial de los peces muestreados río arriba y río abajo de los embalses, sin embargo se observa que los peces muestreados río arriba presentan una dispersión de valores (observando la elipse que agrupa el 95% de la varianza) en relación a los peces muestreados río abajo.

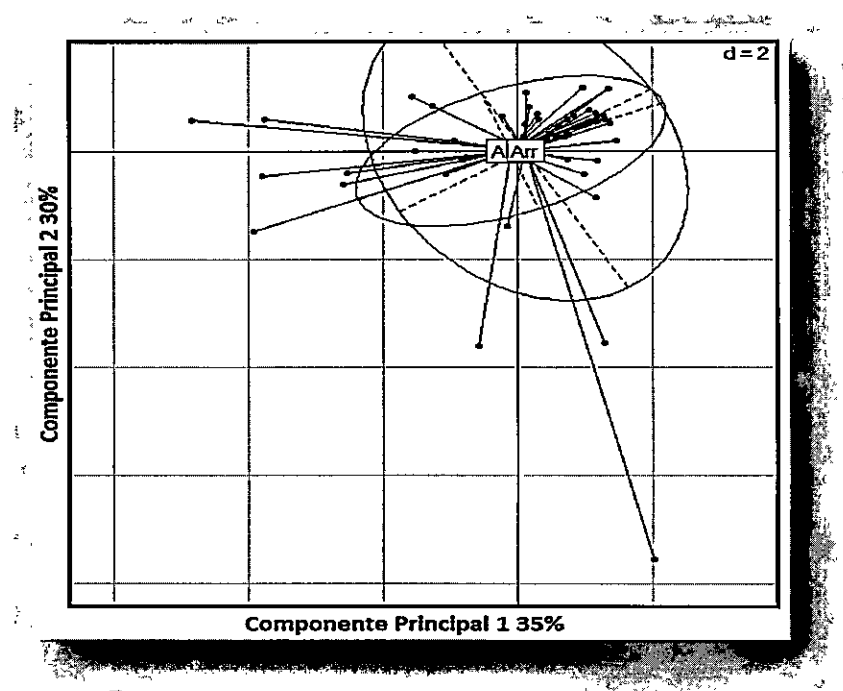


Figura 47 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Corrales

3.7.1.5. Embalse Rapel

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales para el Rapel se muestran en la Figura 48. Los dos primeros componentes explican el 73% de la varianza total de los datos. En este análisis se observa que el Componente Principal 1 se asocia principalmente a cuatro metales: Al, Fe, Mn y Mo con similar importancia, con una varianza del 49%. Al segundo componente principal lo definen Cu, Pb y Zn con una varianza del 24%.

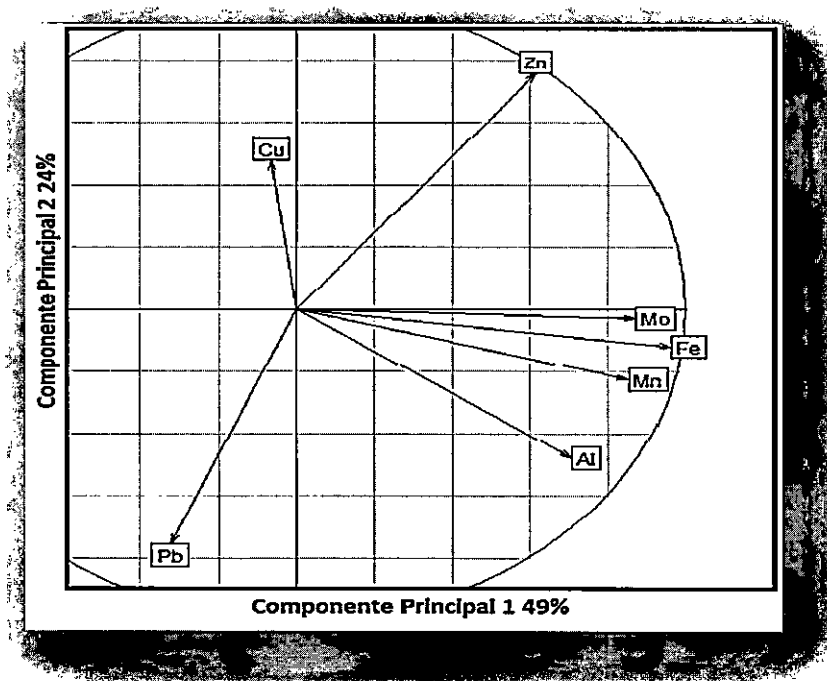


Figura 48 Análisis de componentes principales en órganos de bagre y pejerrey del embalse Rapel

En relación a la dispersión de las muestras en los dos componentes principales (Figura 49) se observa existe una segregación espacial de los peces muestreados río arriba y río abajo de los embalses, sin embargo se observa que los peces muestreados río arriba presentan una dispersión de valores (observando la elipse que agrupa el 95% de la varianza) en relación a los peces muestreados río abajo.

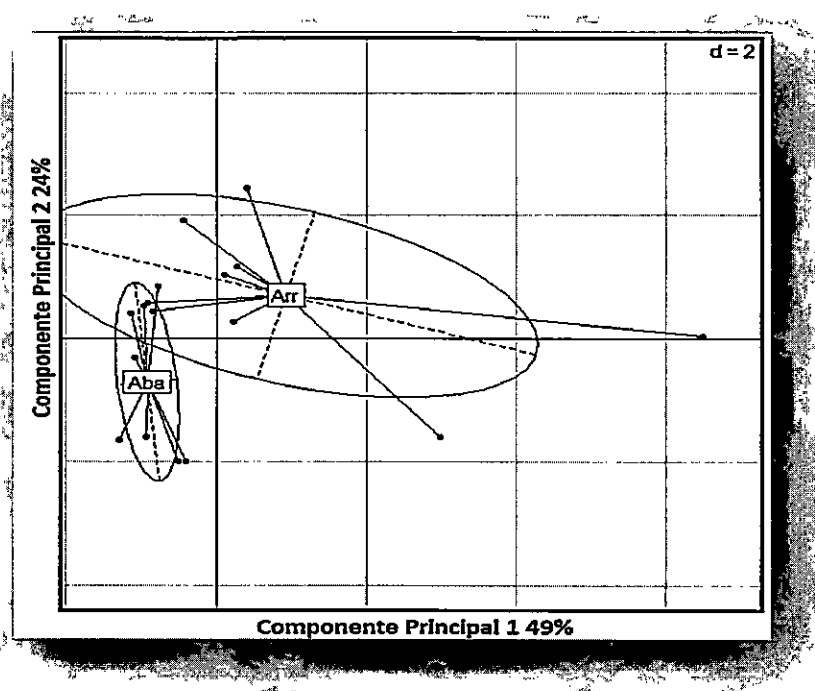


Figura 49 Análisis de componentes principales respecto a las zonas de estudio (afluente y efluente) del embalse Rapel

Los porcentajes de los componentes principales en todos los embalses fueron relativamente similares, sin embargo, la variabilidad de la distribución de los metales en los diferentes embalses es diferente, algunos metales como Al, Fe, Mn, Mo y Zn se comportan relativamente similares y otros como Cu y Pb cambian su comportamiento dependiendo del embalse y de la zona de estudio. Así Cogotí, Recoleta y Corrales muestran que no hay diferenciación de las zonas antes y después del embalse, mientras La Paloma y Rapel si muestran diferencias significativas en la distribución de metales entre zonas antes y después del embalse por lo que en estos casos se observaría un efecto claro del embalse. Del análisis de componentes principales se determinó que los metales que aportaron más a la diferenciación entre zonas de los embalses fueron aluminio,

cobre, hierro y plomo. Para determinar los tejidos que más aportan la diferenciación entre zonas y los metales más importantes se realiza el ANOVA con permutaciones.

3.8. ANOVA con permutaciones

Analizando cada metal que presentó mayor significancia en la diferencia de la distribución de metales pesados por embalse, aluminio, cobre, hierro y plomo, en este estudio, en los tres tejidos, branquias, hígado y músculo, por cada especie, pejerrey y bagre, en todos los embalses y en las tres campañas, considerando afluentes (arr) y efluente (aba), se obtuvo los siguientes resultados:

3.8.1. Cobre

Para cobre se observa en la Figura 50 una mayor acumulación de cobre en branquias de bagre antes de los embalses La Paloma, Corrales, Cogotí y Rapel. Hay diferencias estadísticamente significativas entre zonas de los embalses La Paloma y Rapel ($p = 0,0210$).

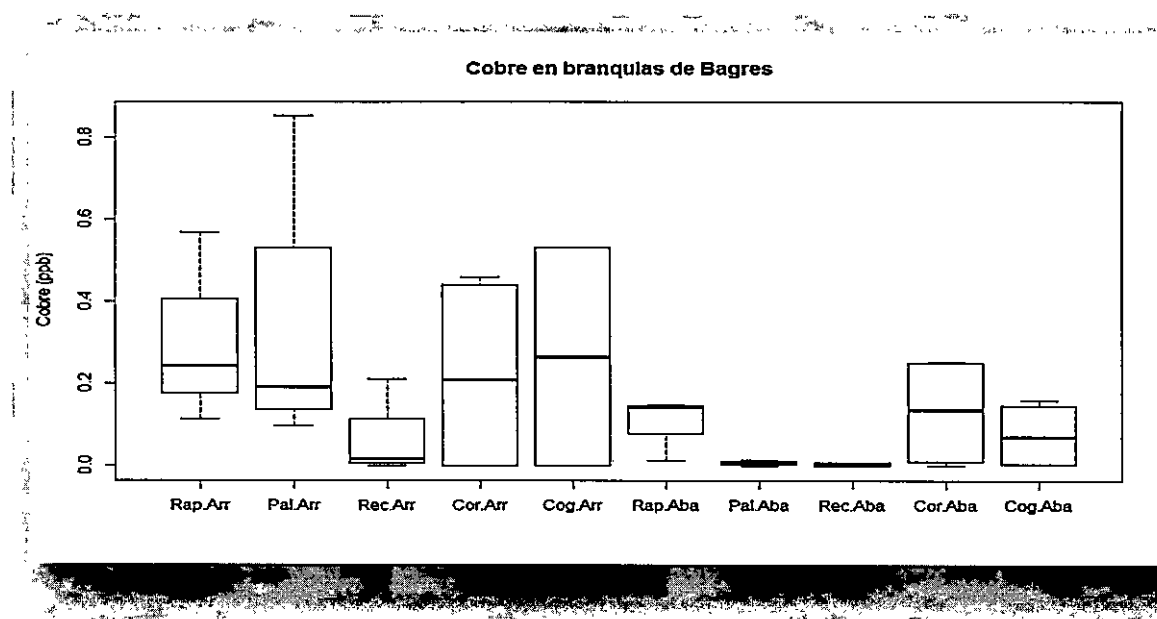


Figura 50 ANOVA para Cu en branquias de bagre

En la Figura 51 se muestra mayor acumulación de cobre antes de los embalses La Paloma, Cogotí y Rapel. Hay diferencias estadísticamente significativas en hígado de bagre entre zonas antes y después de los embalses La Paloma y Rapel ($p = 0,0380$). En relación al análisis de hígado y músculo de pejerrey se encuentra un comportamiento homogéneo en los embalses y por zona ($p > 0,05$).

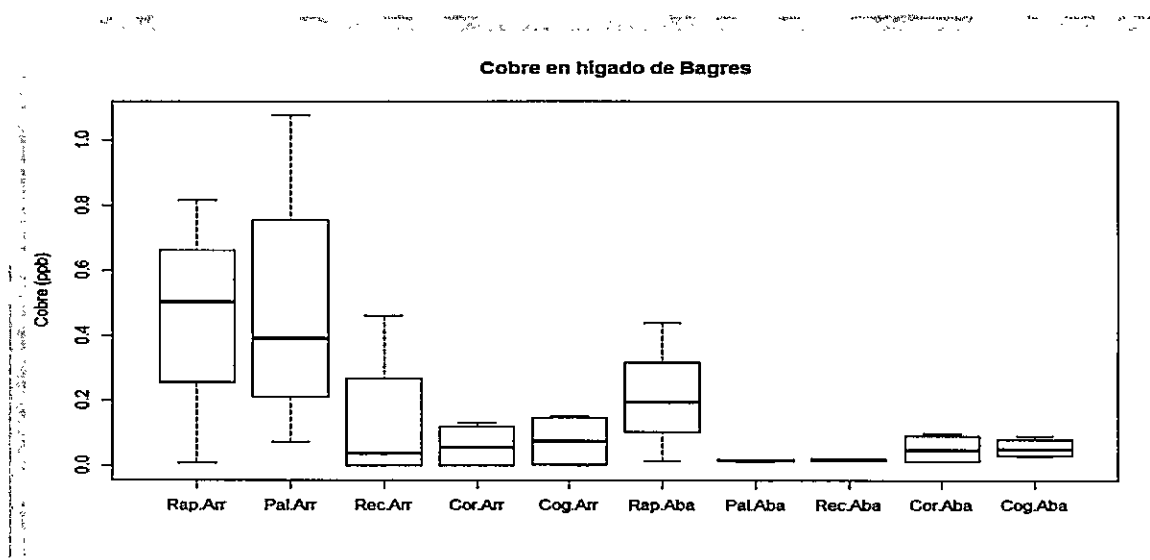


Figura 51 ANOVA para Cu en hígado de bagre

Para cobre se observa en la Figura 52 diferencias en branquias de pejerrey para los embalses Paloma-Corrales ($p = 0,0412$). Esto se evidencia especialmente en la concentración de cobre en el efluente de los embalses Paloma-Corrales ($p = 0,0498$).

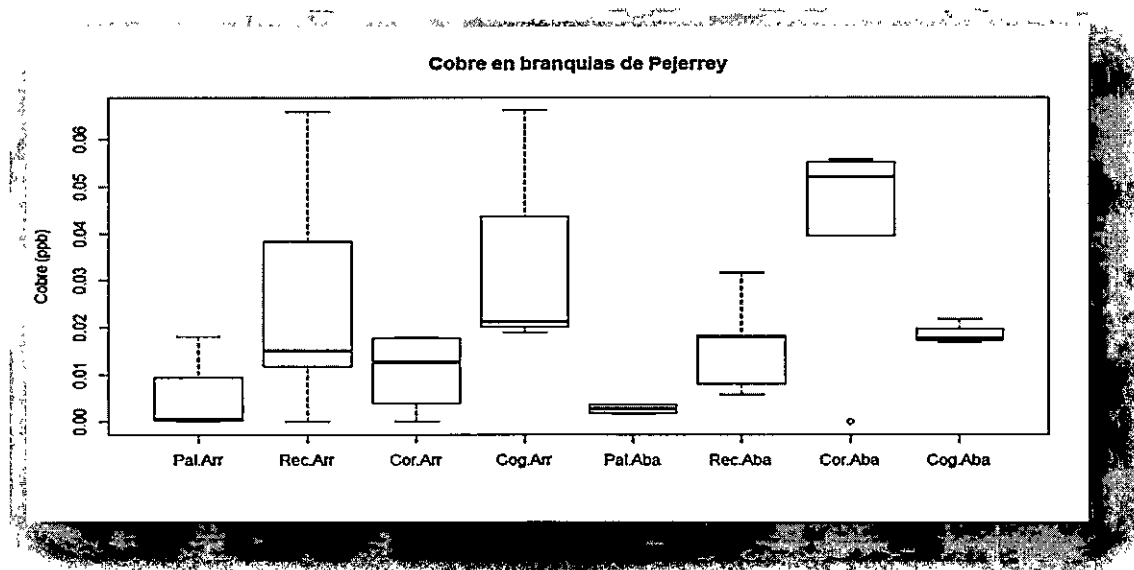


Figura 52 ANOVA para Cu en branquias de pejerrey

En relación al análisis de hígado y músculo de pejerrey se encuentra un comportamiento homogéneo en los embalses y por zona ($p > 0,05$).

3.8.2. Plomo

Plomo muestra diferencias significativas en la acumulación de metales en hígado y músculo de bagre. En la Figura 53 se observan diferencias significativas de concentración de plomo en hígado de bagre entre zonas antes y después del embalse ($p = 0,014$). Esto se evidencia especialmente en la alta concentración de plomo después del embalse Rapel.

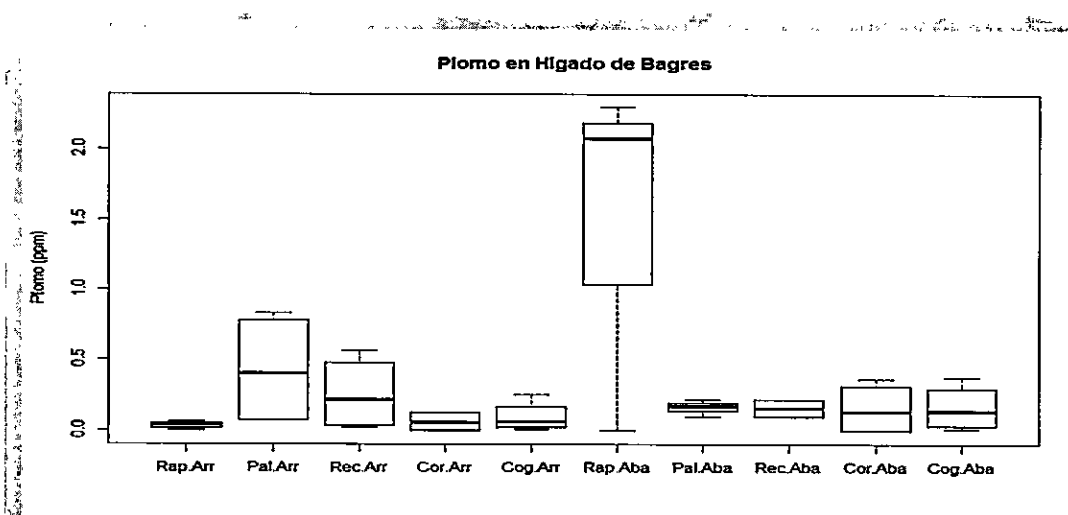


Figura 53 ANOVA para Pb en hígado de bagre

En la Figura 54 se observan diferencias significativas de concentración de plomo en hígado de músculo embalses ($p = 0,007$). Esto se evidencia especialmente en la alta concentración de plomo después del embalse Rapel. En relación al análisis de branquias se encuentra un comportamiento homogéneo en los embalses y por zona ($p > 0,05$).

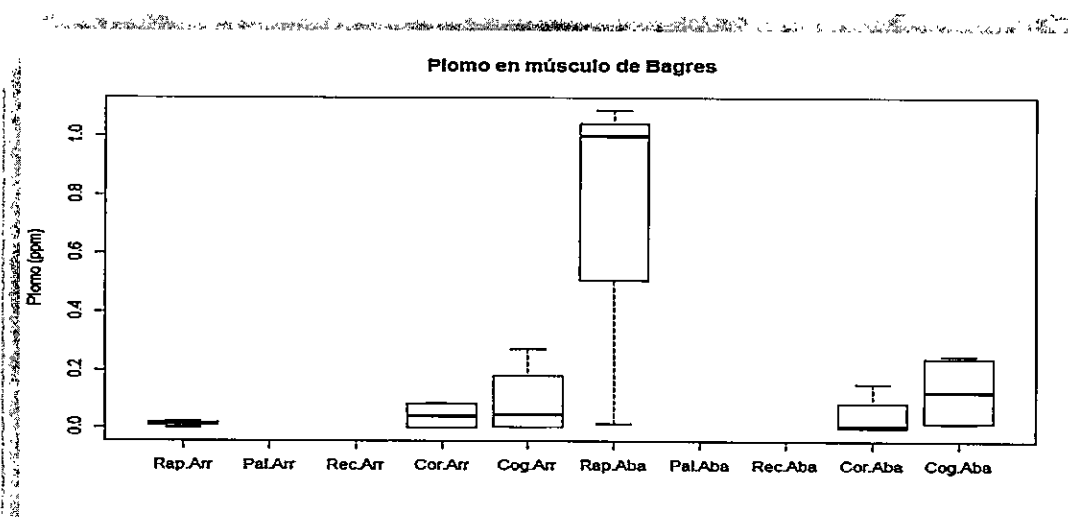


Figura 54 ANOVA para Pb en músculo de bagre

Plomo muestra diferencias estadísticamente significativas en hígado y músculo de pejerrey. La Figura 55 muestra lo que ocurre en hígado que presenta diferencias en los embalses ($p = 0,046$), siendo mayor la acumulación después del embalse Cogotí.

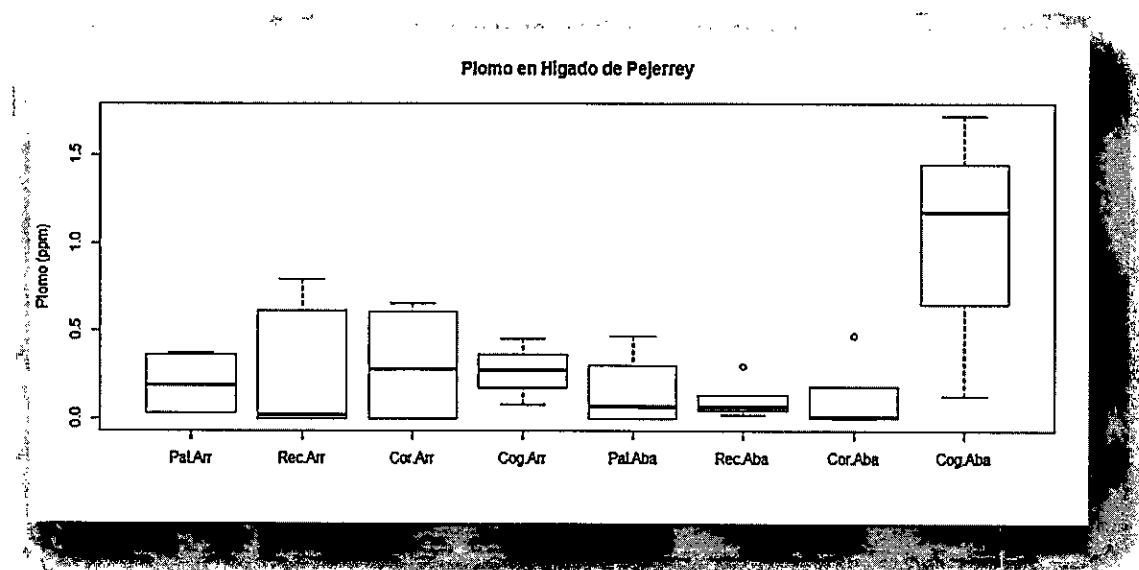


Figura 55 ANOVA para Pb en hígado de pejerrey

En la Figura 56 se observa plomo en músculo de pejerrey y éste presenta diferencias significativas entre los embalses Corrales-Cogotí ($p = 0,022$), La Paloma-Cogotí ($p = 0,0044$) y Recoleta-Cogotí ($p = 0,00364$). La mayor acumulación de plomo se encontró después del embalse Cogotí.

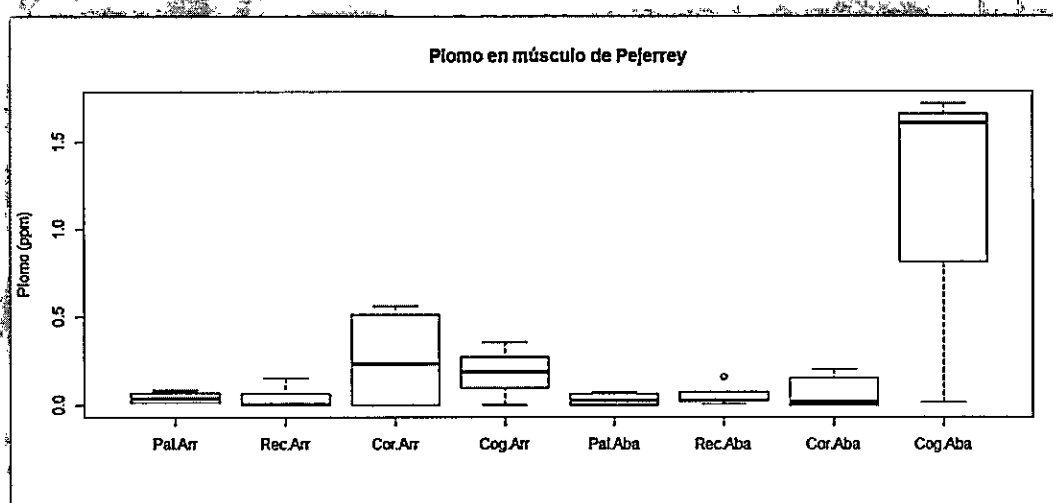


Figura 56 ANOVA para Pb en músculo de pejerrey

3.8.3. Aluminio

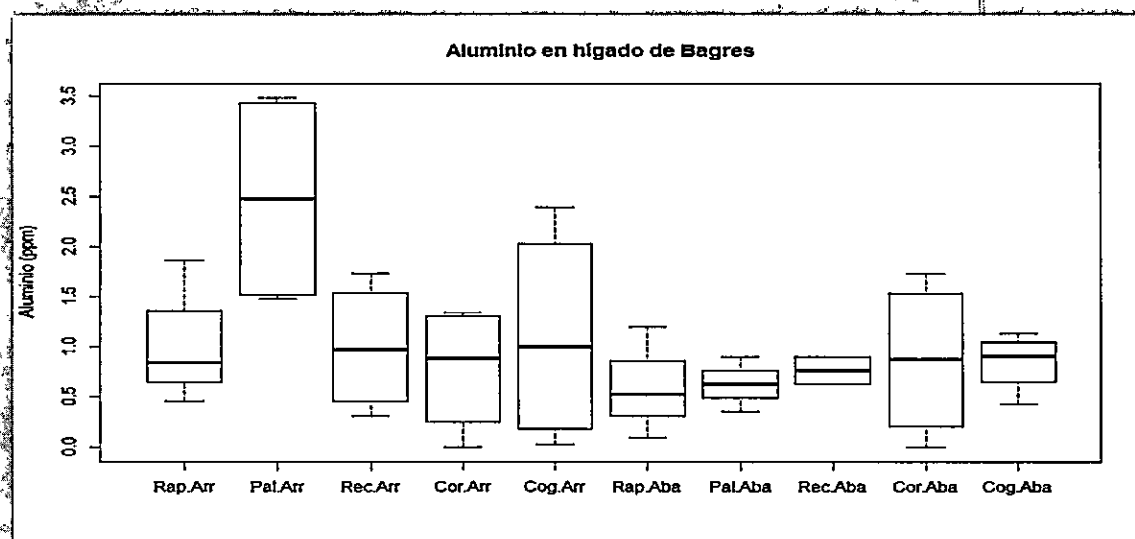


Figura 57 ANOVA para Al en hígado de bagre

En la Figura 57 se observa diferencias estadísticamente significativas para aluminio en hígado de bagre entre zonas del embalse, afluente y efluente, de los embalses ($p =$

0,0497), siendo está más importante en el afluente del embalse La Paloma. En relación al análisis de branquias y músculo en bagre se encuentra un comportamiento homogéneo en los embalses y por zona ($p > 0,05$)

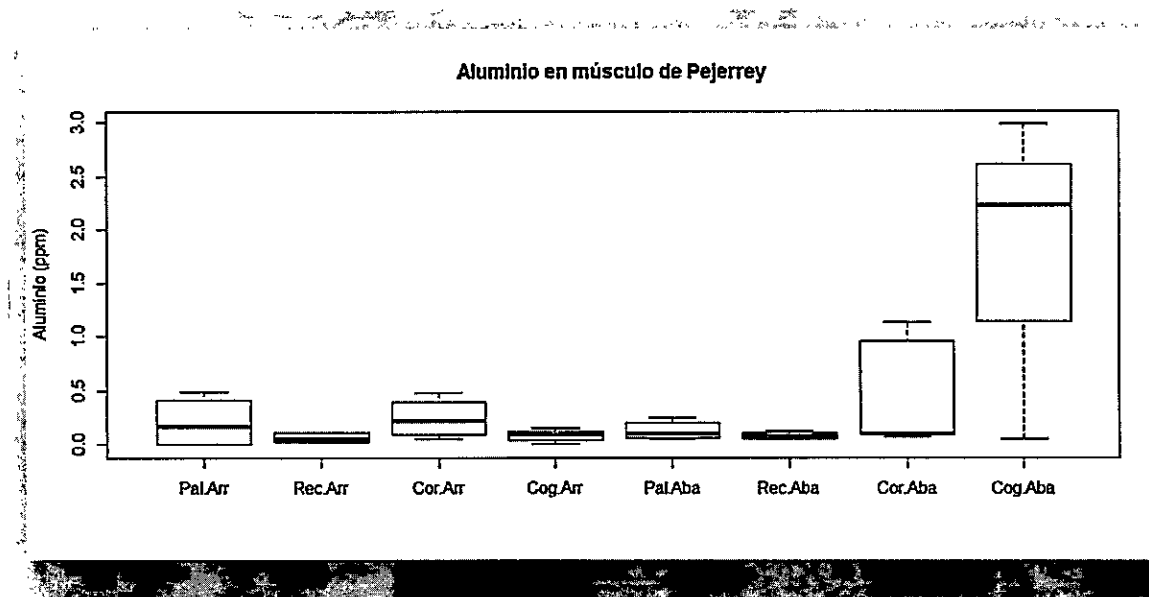


Figura 58 ANOVA para Al en hígado de pejerrey

Para aluminio en músculo de pejerrey (Figura 58) existe diferencia significativa de la concentración entre zonas, afluente y efluente, de los embalses ($p = 0,0487$), siendo la concentración más importante en el efluente del embalse Cogotí.

3.8.4. Hierro

Para hierro, la Figura 59 muestra que existe diferencia significativa entre zonas del embalse Cogotí ($p = 0,050$) en músculo (antes y después del embalse). Los otros embalses no presentan diferencia estadísticamente significativa entre la concentración de hierro en músculo en afluente y efluente de los embalses. En relación al análisis de

branquias e hígado se encuentra un comportamiento homogéneo en los embalses y por zona ($p > 0,05$).

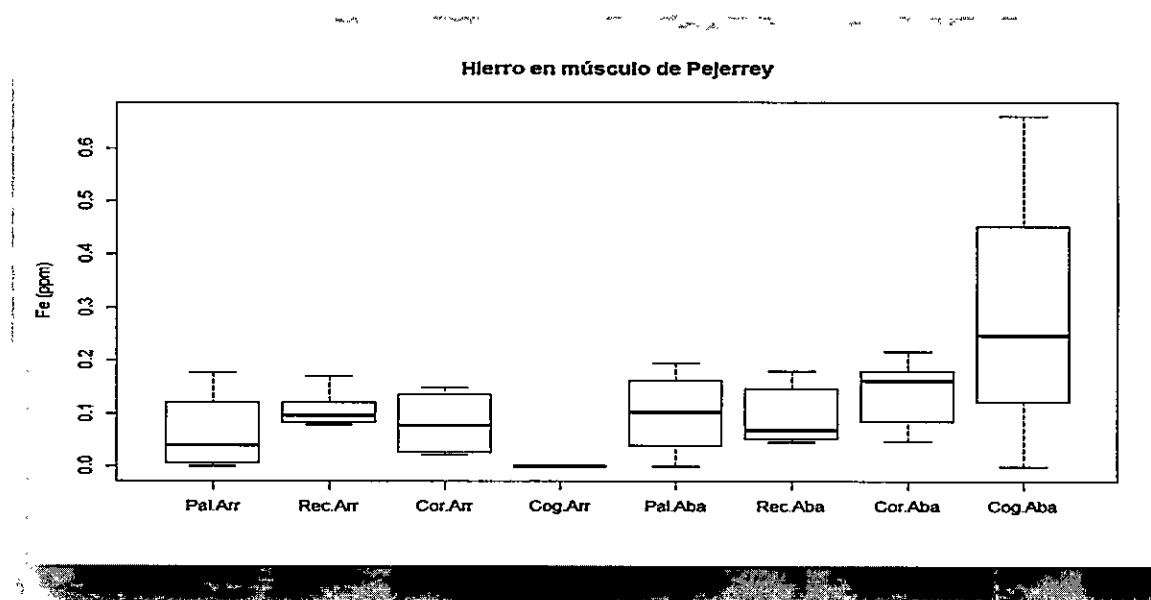


Figura 59 ANOVA para Fe en músculo de pejerrey

Para la especie pejerrey existen diferencias significativas entre zonas antes y después de los embalses, siendo mayor la acumulación de metales, especialmente aluminio, hierro y plomo en el efluente del embalse Cogotí en los tejidos hígado y músculo, mientras en cobre la mayor acumulación se encontró en el efluente del embalse Corrales. Para la especie bagre existen diferencias significativas entre zonas antes y después de los embalses, siendo mayor la acumulación de aluminio, y cobre en el afluente de los embalses La Paloma y Rapel en los tejidos hígado y branquias, mientras que en plomo la mayor acumulación se encontró en el efluente del embalse Rapel.

Así se puede indicar un posible efecto de la presencia de un embalse en la distribución de metales pesados influenciado por las actividades antrópicas que se realicen en el entorno a éstas, como son las actividades mineras antes de los embalses

estudiados como los desechos domiciliarios e industriales directos al embalse como después de éstos.

Además es necesario considerar que el tejido de las especies que mostró mayores diferencias entre zonas de los embalses fue hígado, lo que podría ser un indicador de la bioacumulación de los metales en las especies icticas nativas de este estudio.. En general, Cu se acumula en los afluentes de los embalses, mientras Pb se acumula en el efluente de los embalses.

IV. CONCLUSIONES

En función de los resultados obtenidos en la cuantificación de la concentración en hígado, músculo y branquias en pejerrey y bagre de los metales Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni; Pb y Zn en las cinco zonas de estudio, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ Los metales de mayor concentración encontrados en embalses y zonas fueron Al, Cu, Fe, Pb. En la campaña Alto Caudal 2011 se encontró las más altas concentraciones en todos los embalses estudiados, siendo éstas mayor en el embalse Rapel.
- ✓ El metal que se encontró en forma mayoritaria tanto en los diferentes embalses y en las distintas partes morfológicas estudiadas fue aluminio, metal que no fue detectado en la muestra control.
- ✓ La concentración de metales en afluentes y efluentes depende del metal estudiado, siendo Cu el más acumulado en afluentes y Pb en efluentes (ANOVA anidado) en el embalse Rapel, mientras que el embalse Cogotí mostró mayor acumulación de Cu en el efluente del embalse.
- ✓ El embalse Rapel mostró el mayor efecto en la diversidad de la especies icticas nativas existentes antes y después de la presencia del embalse, ya que en ninguna de las tres campañas estudiadas se encontró la especie pejerrey después del embalse.

- ✓ La concentración de Zn podría ser independiente del embalse y de la especie íctica nativa estudiada ya que se encuentra homogéneamente distribuido en los distintos tejidos de las especies, un comportamiento similar se encontró en la muestra control analizada..
- ✓ El embalse Rapel presenta diferencias significativas en la acumulación de metales pesados entre el afluente y efluente, lo podría indicar un claro efecto de la presencia del embalse.
- ✓ Debido a las características fisicoquímicas de aguas y sedimentos se puede indicar que las especies que podrían estar disponibles para las especies son los hidróxidos y óxidos de los metales, que se encuentran en suspensión o asociados a las partículas en suspensión, por lo que la vía principal de entrada a las especies biológicas son las branquias, en concordancia a que aluminio y cobre se encontraron concentraciones elevadas de éstos metales en branquias.
- ✓ El análisis de componentes principales (ACP) determinó que Al, Fe, Mn, Mo y Zn se comportan relativamente similar mientras que Cu y Pb cambian su comportamiento dependiendo del embalse y la zona de estudio.
- ✓ El análisis mediante ANOVA con permutaciones, indicó que en pejerrey se presentan diferencias significativas en el hígado y músculo en Al, Fe, Cu y Pb, mientras bagre presenta diferencias significativas branquias e hígado en Al, Cu y Pb.
- ✓ Los resultados de la concentración de los micronutrientes y metales pesados normados en Chile por el DS N°977/96, Cu, Pb y Zn, la mayoría de las concentraciones en branquias, hígado y músculo de pejerrey y bagre sobrepasan

los límites establecidos, siendo incluso hasta 1000 veces sobre la norma para Pb y Cu. Cinc en todos los embalses y en las tres campañas estudiadas sobrepasa los valores de la norma chilena, lo que podría indicar un claro efecto tóxico al que están expuestas las especies que habitan en los afluentes y efluentes de los embalses.

- ✓ La concentración de metales detectados es mayor en hígado > branquias > músculo, lo que podría indicar que existe una bioacumulación de éstos en las especies ícticas nativas estudiadas.
- ✓ La especie bagre presenta mayor bioacumulación de metales que la especie pejerrey, lo que puede estar relacionado con el hábitat de las especies.

V. BIBLIOGRAFÍA

- Abida, B., Harikrishna, S., Irfanull A.K. (1999). Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka. *International Journal of ChemTech Research* , 1 (2), 245-249.
- Adler, F. (2006). Los embalses y los recursos hídricos superficiales. *Revista de Facultad de Ciencias Exactas y tecnologías de la Universidad de Tucumán* (27), 1-11.
- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. *Springer* .
- Agah, H., Leermakers, M. Elskens, M., Fatemi, S. R. M., Baeyens, W. (2009). Accumulation of trace metals in the muscle and liver tissue of five species from the Persian Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment* (157), 499-514.
- Amundsen, P., Staldvik, F.J., Ludin, A.A., Kashulin, N.A., Popova, O.A. (1997). Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *The Science of the total environment* , 201, 204-224.
- Analon, A., Muñoz, M.J., Ortiz, J.A. (1984). *Acuulación tisular de cinc, plomo, cobre, hierro y cromo en truchas de río, salmo trutta fario*. Inia/Servicio Ganadería N°19, Acción ecotoxicológica.
- Apte, S. C., Batley, G., Maher, W. A. (2002). Monitoring of trace metals and metalloids in natural waters. En *Environmental monitoring handbook*. Nueva York, USA: McGraw Hill.
- Armendáriz Sáenz, N. I., Aquino Terrazas, M. T., Romero Ortiz, L., Sánchez Villavicencio, M. L., Sobrino Figueroa, A. S., Miranda Arce, M. G. (2008). Evaluación de los parámetros bioquímicos en tres macrofitas acuáticas expuestas a cobre. *Polibotánica* , 26, 149-158.
- Aucoin, J., Blanchard, R., Biliot, C., Partridge, c., Schultz, D., Mandhare, K., Beck, J.N. (1999). Trace metals in fish and sediments from Lake Boeuf Southeastern Louisiana. *Microchemical Journal* , 62, 299-307.

- Berga, L. (2008). *Forma y función de presas y embalses*. Recuperado el Mayo de 2012
- BNC. (2011). *Biblioteca del Congreso Nacional de Chile*. Recuperado el Julio de 2011, de <http://siit2.bcn.cl/nuestropais/region6/hidrografia.htm>
- Bradl, H. B. (2005). Sorces and origins of heavy metals. En *Heavy metals in the environment*. H. B. Bradl.
- Bradl, H.B. (2005). Interactions of heavy metals. En H. Bradl, *Heavy metals in the environment*. H. B. Bradl.
- Burriel Martí, F., Conde Lucena, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1998). *Química analítica cuantitativa* (Decimosexta ed.). Paraninfo.
- Bustamante, C. (2008). *Efectos ambientales generados por la construcción y operación de un embalse*. Bogotá, Colombia.
- Calmano, W., Hong, J., Föstner, U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science Technology* , 9 (28), 223-235.
- Campos, H., Ruiz, V., Gavilán, J. F., Alay, F. (1993). Pesci del fiume Biobío. *Publicazioni di divulgazione* , 5, 7-100.
- Carrasco, A. (2009). Metales pesados en suelos.
- Castañé, P. M., Topalián, M. L., Cordero, R. R., Salibián, A. (2003). Influencia de la especiación de losmetales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Toxicología* , 20, 13-18.
- Chang, L. W. (1996). *Toxicology of metals*. Florida, USA: CRC, Boca Ratón.
- Chen, C. Y., Folt, C. L. (2000). Bioaccumulation and diminution of arsenic and lead in a freshwater food web. *Environmental science technology* , 34, 3878-3884.
- Clements, W.H., Rees, D.E. (1997). Effects of heavy metals on prey abundance, feeding habits, and metal uptake of Brown Trout in the Arkansas River, Colorado. *Transactions of the american fisheries* , 201, 774-785.

- Crompton, T. R. (1997). *Toxicants in aqueous ecosystems*. Chichester, England: John Willey & Sons.
- Dffus, J. (2002). Heavy metals. A meaningless term? *Pure applied chemistry*, 74, 793-807.
- DGA Choapa. (2004). *Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad: cuenca del río Choapa*. Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas.
- DGA, Limarí. (2004). *Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad: cuenca del río Limarí*. Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas.
- DGA, Rapel. (2004). *Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad: cuenca del río Rapel*. Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas.
- Diawara, M., Litt, J. S., Unis, D., Alfonso, N., MArtinez, L., Crock, J., Smith, D., Carsella, J. (2006). Arsenic, cadmium, lead and mercury in surface soils, Colorado: implications for population health risk. *Environmental geochemistry and health*, 28, 297-315.
- Domenech, X. (1995). *Química de la hidrósfera. Origen y destino de los contaminantes*. Madrid: Miraguano.
- Donoso, Denise S., Correa C, D. S., Henríquez, P., Lagos, N. F., Méndez, M. A. (2010). Amphibia, Anura, Calyptocephalellidae, *Telmatobufo bullocki* Schmidt, 1952: Distribution extension, habitat use and geographic distribution map. *Journal of species list and distribution*, 6, 288-300.
- Duarte, W., Rufino, F., Jara, C., Moreno, C., Orellana, A. E. (1971). Ictiofauna del sistema hidrográfico del río Maipo. *Boletín del Museo Nacional de Historia Natural*, 32, 227-268.
- Duffus, J.H. (2002). Heavy metals. A meaningless term? *Pure Appl. Chem.*, 74, 793-807.

- Dural, M., Goksu, M. L. Z., Ozak, A. A. (2007). Investigation of heavy metal level in economically important fish species captured from the Tuzla Lagoon. *Food Chemistry*, 1 (102), 415-421.
- EPA. (2001). *Epa Method 3015a. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.*
- Evans, J. E. & Gottgens, J. F. (2007). Contaminant stratigraphy of the Ballville Reservoir, Sandusky River, NW Ohio: Implications for dam removal. *J. Great Lakes Research*, 2 (33), 182-193.
- FAO. (1983). *Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products.* FAO Fishery Circular N°464.
- Farag, A. M., Woodland, D. F., Goldstein, J. N., Brumbaugh, W., Meyer, J.S. (1998). Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, Benthic Macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Environment Contamination Toxicology*, 34, 119-127.
- Fitchet, D., Boucher, G. (1999). Concentration and mobilisation of Cd, Cu, Pb and Zn by meiofauna populations living in harbour sediment: their role in the heavy metal flux from sediment to food web. *Sci. Total. Environ.*, 243/244, 263-272.
- Gadd, G., Griffiths, A. J. (1978). Microorganismos and heavy metal toxicity. *Microbial Ecology*, 4 (4), 303-317.
- Galán, E., Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10, 48-60.
- Gladyshev, M. I., Gribovskaya, I.V., Moskvicheva, A.V., Muchkina, E. Y., Chuprov, S.M., Ivanova, E.A. (2001). Content of metals in compartement of ecosystem of a Siberian pond. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 41, 151-162.
- Gottgens, J. F. & Evans, J. E. (2007). Implications for Lake Erie sediment budgets and water quality. *J. Great Lakes Research*, 2 (33), 87-89.

- Grosell, M. McDonald, M. D., Walsh, P. J., Wood, C. M. (2004). Effects of prolonged exposure in the marine gulf toadfish (*Opsanus beta*) II: copper accumulation, drinking rate and Na⁺/K⁺-ATPase activity in osmoregulatory tissues. *Aquatic toxicology*, 68, 263-275.
- Habit, E., Parra, O., Valdovinos, C., (2005). Ictiofauna de un sistema fluvial receptor de aguas servidas: respuestas a una nueva planta de tratamiento (río Quilpue, Chile Central). *Gayana zoológica*, 69 (1), 94-103.
- Handy, R. D., Eddy, F. B. (1989). Surface absorption of aluminium by gill tissue and body mucus of rainbow trout, *Salmo gairdnerii*, at the onset of episodic exposure. *Journal of fish biology* (34), 865-874.
- ICOLD. (2010). *International Commission on Large Dams*. Recuperado el 2012, de <http://www.icold-cigb.org/>
- Ingenieros, ECSA. (1993). *Estudio de impacto ambiental de los embalses Macusani y Corani*.
- INGSERVTUR. (2011). Recuperado el JULIO de 2011, de <http://www.ingservtur.cl/proyectosembalses.html>
- Intertournet. (2011). *Embalses, lagos y lagunas en Chile*. Recuperado el Marzo de 2012, de <http://www.intertournet.cl/web5/agua/default.htm>
- Jezierska, B., & Witeska, M. (2001). *Metal toxicity to fish*. University of Podlasie.
- Jurado González, J. A. (2010). *Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa suratlántica andaluza afectados por contaminación difusa*. Tesis Doctoral. Cádiz.
- Jurado Gonzalez, J.A. (2003). *Metodología analítica para el análisis de cadmio en agua de mar. Distribución y comportamiento biogeoquímico de metales pesados en ecosistemas costeros singulares en el Golfo de Cádiz: Río de Huelva y Bahía de Cádiz*. Tesis Doctoral. Cádiz.

- Karadede, H., Ünlü, E. (2000). Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere* , 41, 1371-1376.
- Karadede, H., Ünlü, E. Oymak, S. A. (2004). Heavy metals in mullet, Liza abu, and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environment International* , 2 (30), 183-188.
- Kargin, F. (1996). Seasonal changes in levels of heavy metals in tissues of *Mullus barbatus* and *Spartus aurata* collected from Iskenderun Gulf (Turkey). *Water, Air and Soil Pollution* (90), 557-562.
- Lenntech. (2011). *Water treatment solutions*. Recuperado el Enero de 2013, de <http://www.lenntech.es/periodica/elementos>
- Lozada Zarate, E. . (2008). Determinación de metales pesados en *Cyprinus carpio* en la laguna de Metztlán, Hidalgo, México. *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo* .
- Malik, D. S., Sastry, K. V. (1998). Effects of zinc toxicity on biochemical composition of muscle and liver of murrel (*channa punctatus*). *Environmental International* , 24, 433-438.
- Marcovecchio, J. E., Moreno, V. J., Pérez, A. (1991). Metal accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Marine Environmental Research* (31), 263-274.
- Massaoudi, I., Deli, T., Kessabi, K., Barhoumi, S., Kerkeni, A., Said, K. (2009). Association of spinal deformities with heavy metal bioaccumulation in natural populations of grass goby, *Zosterisessor ophiocephalus* Pallas, 1811 from the Gulf of Gabes (Tunisia). *Environmental Monitoring and Assessment* (156), 551-560.
- McFarland, W. N. & Klontz, G. W. (1969). *Anesthesia in fishes*. Federal Proceedings.
- Ministeria del Medio Ambiente, G. d. (2008). *Reglamento de Clasificación de Especies Silvestres (RCE)*. Recuperado el Mayo de 2013, de

http://www.mma.gob.cl/clasificacionespecies/Anexo_tercer_proceso/DS_51_2008_3erProcesoClasif_completo.pdf

- Morales Vallejos, P. (2009). *Otros modelos de análisis de varianza: variantes de los diseños factoriales*. (F. d. Sociales., Ed.) Recuperado el Marzo de 2013, de <http://www.upcomillas.es/personal/peter/analisisdevarianza/ANOVAOtros.pdf>.
- Mzimela, H. M., Wepener, V., Cyrus, D. P. (2003). Seasonal variation of select metals in sediments, water and tissues of groovy Mollet, *Liza dumerelli* (Mugiliade) from the Mhlathuze Estuary, south Africa. *Marine Pollution Bulletin* , 46, 659-676.
- Navarro, A., Collado, D., Font, X. (1998). Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería). *Tecnología del agua* , 172, 33-45.
- Nesse, A. G. (2003). Aluminio: ¿culpable o inocente? *Química viva* , 2 (1).
- Palaniappan, P. L. R. M., Renju, V. B. (2009). FT-IR study of the effect of zinc exposure on the biochemical contents muscle of *Labeo rohita*. *Infrared physics and technology* , 52, 37-41.
- Poch, Informe. (2010). *Análisis de factores críticos para los planes de vigilancia ambiental de las futuras normas secundarias de calidad de aguas de las cuencas de los ríos Elqui y Limarí*. Gobierno de Chile.
- Poleksic, V., Lenhardt, M., Jaric, L., Djordjevic, D., Gacic, Z., Cvijanovic, G., Raskovic, B. (2010). Liver, Gills and skin histopathology and heavy metal content of the Danube sterlet (. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 3 (29), 515-521.
- Polo, C. (2000). *Estadística multivariable aplicada*. EPOP.
- Pyle, G. G., Rajotte, J. M., Couture, P. (2005). Effects of industrial metals on wild fish populations along a metal contamination gradient. *Ecotoxicology environment* , 61, 287-312.
- Quer-Brossa, S. (1983). *Toxicología industrial*. Barcelona: Salvat editores.

- Reinhold, J. G. (1975). Trace elements a selective survey. *Cinical Chemistry*, 21 (476-500).
- Repetto, M. (1995). *Toxicología avanzada*. Madrid: Díaz Santos S.A.
- Ribeiro Guevara, S., Arribére, M.A. Vigliano, P.H. (2005). Silver contamination on abiotic and biotic compartments of Nahuel Huapi National Park lakes, Patagonia, Argentina. *Sci. Total Environ.* (336), 119-134.
- Rosas, H. (2001). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat, Tesis Doctoral*. Catalunya.
- Ross, L. G. & Ross, B. (1984). *Anaesthetic and sedative techniques for fish*. Scotland: University of Stirling.
- Rovira, J. V. (1993). *Estudio de la contaminación por metales pesados del río Jarama. Tesis Doctoral*. Madrid.
- Rubinson, K., Rubinson, J. (2001). *Análisis Instrumental*. Prentice Hall.
- Ruiz, V. & Marchant, M. (2004). *Ictiofauna de aguas chilenas continentales*. Concepción: Universidad de Concepción.
- Sala, O. E., Chaplin, F. S. (2000). Global Biodiversity scenarios for the year 2100. *Science*, 287, 1770-1775.
- Saunders, D. L., Meeuwing, J. J., Vincent, A. C. J. (2002). Freshwater protected areas: strategies for conservation. (16), 30-41.
- Sernac. (1996). *Reglamento sanitario de los alimentos*. Recuperado el Julio de 2013, de http://www.sernac.cl/wp-content/uploads/leyes/decreto/ds_977-96_reglamento_alimentos.pdf
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001). *Principio de Análisis Instrumental* (Quinta ed.). Mc Graw Hill.
- Tessada, R. (2010). Distribución de elemntos traza metálicos en sedimentos y aguas de la cuenca del río Choapa. En R. Tessada. Santiago.
- Usero, J., Izquierdo, C., Morillo, J., García, I. (2004). Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Environment International* (29), 949-956.

- Vardanyan, L. G. & Ingole, B. S. (2006). Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Environment International* , 32 (2), 208-218.
- Véliz, D., Catalán, L., Pardo, L., Acuña, P., Diaz, A., Poulin, E., Vila, I. (2012). The genus *Basilichthys* (Teleostei: Atherinopsidae) revisited along its Chilean distribution range (21° to 40° S) using variation in morphology and mtDNA. *Revista chilena de historia natural* , 85, 49-59.
- Veliz, D., Vila, I., Copaja, S. (2010). *Contemporary evolution induced by dams: effects on migration and habitat quality*. Santiago: Fondecyt Regular 1100341.
- Vicente-Martorelli, J. J. (2010). *Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa suratlántica andaluza afectados por contaminación difusa*. Cádiz.
- Visnjic-Jeftic, Z., Jaric, I., Jovanovic, Lj., Skoric, S. (2010). Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Pontic shad from the danube river (Serbia). *Microchemical Journal* , 2 (95), 341-344.
- Wright, D. Welbourn, P. (2001). *Environmental toxicology*. Cambridge University Press.
- Ya Fen Wang, How Ran Chan, Lin Chi Wang, Guo Ping Chang Chien. Tsui Chun Tsou. (2010). Characteristics of heavy metals emitted from a heavy oilfueled power plan in Northern Taiwan. *Aerosol and air Quality Research* , 10, 111-118.
- Yilmaz, A. B. (2003). Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb and Zn) in tissues of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Research* (92), 277-281.
- Zhou, H.Y., Cheung, R.Y.H., Chan, K.M., Wong, M.H. (1998). Metal concentrations in sediments and *Tilapia* collected from inland water of Hong Kong. *Water Research* , 32, 3331-3340.

VI. ANEXOS

6.1. ANEXO 1:

- Características físicas, propiedades, fuentes y usos de los metales en estudio.

Metal	Características Físicas	Propiedades	Fuentes y Usos
Al	Color: Blanco. <i>Conductor de electricidad y calor</i>	Densidad: 2,70 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 2450°C Pto. Fusión: 660°C Masa atómica: 26,98 uma	Fuentes: Descomposición de rocas (Bauxita), refineries, fundiciones. Usos: Se utiliza en la construcción (ventanas. Puestas, pestillos, etc.)
Cd	Color: Blanco azulado. <i>Siempre se encuentra asociado al cinc.</i>	Densidad: 8,65 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 765°C Pto. Fusión: 320,9°C Masa atómica: 112,40 uma	Fuentes: Como subproducto de la fundición y refinamiento del cinc, descomposición de rocas, volcanes. Usos: Baterías, anticorrosivos y pigmentos.
Cr	Color: Gris acerado brillante o blanco plateado. <i>Es un metal duro.</i>	Densidad: 7,17 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 2665°C Pto. Fusión: 1875°C Masa atómica: 51,99 uma	Fuentes: Mineral (cromita), acero, peleterías, industrias textiles. Usos: Recubrimiento para galvanizados
Cu	Color: Rojizo con brillo metálico. <i>Metal maleable.</i>	Densidad: 8,96 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 2595°C Pto. Fusión: 1083°C Masa Atómica: 63,54 uma	Fuentes: Sulfuros minerales manufactura metálica, tratamiento de madera. Usos: Agricultura (fungicidas e insecticidas), pigmentos, celdas galvánicas.
Fe	Color: Gris. <i>Metal maleable, dúctil y magnético.</i>	Densidad: 7,86 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 3000°C Pto. Fusión: 1536°C Masa Atómica: 55,85 uma	Fuentes: Corteza terrestre, fundición para siderurgia. Usos: Obtención de aceros estructurales, fabricación de imanes, tintes y abrasivos.

Mn	Color: Plateado metálico. <i>Metal duro, frágil y fácilmente oxidable.</i>	Densidad: 7,43 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 2150°C Pto. Fusión: 1245°C Masa Atómica: uma	Fuentes: Descomposición de minerales (pirolusita) y algunas industrias de pintura y vidrios. Usos: Fabricación de acero, decolorantes de vidrios, desecante de pinturas.
Mo	Color: Gris plateado <i>Es esencial biológicamente.</i>	Densidad: 10,2 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 5560°C Pto. Fusión: 2610°C Masa Atómica: 95,94 uma	Fuentes: Recuperación en minas, subproducto del cobre. Usos: En aceros aleados, pigmentos, catalizadores.
Ni	Color: Blanco plateado. <i>Es un metal duro, dúctil y maleable.</i>	Densidad: 8,9 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 2730°C Pto. Fusión: 1453°C Masa Atómica: 58,71 uma	Fuentes: Corteza terrestre, petróleo, carbón, incineradoras de basura. Usos: Acero inoxidable, catalizador.
Pb	Color: Azulado <i>Posee una gran elasticidad molecular.</i>	Densidad: 11,4 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 1725°C Pto. Fusión: 327,4°C Masa Atómica: 207,19 uma	Fuentes: Descomposición de minerales (galeana) Usos: Aleaciones con otros metales, para la construcción, fabricación de acumuladores, forros para cables, pigmentos, municiones.
Zn	Color: Gris <i>Metal maleable y dúctil. Buen conductor de calor y electricidad.</i>	Densidad: 7,14 gmL ⁻¹ Pto. Ebullición: 906°C Pto. Fusión: 419,5°C Masa Atómica: 65,37 uma	Fuentes: Descomposición mineral (blenda), combustión de carbón, procesado del acero, industria textil. Usos: Aleaciones y recubrimiento protector de otros metales.

6.2. ANEXO 2

- Lugares de toma de muestra
- Embalse La Paloma

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Las Juntas	Río Grande	30°42.956'	70°52.904'	Presencia de animales
2	Escuela	Río Grande	30°42.232'	70°55.348'	Mal Olor Abundante vegetación.
3	Camping	Río Grande	30°41.986'	70°57.358'	Zona de Camping
4	Paloma	Río Huatulame	30°41.548'	71°02.524'	Zona de Camping y de animales
5	Sifón Paloma	Río Huatulame	30°41.385'	71°02.846'	Zona de Camping y de animales

- Embalse Recoleta

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Samo Alto	Río Hurtado	30°24.856'	70°55.628'	Poca pendiente Abundante vegetación Minería de cobre y plata Planta productora de pisco
2	Huampulla	Río Hurtado	30°25.375'	70°58.452'	Poca pendiente Abundante vegetación Agricultura
3	Tabaqueros	Río Hurtado	30°28.260'	71°02.123'	Bajo caudal Canal de regadío para cultivo de paltas
4	Ovalle	Río Hurtado	30°37.385'	71°12.951'	Ciudad de Ovalle Botadero de la ciudad. Extracción de áridos Mal Olor
5	Los Aromos	Río Hurtado	30°37.739'	71°24.113'	

• **Embalse Cogotí**

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Combarbalá	Río Combarbalá	31°10.419'	70°59.901'	Cercano a Minería de cobre y plata
2	Puente	Río Combarbalá	31°10.429'	70°59.907'	Cultivos alledaños pequeños.
3	Ligua Baja	Río Combarbalá	31°01.575'	71°02.946'	Poblaciones alledañas
4	Línea del Tren	Río Huatulame	30°56.384'	71°03.035'	Poblaciones alledañas
5	La Virgen	Río Huatulame	30°55.714'	71°02.525'	Presencia de fangos
6	Los Morales	Río Huatulame	30°56.384'	71°01.821'	Tránsito de vehículos, Cultivos alledaños

• **Embalse Corrales**

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Peladeros	Estero Durazno	31°58.606	70°54.811'	Zona cercana a relaves de mina El Pelambre
2	Cancha	Estero Durazno	31°58.25'	70°55.211'	Presencia de animales y basura
3	Almacén	Estero Durazno	31°57.650	70°55.382'	Poblados cercanos
4	Cortina	Estero Camisas	31°54.286	70°55.253'	Poblados cercanos
5	Puente	Estero Camisas	31°54.189	70°55.250'	Poblados cercanos
6	Niños	Estero Camisas	31°51.809	70°58.195'	Poblados Cercanos

- **Embalse Rapel**

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Cachapoal 1	Rio Cachapoal	34°22.847	71°14.428	Extracción de Áridos, Desarrollo de Minería de Cobre El Teniente
2	Cachapoal 2	Rio Cachapoal	34°22.484	71°14.705	Poblados Cercanos
3	Cachapoal 3	Rio Cachapoal	34°22.250	71°14.810	Presencia tubos de descargas
4	Rapel 1	Rio Rapel	33°56.742	71°43.913	Variación de Caudal
5	Rapel 2	Rio Rapel	33°56.742	71°44.123	Lugar de Camping
6	Rapel 3	Rio Rapel	33°56.416	71°44.402	Lugar de Camping

6.3. ANEXO 3:

- Variables de optimización para digestión de muestras biológicas

T° Mantenimiento (°C)	Potencia %	Tiempo mantenimiento (min)
-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1
1	-1	1
-1	1	1
1	1	1
-1,68179	0	0
1,68179	0	0
0	-1,68179	0
0	1,68179	0
0	0	-1,68179
0	0	1,68179
0	0	0
0	0	0
0	0	0

6.4. ANEXO 4

- Concentración de metales por órgano, especie, y sitio (afluente y efluente)
- Embalse La Paloma

LA PALOMA ALTO CAUDAL 2010

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	<LD	<LD	0,452	<LD	<LD	<LD	<LD	2,968	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu	0,018	0,006	0,012	0,474	0,575	0,033	0,004	0,017	0,153	0,016	0,011	0,015
Fe	2,467	1,007	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,484	<LD	0,196	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,175	0,048	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn	0,532	0,171	0,291	<LD	0,191	0,185	0,160	0,225	0,126	1,430	0,251	0,225

LA PALOMA BAJO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,049	<LD	<LD	0,041	0,072	<LD	<LD	0,439	<LD	-	-	-
Cu	<LD	0,0172	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0054	0,004	<LD	-	-	-
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,330	<LD	-	-	-
Mn	<LD	0,118	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,158	<LD	-	-	-
Mo	0,0024	0,0018	0,0001	0,0017	0,0007	0,0004	0,0325	0,0007	0,0006	-	-	-
Pb	0,018	0,030	0,014	0,028	0,040	0,0005	0,006	0,014	<LD	-	-	-
Zn	0,153	0,181	0,137	0,308	0,343	0,221	0,257	0,159	0,216	-	-	-

LA PALOMA ALTO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,425	0,706	0,165	1,752	3,432	0,583	0,087	0,272	0,058	1,207	0,773	0,058
Cu	0,193	0,392	0,002	0,001	0,018	0,000	0,002	0,035	0,001	0,009	0,018	0,000
Fe	0,234	0,563	0,122	0,823	1,919	0,321	0,494	0,403	0,104	1,087	1,049	0,095
Mn	0,029	0,024	0,003	<LD	<LD	<LD	0,067	0,018	0,007	0,041	0,062	0,007
Mo	0,001	0,004	0,001	0,008	0,009	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
Pb	0,208	0,361	0,068	0,460	0,782	0,377	0,246	0,302	0,064	0,402	0,156	0,057
Zn	0,143	0,175	0,099	0,191	0,155	0,246	0,213	0,242	0,104	0,005	0,205	0,030

- Embalse Recoleta

RECOLETA ALTO CAUDAL 2010

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-
Cu	0,052	0,119	0,046	0,016	0,002	0,031	0,007	0,053	0,039	-	-	-
Fe	0,325	0,239	<LD	0,987	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-
Mo	0,254	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,234	0,228	<LD	-	-	-
Pb	<LD	<LD	<LD	0,1264	<LD	<LD	0,0453	0,055	0,027	-	-	-
Zn	0,192	0,216	0,129	0,335	0,890	0,182	0,200	0,176	0,132	-	-	-

RECOLETA BAJO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,334	0,460	0,055	1,075	0,611	0,102	0,081	0,115	0,070	-	-	-
Cu	<LD	<LD	0,034	<LD	<LD	0,016	0,032	0,167	0,017	-	-	-
Fe	0,385	0,436	0,084	0,843	0,810	0,097	0,140	0,618	0,127	-	-	-
Mn	0,186	0,228	0,086	0,273	<LD	0,068	0,093	0,071	<LD	-	-	-
Mo	0,0062	0,0063	0,0009	0,0101	0,0017	0,0010	0,0006	0,0009	0,0004	-	-	-
Pb	<LD	0,021	0,006	0,019	0,026	0,006	0,0003	0,017	0,005	-	-	-
Zn	0,195	0,315	0,117	0,289	0,312	0,168	0,172	0,160	0,102	-	-	-

RECOLETA ALTO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	-	-	-	0,675	1,537	0,658	0,050	0,126	0,120	-	-	-
Cu	-	-	-	0,115	0,267	0,0164	0,0058	0,0175	0,0441	-	-	-
Fe	-	-	-	1,106	1,616	0,2678	0,309	0,753	0,084	-	-	-
Mn	-	-	-	<LD	<LD	<LD	0,094	0,124	0,019	-	-	-
Mo	-	-	-	0,0002	0,0048	0,0042	0,0006	0,0009	0,0002	-	-	-
Pb	-	-	-	0,3212	0,4786	0,4613	0,0507	0,2126	0,0927	-	-	-
Zn	-	-	-	0,138	0,167	0,135	0,157	0,116	0,103	-	-	-

• Embalse Cogotí

COGOTÍ ALTO CAUDAL 2010

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,385	1,471	<LD	<LD	0,968	<LD
Cu	0,066	0,013	0,003	0,002	0,001	<LD	0,017	0,020	<LD	0,005	0,034	0,003
Fe	0,401	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,556	1,658	<LD	0,701	1,021	<LD
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mo	1,994	<LD	<LD	<LD	<LD	0,391	0,540	0,778	0,045	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,124	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn	0,207	0,264	0,203	0,213	0,480	0,177	0,221	0,214	0,204	0,341	0,355	0,229

COGOTÍ BAJO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,106	0,106	0,134	0,196	0,027	0,066	0,725	0,193	<LD	1,199	0,437	0,111
Cu	0,007	0,007	<LD	<LD	<LD	0,003	0,006	0,000	0,000	0,005	0,031	<LD
Fe	0,130	0,076	<LD	<LD	<LD	0,012	0,648	0,345	0,026	0,635	0,288	0,853
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	0,077	0,186	0,151	0,044	<LD	<LD	<LD	0,074
Mo	0,001	0,0003	0,0003	0,008	0,0001	0,0004	0,008	0,006	0,002	0,009	0,0004	0,001
Pb	0,000	0,000	0,016	0,028	0,007	0,001	0,007	0,013	0,013	0,066	0,016	0,015
Zn	0,337	0,153	0,161	0,320	0,151	0,247	0,199	0,184	0,099	0,254	0,156	0,173

COGOTI ALTO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,873	0,665	<LD	2,690	2,030	0,400	0,778	2,555	2,602	0,554	1,008	0,167
Cu	0,020	0,021	0,033	0,529	0,148	0,023	0,027	0,020	<LD	0,147	0,082	0,162
Fe	0,567	0,929	<LD	1,136	0,652	0,111	<LD	0,885	<LD	0,736	0,716	0,184
Mn	0,137	0,049	0,020	0,647	0,407	0,028	0,085	0,266	0,033	<LD	<LD	<LD
Mo	0,0004	0,001	<LD	0,021	0,004	0,004	<LD	0,001	0,0005	0,002	0,0004	0,0004
Pb	0,258	0,364	0,278	1,924	0,167	0,183	0,574	1,757	1,664	0,804	0,299	0,243
Zn	0,117	0,110	0,054	<LD	<LD	0,112	<LD	<LD	<LD	0,128	0,111	0,123

• Embalse Corrales

CORRALES ALTO CAUDAL 2010

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,878	1,524	0,090	1,171	1,341	0,086	0,168	1,142	0,098	0,460	0,429	0,133
Cu	0,008	0,027	0,040	<LD	<LD	<LD	0,022	0,059	0,018	0,036	0,245	0,150
Fe	0,946	2,558	0,137	1,023	1,103	0,057	0,149	3,037	0,066	0,287	0,746	0,146
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002	0,003	0,0001	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn	0,155	0,206	0,111	0,878	1,601	0,256	0,173	0,245	0,131	0,268	0,315	0,202

CORRALES BAJO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	-	-	-	-	-	-	0,518	0,502	0,071	<LD	<LD	0,178
Cu	-	-	-	-	-	-	<LD	<LD	<LD	0,002	0,009	0,010
Fe	-	-	-	-	-	-	0,046	0,602	0,217	0,078	0,060	0,236
Mn	-	-	-	-	-	-	0,141	0,208	<LD	0,042	0,012	0,133
Mo	-	-	-	-	-	-	0,003	0,002	<LD	0,001	<LD	<LD
Pb	-	-	-	-	-	-	0,024	0,001	0,011	0,004	0,011	0,010
Zn	-	-	-	-	-	-	0,259	0,242	0,145	0,185	0,168	0,169

CORRALES ALTO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,389	0,433	0,389	2,578	0,887	0,129	2,172	4,355	1,042	4,539	<LD	<LD
Cu	0,017	0,184	0,005	0,439	0,121	0,071	0,056	0,172	0,054	0,250	0,092	0,087
Fe	0,512	0,231	0,027	<LD	1,025	0,202	0,943	1,239	0,172	2,131	<LD	<LD
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mo	0,0018	0,0029	0,0007	0,0023	0,0022	0,0007	0,0012	0,0019	0,0003	0,0012	0,0019	0,0006
Pb	0,324	0,605	0,514	1,324	0,125	0,085	<LD	0,323	0,177	0,917	<LD	<LD
Zn	0,119	0,096	0,092	0,175	0,202	0,250	0,148	<LD	0,116	0,141	<LD	<LD

- Embalse Rapel

RAPEL ALTO CAUDAL 2010

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,505	3,183	1,531	4,352	<LD	7,386	-	-	-	-	-	-
Cu	0,050	0,096	0,025	0,114	0,008	0,008	-	-	-	-	-	-
Fe	0,743	3,429	0,761	8,255	0,626	7,917	-	-	-	-	-	-
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-	-	-	-
Mo	0,001	0,001	0,000	0,114	0,008	0,010	-	-	-	-	-	-
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-	-	-	-
Zn	0,144	0,137	0,053	0,453	0,193	0,145	-	-	-	-	-	-

RAPEL BAJO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	0,332	0,431	0,096	0,573	1,159	0,086	<LD	<LD	<LD	-	-	-
Cu	0,237	0,351	0,089	0,405	0,661	0,174	0,014	0,014	0,013	-	-	-
Fe	0,941	<LD	0,354	0,580	1,333	0,265	0,367	0,223	<LD	-	-	-
Mn	0,310	0,303	<LD	0,272	0,431	0,104	<LD	<LD	<LD	-	-	-
Mo	0,009	0,004	0,013	0,002	0,001	0,001	<LD	<LD	<LD	-	-	-
Pb	0,054	0,086	0,019	0,046	0,054	0,010	0,022	0,001	0,022	-	-	-
Zn	0,264	0,320	0,108	0,276	0,306	0,135	0,222	0,151	0,118	-	-	-

RAPEL ALTO CAUDAL 2011

	Afluente						Efluente					
	Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)			Pejerrey (mgg ⁻¹)			Bagre (mgg ⁻¹)		
	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús	Bran	Híg	Mús
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,428	0,868	0,739
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,146	0,317	0,147
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,589	0,861	<LD
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,138	0,179	0,054
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,004	0,002	0,001
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,575	2,185	1,044
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<LD	<LD	0,093

6.5. ANEXO 5:

Programa de Calentamiento de Horno de Grafito

Programa de calentamiento de Cu

Paso	T° (°C)	Tiempo (s)	Modo	Flujo (Lmin ⁻¹)
1	150	20	Rampa	0,1
2	250	10	Rampa	0,1
3	800	10	Rampa	1,0
4	800	10	Paso	1,0
5	800	3	Paso	0,0
6	2300	2	Paso	0,0
7	2500	2	Paso	1,0

Programa de Calentamiento de Mo

Paso	T (°C)	Tiempo (s)	Modo	Flujo (Lmin ⁻¹)
1	150	20	Rampa	0,1
2	250	10	Rampa	0,1
3	1000	10	Rampa	1,0
4	1000	10	Paso	1,0
5	1000	3	Paso	0,0
6	2600	3	Paso	0,0
7	2700	2	Paso	1,0

6.6. ANEXO 6

- Límites de detección para análisis de metales por campaña
- Atomización por llama

VERANO 2011	Al	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Prom. Blancos	0,1889	0,0026	0,0016	0,0079	0,1288	0,0015	0,0130	0,0164
Desvest (SD)	0,0744	0,0002	0,0002	0,0007	0,0046	0,0002	0,0097	0,0015
LD [mg/L]	0,4122	0,0144	0,0661	0,2291	0,1425	0,0390	0,0421	0,0599
LC [mg/L]	0,9330	0,0218	0,1032	0,3466	0,1745	0,0680	0,1099	0,0895

INVIERNO 2011	Al	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Prom. Blancos	0,0021	0,0027	0,0017	0,0150	0,0021	0,0023	0,0013	0,0202
Desvest (SD)	0,0002	0,0001	0,0002	0,0028	0,0002	0,0003	0,0001	0,0007
LD [mg/L]	0,4721	0,0310	0,0708	0,5092	0,3744	0,0561	0,0650	0,0757
LC [mg/L]	0,6644	0,0164	0,1093	0,9357	0,5737	0,0899	0,1260	0,0927

- Atomización electrotérmica

VERANO 2011	Cu	Mo
Prom. Blancos	0,0860	0,0015
Desvest (SD)	0,0093	0,0001
LD [mgL ⁻¹]	0,0035	0,0002
LC [mgL ⁻¹]	0,0055	0,0003

INVIERNO 2011	Cu	Mo
Prom. Blancos	0,0448	0,0069
Desvest (SD)	0,0012	0,0005
LD [mgL ⁻¹]	0,0006	0,0009
LC [mgL ⁻¹]	0,0007	0,0012

6.7. ANEXO 7

- Determinaciones *in situ* de pH y potencial redox en alto Caudal 2010 y Bajo Caudal 2011

AGUA SUPERFICIAL								
Embalse	pH				Eh (mV)			
	Alto Caudal 2010		Bajo Caudal 2011		Alto Caudal 2010		Bajo Caudal 2011	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Rapel	8,72 ± 0,54	9,25 ± 0,18	8,54 ± 0,37	8,88 ± 0,10	97,0 ± 6,21	105,5 ± 13,22	110,83 ± 21,01	119,0 ± 5,76
Corrales	8,24 ± -0,34	7,30 ± 0,16	s/caudal	8,05 ± 0,10	82,87 ± 20,27	30,17 ± 8,30	s/caudal	74,67 ± 5,72
La Paloma	8,37 ± 0,33	8,63 ± 0,08	8,18 ± 0,33	8,55 ± 0,45	93,0 ± 4,04	98,5 ± 4,04	78,75 ± 17,78	98,75 ± 24,57
Recoleta	8,43 ± 0,08	8,29 ± 0,03	8,11 ± 0,08	8,37 ± 0,05	88,5 ± 5,19	80,25 ± 1,5	76,0 ± 4,24	90,50 ± 5,69
Cogotí	8,37 ± 0,23	8,45 ± 0,15	7,93 ± 0,08	8,67 ± 0,43	31,50 ± 20,99	40,17 ± 20,93	72,5 ± 3,87	110,5 ± 23,2

SEDIMENTO								
Embalse	pH				Eh (mV)			
	Alto Caudal		Bajo Caudal		Alto Caudal		Bajo Caudal	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Rapel	8,73 ± 0,16	9,07 ± 0,69	7,35 ± 0,27	7,33 ± 0,23	97,5 ± 5,0	103,0 ± 4,8	64,33 ± 17,10	24,50 ± 80,96
Corrales	7,96 ± 0,13	7,27 ± 0,26	s/caudal	7,41 ± 0,13	66,2 ± 6,4	26,2 ± 13,6	s/caudal	42,67 ± 11,8
Paloma	7,69 ± 0,38	7,57 ± 0,47	6,99 ± 0,12	7,42 ± 0,63	43,7 ± 20,7	37,0 ± 24,2	47,50 ± 10,47	49,0 ± 40,15
Recoleta	7,79 ± 0,33	7,54 ± 0,08	6,95 ± 0,06	7,40 ± 0,14	50,2 ± 18,7	31,0 ± 2,7	22,0 ± 14,26	49,0 ± 13,15
Cogotí	7,12 ± 0,51	7,66 ± 0,16	7,28 ± 0,29	7,32 ± 0,28	31,5 ± 19,9	40,2 ± 21,2	46,75 ± 22,13	60,0 ± 28,08

6.8. ANEXO 8

- Valores de Cu, Pb y Zn sobre las normas de referencia nacional e internacional.
- La Paloma

ORIGEN		ESPECIE	TEJIDO	Cu	Cu	Pb	Pb	Zn	Zn
				antes	después	antes	después	antes	después
				mgg ⁻¹					
La Paloma	AC 2010	pejerrey	branquia	0,018	0,004	<LD	<LD	0,532	0,160
			hígado	0,006	0,017	<LD	<LD	0,171	0,225
			músculo	0,012	0,153	<LD	<LD	0,291	0,126
		bagre	branquia	0,474	0,016	<LD	<LD	<LD	1,430
			hígado	0,575	0,011	0,175	<LD	0,191	0,251
			músculo	0,033	0,015	0,048	<LD	0,185	0,225
	BC 2010	pejerrey	branquia	<LD	0,005	0,018	0,006	0,153	0,257
			hígado	0,0172	0,004	0,030	0,014	0,181	0,159
			músculo	<LD	<LD	0,014	<LD	0,137	0,216
		bagre	branquia	<LD	-	0,028	-	0,308	-
			hígado	<LD	-	0,04	-	0,343	-
			músculo	<LD	-	0,0005	-	0,221	-
	AC 2011	pejerrey	branquia	0,190	0,001	0,210	0,250	0,140	0,210
			hígado	0,390	0,040	0,360	0,300	0,170	0,240
			músculo	0,003	0,002	0,070	0,060	0,100	0,100
		bagre	branquia	0,001	0,010	0,460	0,400	0,190	0,010
			hígado	0,020	0,020	0,780	0,160	0,150	0,210
			músculo	0,005	0,004	0,380	0,060	0,250	0,030

- Recoleta

ORIGEN		ESPECIE	TEJIDO	Cu	Cu	Pb	Pb	Zn	Zn
				antes	después	antes	después	antes	después
				mgg ⁻¹					
Recoleta	AC 2010	pejerrey	branquia	0,052	0,007	< LD	0,0453	0,192	0,2
			hígado	0,119	0,053	< LD	0,055	0,216	0,176
			músculo	0,046	0,039	< LD	0,027	0,129	0,132
		bagre	branquia	0,016	-	0,126	-	0,335	-
			hígado	0,002	-	-	-	0,89	-
			músculo	0,031	-	-	-	0,182	-
	BC 2010	pejerrey	branquia	< LD	0,032	-	0,0003	0,195	0,172
			hígado	< LD	0,167	0,021	0,017	0,315	0,16
			músculo	0,034	0,017	0,006	0,005	0,117	0,102
		bagre	branquia	< LD	-	0,019	-	0,289	-
			hígado	< LD	-	0,026	-	0,312	-
			músculo	0,016	-	0,006	-	0,168	-
	AC 2011	pejerrey	branquia	-	0,0058	-	0,0507	-	0,157
			hígado	-	0,0175	-	0,213	-	0,116
			músculo	-	0,0441	-	0,093	-	0,103
		bagre	branquia	0,115	-	0,321	-	0,138	-
			hígado	0,267	-	0,479	-	0,167	-
			músculo	0,0164	-	0,461	-	0,135	-

• Cogotí

ORIGEN		ESPECIE	TEJIDO	Cu	Cu	Pb	Pb	Zn	Zn
				antes	después	antes	después	antes	después
				mgg ⁻¹					
Cogotí	AC 2010	pejerrey	branquia	0,066	0,017	< LD	< LD	0,207	0,221
			hígado	0,013	0,020	< LD	0,124	0,264	0,214
			músculo	0,003	< LD	< LD	< LD	0,203	0,204
		bagre	branquia	0,002	0,005	< LD	< LD	0,213	0,341
			hígado	0,001	0,034	< LD	< LD	0,480	0,355
			músculo	< LD	0,003	< LD	< LD	0,177	0,229
	BC 2010	pejerrey	branquia	0,007	0,006	0,0001	0,007	0,337	0,199
			hígado	0,007	0,0002	0,0001	0,013	0,153	0,184
			músculo	< LD	0,0001	0,0016	0,013	0,161	0,099
		bagre	branquia	< LD	0,005	0,028	0,066	0,320	0,254
			hígado	< LD	0,031	0,007	0,016	0,151	0,156
			músculo	0,003	< LD	0,001	0,015	0,247	0,173
	AC 2011	pejerrey	branquia	0,020	0,027	0,258	0,574	0,117	< LD
			hígado	0,021	0,020	0,364	1,757	0,110	< LD
			músculo	0,033	< LD	0,278	1,664	0,054	< LD
		bagre	branquia	0,529	0,147	1,924	0,804	< LD	0,128
			hígado	0,148	0,082	0,167	0,299	< LD	0,111
			músculo	0,023	0,162	0,183	0,243	0,112	0,123

- Corrales

ORIGEN		ESPECIE	TEJIDO	Cu	Cu	Pb	Pb	Zn	Zn
				antes	después	antes	después	antes	después
mgg ⁻¹									
Corrales	AC 2010	pejerrey	branquia	0,008	0,022	< LD	< LD	0,155	0,173
			hígado	0,027	0,059	< LD	< LD	0,206	0,245
			músculo	0,04	0,018	< LD	< LD	0,111	0,131
		bagre	branquia	< LD	0,036	< LD	< LD	0,878	0,268
			hígado	< LD	0,245	< LD	< LD	1,601	0,315
			músculo	< LD	0,150	< LD	< LD	0,256	0,202
	BC 2010	pejerrey	branquia	-	< LD	-	0,024	-	0,259
			hígado	-	< LD	-	0,001	-	0,242
			músculo	-	< LD	-	0,011	-	0,145
		bagre	branquia	-	0,002	-	0,004	-	0,185
			hígado	-	0,009	-	0,011	-	0,168
			músculo	-	0,010	-	0,010	-	0,169
	AC 2011	pejerrey	branquia	0,017	0,056	0,324	< LD	0,119	0,148
			hígado	0,184	0,172	0,605	0,323	0,096	< LD
			músculo	0,005	0,054	0,514	0,177	0,092	0,116
		bagre	branquia	0,439	0,250	1,324	0,917	0,175	0,141
			hígado	0,121	0,092	0,125	< LD	0,202	< LD
			músculo	0,071	0,087	0,085	< LD	0,250	< LD

- Rapel

ORIGEN		ESPECIE	TEJIDO	Cu	Cu	Pb	Pb	Zn	Zn
				antes	después	antes	después	antes	después
Rapel	AC 2010	pejerrey	branquia	0,050	-	< LD	-	0,144	-
			hígado	0,096	-	< LD	-	0,137	-
			músculo	0,025	-	< LD	-	0,053	-
		bagre	branquia	0,114	-	< LD	-	0,453	-
			hígado	0,008	-	< LD	-	0,193	-
			músculo	0,008	-	< LD	-	0,145	-
	BC 2010	pejerrey	branquia	0,237	-	0,054	-	0,264	-
			hígado	0,351	-	0,086	-	0,320	-
			músculo	0,089	-	0,019	-	0,108	-
		bagre	branquia	0,405	0,014	0,046	0,022	0,276	0,222
			hígado	0,661	0,014	0,054	0,001	0,306	0,151
			músculo	0,174	0,013	0,010	0,022	0,135	0,118
	AC 2011	pejerrey	branquia	-	-	-	-	-	-
			hígado	-	-	-	-	-	-
			músculo	-	-	-	-	-	-
		bagre	branquia	-	0,146	-	1,575	-	-
			hígado	0,121	0,092	0,125	< LD	0,202	< LD
			músculo	0,071	0,087	0,085	< LD	0,250	< LD

6.9. ANEXO 9

- ANOVA anidado con permutaciones para bagre

Branquias bagre								
		Al	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
sitio	P	0,302	0,663	0,683	0,572	0,219	0,640	0,617
embalse	P	0,958	0,026	0,616	0,035	0,068	0,068	0,980
interacción	P	0,800	0,793	0,196	0,936	0,453	0,453	0,278
Hígado bagre								
		Al	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
sitio	P	0,350	0,085	0,152	0,665	0,766	0,050	0,819
embalse	P	0,050	0,044	0,342	0,198	0,045	0,107	0,224
interacción	P	0,154	0,240	0,604	0,996	0,663	0,004	0,833
Músculo bagre								
		Al	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
sitio	P	0,926	0,566	0,233	0,913	0,076	0,127	0,083
embalse	P	0,320	0,314	0,769	0,443	0,377	0,351	0,067
interacción	P	0,670	0,099	0,113	0,211	0,581	0,007	0,828

- ANOVA anidado con permutaciones para pejerrey

Branquias pejerrey								
		Al	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
sitio	P	0,046	0,041	0,497	0,578	0,765	0,065	0,567
embalse	P	0,701	0,944	0,037	0,597	0,165	0,933	0,446
interacción	P	0,388	0,051	0,975	0,754	0,311	0,172	0,279
Hígado pejerrey								
		Al	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
sitio	P	0,739	0,086	0,538	0,487	0,348	0,047	0,744
embalse	P	0,371	0,927	0,586	0,079	0,115	0,456	0,912
interacción	P	0,071	0,895	0,238	0,422	0,272	0,044	0,819
Músculo pejerrey								
		Al	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
sitio	P	0,011	0,874	0,044	0,116	0,746	0,007	0,665
embalse	P	0,007	0,473	0,009	0,374	0,243	0,088	0,666
interacción	p	0,009	0,367	0,048	0,821	0,255	0,007	0,487

6.10. ANEXO 10

• Análisis de componentes principales

Rapel							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
desviación estándar	1,847	1,293	1,017	0,682	0,548	0,257	0,232
proporción de varianza %	48,72	23,87	14,78	6,67	4,29	0,941	0,77
proporción acumulada %	50,13	72,59	87,37	94,03	98,28	99,23	100,0

La Paloma							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
desviación estándar	1,607	1,29	1,027	0,938	0,632	0,552	0,337
proporción de varianza %	36,88	23,78	15,08	12,58	5,702	4,363	1,623
proporción acumulada %	36,88	60,66	75,74	88,31	94,02	98,34	100,0

Recoleta							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
desviación estándar	1,765	1,342	0,984	0,785	0,515	0,452	0,1699
proporción de varianza %	44,51	25,75	13,84	8,805	3,796	2,913	0,413
proporción acumulada %	44,51	70,23	84,07	92,88	96,68	99,59	100,0

Corrales							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
desviación estándar	1,574	1,437	0,9622	0,9109	0,5972	0,4882	0,3261
proporción de varianza %	35,4	29,5	13,23	11,85	5,095	3,406	1,519
proporción acumulada %	35,4	64,9	78,13	89,98	95,08	98,48	100,0

Cogotí							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
desviación estándar	1,574	1,437	0,9622	0,9109	0,5972	0,4882	0,3261
proporción de varianza %	56,43	17,80	12,29	5,993	4,133	1,898	1,455
proporción acumulada %	56,43	74,23	86,52	92,51	96,64	98,85	100,0