



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y
OCEANOGRÁFICAS



VARIACIÓN INTERANUAL DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN POR
METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL
GOLFO DE ARAUCO, CHILE.

Angel Moira Salgado Arriagada

Seminario de Título presentado al
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA DE LA UNIVERSIDAD DE
CONCEPCIÓN

Para optar al Título de
BIOLOGA MARINA

Concepción - Chile.

Abril, 2024.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA

Este seminario de título ha sido realizado en el Departamento de Oceanografía de la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas.

Profesor Guía

Dr. Marco Salamanca.
Universidad de Concepción, Concepción.

Ha sido aprobada por la
Siguiente Comisión Evaluadora

Dr. Silvio Pantoja.
Universidad de Concepción, Concepción.

Dr. Eduardo Hernández.
Universidad de Concepción, Concepción.

Jefe de Carrera

Dr. Ariel Valenzuela Saldías
Universidad de Concepción, Concepción.

DEDICATORIA

Dedicado a mi hijo por el amor y la motivación que me brinda cada día para cumplir mi sueño y lograr las metas.

También quiero agradecer especialmente a mis amigos que han sido una familia con su apoyo incondicional durante este proceso y a mi familia madre, padre y abuelos.

Gracia por estar a mi lado, por motivarme y por celebrar mis logros.

Con amor y gratitud.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al profesor, el Dr. Marco Salamanca, por la oportunidad que me otorgo al permitirme realizar esta investigación. Su dedicación, apoyo, orientación, conocimiento y compromiso durante la elaboración de mi tesis han sido fundamentales para alcanzar este logro.

Además de expresar mi gratitud a todos los docentes de la carrera, agradecer su apoyo, formación integral, material facilitado, consejos y por formarme en esta profesión que tanto me gusta y han sentado las base para mi desarrollo académico y personal.

A todos ustedes, mi mayor reconocimiento y gratitud.

INDICE DE CONTENIDOS.

INDICE DE FIGURAS.....	vii
INDICE DE TABLAS.	vii
INDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUCCIÓN.	11
1.1. Hipótesis de Trabajo.	14
1.2. OBJETIVOS.	14
Objetivos específicos.	14
2. MATERIALES Y MÉTODOS.	15
2.1. Área de estudio.....	15
2.2. Obtención de datos.	16
2.3. Análisis de metales.....	17
2.4. Análisis de datos.	18
2.5. Cálculos de índices de contaminación.	18
2.5.1. El Factor de Enriquecimiento.	18
2.5.2. Índice de Geoacumulación.....	19
2.5.3. Índice de carga contaminante.....	20
2.6. Análisis Estadístico.	21
3. RESULTADOS.....	21
3.1. Concentración de metales en el sedimento marino.	21
3.1.1 Cadmio.....	22
3.1.2. Cobre.....	22
3.1.3 Hierro.	23
3.1.4 Zinc.	24
3.1.5. Aluminio.	25
3.1.6. Concentración anual de metales.....	25
3.2. Factor de enriquecimiento.....	27
3.3. Índice de Geoacumulación.....	29
3.4. Índice de carga contaminante.....	31

3.5.- Análisis de componentes principales	32
3.6. Análisis de Tendencia	35
4. DISCUSIÓN.	38
4.1. Variabilidad interanual de las concentraciones de metales en sedimentos	38
4.2. Determinación de índices de contaminación.....	40
4.2.1. Factor de enriquecimiento.....	40
4.2.2. Índice de geoacumulación.....	41
4.2.3. Índice de carga de contaminante.....	42
4.3. Análisis estadístico.....	43
4.3.1. ACP de los índices de contaminación.....	43
4.3.2. Análisis de tendencia del Mann-Kendall para los índices de contaminación calculados.	44
5. CONCLUSIONES.	45
6. BIBLIOGRAFIA.	46

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación del Factor de Enriquecimiento y sus relaciones con la calidad del sedimento. Elaboración propia a partir de la información de Arisekar et al. (2022)	19
Tabla 2. Índice de geoacumulación (Igeo) y sus relaciones con la calidad del sedimento de Müller 1981. (Muyulema-Allaica et al., 2019).	20
Tabla 3. Concentración anual del año 2015 al año 2022 de metales pesados Fe, Zn, Cu, Cd y Al ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del GA.	25
Tabla 4. Valores proporcionados de autovectores de cada variable de índices de contaminación clasificados en del año 2015 al 2022 que entrega el Análisis de Componentes Principales.	33
Tabla 5. Test Mann Kendall del año 2015 al año 2022 para las variables de índices de contaminación del Factor de Enriquecimiento (FE) e Índice de Geoacumulación (Igeo) para cada metal, y el Índice de Carga Contaminante (PLI) del conjunto de metales, en el Golfo	35
Tabla 6. Concentración de metales ($\mu\text{g/g}$) en sedimentos del presente estudio comparados con estudios realizados en el Golfo de Arauco.	38

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo (rojos y el amarillo) en Golfo de Arauco (8 estaciones en total). Fuente: Elaboración propia.	17
Figura 2. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Cd ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	22
Figura 3. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Cu ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	23
Figura 4. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Fe ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	24
Figura 5. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Zn ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	24
Figura 6. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Al ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	25
Figura 7. Box plot del Factor de Enriquecimiento para metales de a) Cd, b) Cu, c) Zn y d) Fe, para los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco desde el año 2015 al año 2022.	28

Figura 8. Igeo de metales a) Cd, b) Cu, c) Zn y d) Fe en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco desde el año 2015 al año 2022.	31
Figura 9. Box plot del Índice de Carga Contaminante (PLI) del conjunto total de los metales interanual desde el año 2015 al año 2022 en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	32
Figura 10. ACP efectuado para parámetros medidos en sedimentos superficiales de los indicadores de contaminación FE, Igeo y PLI interanual (2015-2022) de los metales Cd, Cu, Fe y Zn en el Golfo de Arauco.	34
Figura 11. Tendencia para cada serie temporal del 2015 al 2022 de los índices contaminantes de Factor de Enriquecimiento (FE) e Índice de Geoacumulación (Igeo) para cada metal, y el Índice de Carga Contaminante (PLI) de total de metales, en el sedimento superficial del GA.	38
Figura 12. Los Valores calculados del FE en este estudio para Cd, Cu, Fe y Zn en sedimentos del Golfo de Arauco.	41
Figura 13. Valores de I geo de los metales Cd, Cu, Fe y Zn en sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.	42
Figura 14. Valores calculados en el presente estudio para PLI.....	43

RESUMEN.

Los sedimentos marinos actúan como sumideros de metales pesados y contaminantes provenientes de diversas fuentes, por procesos naturales y antrópicos en la zona costera. Por lo tanto, en el presente estudio se analizan las concentraciones de metales pesados Cadmio (Cd), Hierro (Fe), Zinc (Zn) y Cobre (Cu) en sedimentos superficiales del Golfo de Arauco desde el año 2015 hasta el año 2022 a partir de una base de datos de un programa de vigilancia ambiental del Sistema Nacional de Información de Fiscalización Ambiental (SNIFA), para definir el contenido de metales pesados interanual, cuya variación fue: Cd 0,064-0,15 $\mu\text{g/g}$; Cu 12,55-7,09 $\mu\text{g/g}$; Fe 29883-15247 $\mu\text{g/g}$; Zn 39,50-30,62 $\mu\text{g/g}$ y Aluminio (Al) 78791-18107 $\mu\text{g/g}$; utilizados para evaluar el grado de contaminación en los sedimentos mediante los Índice de Geoacumulación (Igeo), el Índice de Carga Contaminante (PLI) y el Índice de Factor de Enriquecimiento (FE), los cuales no presentaron contaminación para los metales seleccionados a excepción del hierro en el FE que indicó un enriquecimiento moderado. Los resultados obtenidos revelan una variabilidad interanual, determinada con el análisis estadístico de Análisis de Componentes Principales (ACP) y el test Mann Kendall en los índices de contaminación para los metales seleccionados, que indica una tendencia y una mayor relación en los niveles de Cd y Cu a lo largo del tiempo, demostrando la utilidad de los índices de contaminación en la evaluación de la calidad ambiental y su relación con la actividad industrial y humana en el Golfo de Arauco.

Palabras clave: Metales pesados, sedimentos, Golfo de Arauco, SNIFA, FE, Igeo, PLI, ACP, Mann Kendall.

ABSTRACT.

Marine sediments act as sinks for heavy metals and pollutants from various sources, due to natural and anthropogenic processes in the coastal zone. Therefore, in the present study, the concentrations of heavy metals cadmium (Cd), iron (Fe), zinc (Zn) and copper (Cu) in surface sediments of the Gulf of Arauco are analyzed from 2015 to 2022 from a database of an environmental monitoring program of the National Environmental Control Information System (SNIFA), to evaluate the interannual content of heavy metals, whose variation was: Cd 0.064-0.15 $\mu\text{g/g}$; Cu 12.55-7.09 $\mu\text{g/g}$; Fe 29883-15247 $\mu\text{g/g}$; Zn 39.50-30.62 $\mu\text{g/g}$ and Aluminum (Al) 78791-18107 $\mu\text{g/g}$; used to evaluate the degree of contamination in the sediments through the Geoaccumulation Index (Igeo), the Pollutant Load Index (PLI) and the Enrichment Factor Index (EF), which did not present contamination for the selected metals except for iron in the FE which indicated a moderate enrichment. The results obtained reveal an interannual variability, determined with the statistical analysis of Principal Component Analysis (PAC) and the Mann Kendall test in the contamination indices for the selected metals, which indicates a trend and a greater relationship in the levels of Cd and Cu over time, demonstrating the usefulness of contamination indices in the evaluation of environmental quality and its relationship with industrial and human activity in the Gulf of Arauco.

Keywords: Heavy metals, sediments, Gulf of Arauco, FE, Igeo, PLI, PAC, Mann Kendall.

1. INTRODUCCIÓN.

Durante las últimas décadas, Chile ha experimentado un notable aumento de actividades en sus zonas costeras, fuertemente influenciados por el desarrollo socioeconómico, evidenciando el crecimiento de las actividades industriales y la expansión de los asentamientos humanos en estas áreas (Hidalgo, 2017; CRUBC, 2012). Esta estrecha relación determina la influencia directa de diversas actividades humanas, como centros urbanos, actividad pesquera, turística, puertos e industrias, sobre las zonas litorales marinas adyacentes, lo que las hace propensas a registrar los impactos de dichas actividades (Wang et. al., 2015). Debido a estas condiciones, la zona costera recibe un flujo constante de residuos contaminantes que provienen de diversas fuentes industriales y domésticas situadas en la costa, lo que afecta las condiciones ambientales de la zona en mayor o menor medida, dependiendo de la magnitud de este, particularmente en las áreas más industrializadas (Hernández et. al. 2020; Baggio, 2019).

Entre estos contaminantes, se encuentran los metales pesados, tanto de origen natural como antropogénico, presentes en minerales y además necesarios para la biota en cantidades muy pequeñas, ya que son esenciales para muchos procesos. Sin embargo, un aumento en su concentración puede volverse perjudicial y peligroso para los organismos (Wu et. al., 2018) debido a la alta toxicidad, especialmente aquellos metales que son bioacumulados y biomagnificados en la cadena trófica, como el Hg, Cd y Pb (Baggio, 2019). Los metales pesados, se pueden acumular en los sedimentos acuáticos, lo que resalta la importancia de comprender sus procesos de liberación y acumulación (Francés et al., 2017; Salah et. al., 2012). Por ende, la descarga de estos metales al ambiente acuático es motivo de preocupación debido a su alta capacidad para adsorberse en material particulado y depositarse en los sedimentos marinos (Arisekar et. al., 2022).

La presencia de metales pesados en los sedimentos marinos cercanos a las costas es crucial para comprender la contaminación asociada con la actividad industrial y los desechos provenientes de los ríos que desembocan en el mar (Salazar et. al., 2004). Estos sedimentos desempeñan un papel fundamental en la captación, almacenamiento, liberación y transferencia de metales entre los diferentes compartimentos ambientales, lo

que puede ocasionar problemas ambientales, como el deterioro del ecosistema y la afectación de los recursos vivos, además de representar un riesgo para la seguridad alimentaria y la salud pública (Reyes et. al., 2016).

A su vez, los sedimentos actúan como extensos hábitats y reservorios de contaminantes, almacenando los metales que ingresan al sistema acuático desde diversas fuentes, como la escorrentía superficial, los ríos y la deposición atmosférica (Baggio, 2019). Estos sedimentos entonces pueden ser indicadores ambientales importantes del efecto humano en ambientes costeros y estuarinos (Birch, G. 2017), ya que registran la variabilidad espacio-temporal de los procesos biogeoquímicos y transportan y almacenan metales potencialmente nocivos (Zhang et. al., 2014). Los estudios de sedimentos en las zonas costeras proporcionan información valiosa sobre los niveles históricos de contaminación en el ecosistema, siendo los metales pesados un componente destacado entre los contaminantes (Torres, 2023).

Por otra parte, una de las áreas más productiva en las zonas costeras de Chile es el Golfo de Arauco (GA) (Hernández et. al., 2011). Este golfo es reconocido como un importante polo de actividad urbana, industrial y un centro de desove y reclutamiento de especies de peces, lo que lo convierte en un área de alta riqueza hidrobiológica. (Landaeta y Castro, 2006). En el interior del Golfo de Arauco se ubican más de 20 áreas de manejo y explotación de recursos bentónicos (AMERB), donde se lleva a cabo una intensa actividad extractiva. Esta situación le otorga al área una complejidad especial, ya que está sujeta a cambios o alteraciones físicas y químicas, como la deposición de sedimentos y la contaminación térmica, así como el aporte de nutrientes por contaminación urbana e industrial. Estos factores afectan a este cuerpo de agua semi-cerrado, que concentra un importante aumento de actividades antropogénicas que hacen que esta zona reciba un flujo constante de residuos provenientes de emisarios industriales y domésticos ubicados en la costa (Hernández et. al., 2020).

Mediante una aproximación geoquímica de los sedimentos, se puede generar una herramienta para investigar el grado de contaminación y evaluar el riesgo ambiental en entornos acuáticos (Shafie et. al., 2013). Conocido el problema medioambiental que

representan los elementos traza tóxicos, derivado de su carácter persistente y no biodegradable que provoca su acumulación e integración en la red trófica y en los ciclos biogeoquímicos, surge la necesidad de manejar el grado de contaminación de los sedimentos. Muchos países han establecido diferentes valores de referencia para cada uno de los metales, lo que ha permitido una mejor planificación y gestión ambiental y se ha convertido en una forma de control de las entidades ambientales que permite evaluar los impactos, lo que dependerá del metal y la disponibilidad de sus características fisicoquímicas (Salamanca M., 2019).

Para comprender la presencia y el impacto de los metales basados como contaminantes, se emplean diversos índices de contaminación que son herramientas útiles en estudios ambientales para evaluar y relativizar la cantidad de contaminantes en un área específica, permitiendo así determinar con mayor precisión el grado de contaminación y su impacto en los sedimentos para metales seleccionados (Salamanca M., 2019). Entre estos índices se encuentra el Factor de Enriquecimiento (EF) que distingue entre la influencia antropogénica y natural de la concentración de metales en sedimentos, el cual se basa en una normalización de la concentración de metales con un elemento de referencia estable, como por ejemplo, Aluminio (Al) que está presente en la corteza terrestre (Barbieri, 2016); el Índice de Geoacumulación (Igeo) permite evaluar cuantitativamente la contaminación de los sedimentos por metales traza y el Índice de Carga Contaminante (PLI) es un índice empírico utilizado para medir la contaminación por un conjunto de metales (Arisekar et al., 2022).

En este estudio, se evalúa el grado de contaminación mediante la concentración de metales pesados Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Hierro (Fe) y Zinc (Zn), utilizando índices de calidad obtenidos a partir de la base de datos del ministerio de medio ambiente disponibles en el Sistema Nacional de Información de Fiscalización Ambiental (SNIFA) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco (GA) entre los años 2015 hasta el año 2022. Se complementa con herramientas estadísticas como el Análisis de Componentes Principales (ACP) para identificar posibles relaciones entre los indicadores de contaminación. Además, se evalúa la variación temporal de estos indicadores a través de la prueba de tendencia de Mann-Kendall, con el propósito de comprender los posibles cambios

ambientales o impactos humanos ocurridos en un periodo de ocho años en los metales seleccionado de sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

1.1. Hipótesis de Trabajo.

A partir de una información de metales en los sedimentos del Golfo de Arauco ¿Se podría evaluar el grado de contaminación mediante el uso de índices en metales seleccionados (Cd, Cu, Fe, Zn) en el área de estudio a lo largo del tiempo, asociados a un aumento de la actividad industrial y humana en la zona analizada?

1.2. OBJETIVOS.

Objetivo General.

Evaluar el grado de contaminación de metales traza seleccionados (Cu, Zn, Cd y Fe) en sedimentos en el sector SE (Sur-E) del Golfo de Arauco (GA), utilizando la base de datos ambiental del Programa de Monitoreo Marino de la Planta de Celulosa Arauco disponible en el Repositorio de Datos Ambientales del Ministerio de Medio Ambiente del SNIFA, entre los años 2015 al año 2022.

Objetivos específicos.

- I. Disponer de una base de datos de concentración de los metales Cd, Cu, Fe y Zn en los sedimentos superficiales y analizar una variación interanual de estos en el área SE del Golfo de Arauco.
- II. Determinar el Factor de Enriquecimiento (FE) de los metales seleccionados en los sedimentos por sobre los niveles de referencia.
- III. Evaluar el Índice de Geoacumulación (Igeo) de los metales en los sedimentos.
- IV. Determinar el Índice de Carga Contaminante (PLI) para evaluar el nivel de contaminación acumulativa de metales de los sedimentos del Golfo de Arauco.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. Área de estudio.

Este estudio se realizó en la zona costera frente a la VIII Región ubicada en el Golfo de Arauco (36°45' S hasta 37°10'S, Chile) que corresponde al mayor sistema semicerrado de la zona centro de Chile, que tiene como límite sur a Punta Lavapié, en la comuna de Arauco y como límite norte a la desembocadura del río Bío Bío. El agua del Golfo de Arauco presenta un patrón de circulación de corrientes altamente variable, donde los forzantes como el viento, la marea y la influencia de agua dulce participan en diferentes grados y además de presentar procesos de recirculación al interior del golfo debido a la presencia de la isla Santa María en su extremo occidental, formando un área semicerrada de gran importancia que genera dos entradas de agua, la Boca Grande y la Boca Chica, ambas relacionadas con la circulación oceánica dentro del Golfo de Arauco. La presencia del cañón del Biobío en el sector norte del Golfo de Arauco, tiene un rol en el intercambio de agua subsuperficial y cercanas al fondo desde la zona oceánica hacia la costa. Estas entradas están asociadas a períodos de intensificación y relajación de la surgencia costera, siendo focos destacados de este fenómeno. La surgencia costera en esta zona se caracteriza por transportar la capa superficial del agua costa afuera, influenciada principalmente por factores físicos como el viento. Además, se destaca la presencia de una alta actividad de remolinos de mesoescala en esta región. Estos procesos, junto con la formación de plumas de surgencia y el transporte de masas de agua advectada por la surgencia costera, son responsables de la notable productividad observada en el Golfo de Arauco (Contreras, 2017; Hernández et al., 2020).

En el Golfo de Arauco, se identifican 30 emisarios, de las cuales 27 son descargas directas al golfo y 3 están ubicadas cerca de la desembocadura del río Biobío, a menos de 5 km de distancia de la misma. Esta área se destaca por ser una de las zonas costeras con una intensa actividad pesquera y una diversidad de actividades extractivas. Además, se caracteriza por la presencia de múltiples usos industriales, termoeléctricas, agrícola, forestal y urbanos, lo que le confiere una especial complejidad debido a su alta riqueza de recursos hidrobiológicos. Como resultado de estas condiciones, la zona experimenta un

aporte constante de residuos provenientes de diversos emisarios industriales y domésticos situados en la costa. Estos aportes de residuos tienen un impacto significativo en las condiciones ambientales de la zona, especialmente en las áreas más industrializadas. (Hernández et al., 2020).

2.2. Obtención de datos.

Los datos utilizados en esta investigación fueron recopilados del Sistema Nacional de Información de Fiscalización Ambiental (SNIFA), en la sección datos abiertos, (<https://snifa.sma.gob.cl/DatosAbiertos>) que concentra a lo informado en el Proyecto Modernización Ampliación Planta Arauco (MAPA) desde la información del otoño del año 2015 hasta el año 2022. Estos datos estacionales fueron sistematizados y entregados en el presente documento. Complementariamente, los datos evaluados de diferentes puntos de ubicación fueron agrupados para obtener los datos anuales de los metales seleccionados en sedimentos superficiales en el Golfo de Arauco, considerándose los puntos ubicados como muestra la Figura 1.

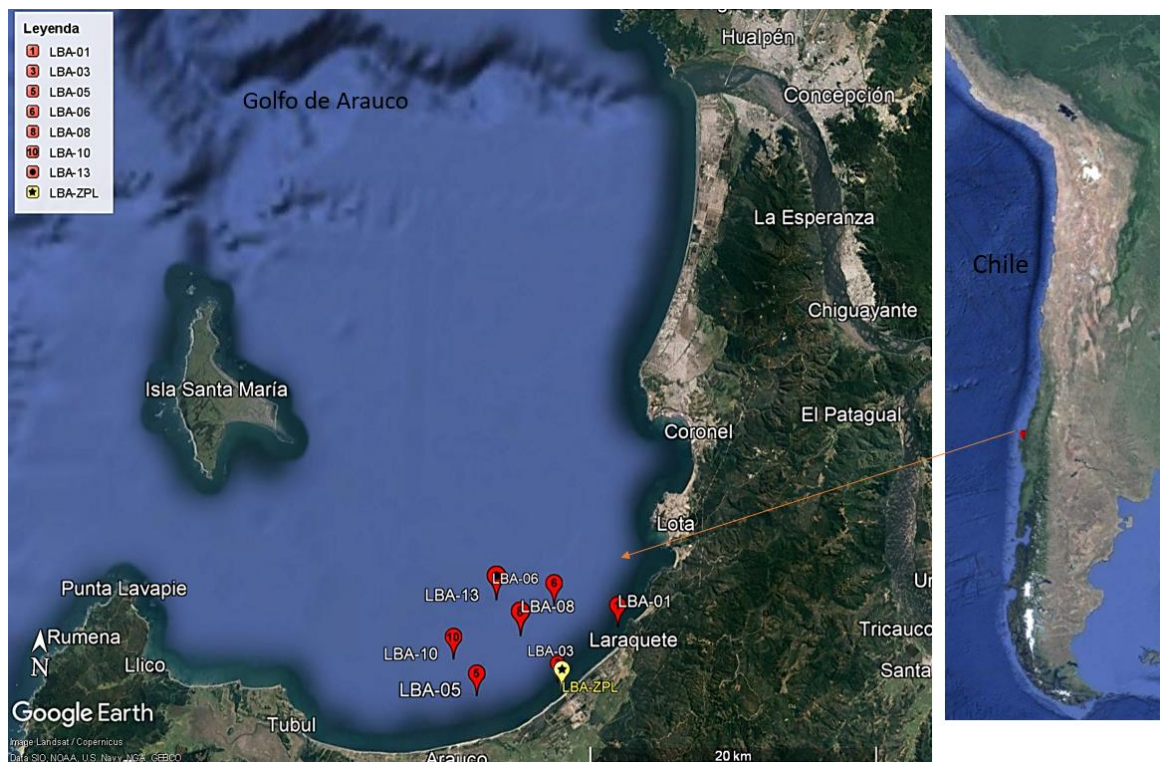


Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo (rojos y el amarillo) en Golfo de Arauco (8 estaciones en total). Fuente: Elaboración propia.

2.3. Análisis de metales.

La concentración de los metales Cd, Cu, Fe y Zn (incluido al AL) obtenidos en el SNIFA se analizaron en el Laboratorio de Oceanografía Química (LOQ), del Departamento de Oceanografía de la Universidad de Concepción, Chile y se sometieron a un proceso de secado en una estufa de convección Shellab FX 28-2. En cada muestra se determinó la densidad aparente de metales para luego proceder a una digestión ácida (HNO₃ y HCL) correspondiente a la base con metales extraíbles ambientales disponible. Posteriormente los metales se cuantifican, mediante un equipo de espectrometría de emisión óptica acoplado por inducción (ICP-OES) marca Perkin Elmer modelo optima 7000 DV, utilizando el método EPA 3051 A. Para asegurar la calidad de los análisis se utilizaron

materiales de referencia de sedimentos certificados por la National Research Council Canadá (NRC).

2.4. Análisis de datos.

La concentración de los metales obtenidos en la base de datos del SNIFA fueron promediados para obtener un valor anual y con esta información realizar el análisis interanual de los metales Cd, Cu, Zn y Fe (incluido el Al), para utilizarlos en los cálculos de los índices de contaminación de metales en sedimentos superficiales del GA.

2.5. Cálculos de índices de contaminación.

Los índices de contaminación para determinar el grado de contaminación con respecto a las concentraciones de metales (Cd, Cu, Zn y Fe) en sedimentos del Golfo de Arauco se calcularon utilizando el valor de referencia local, que permite una evaluación más precisa de los niveles de elementos en los sedimentos (Taylor & McLennan, 1995). Para estimar el nivel de referencia local, se utilizaron otras concentraciones de metales Cd, Cu, Zn y Fe (incluido el Al) obtenidas en las muestras del testigo en el Golfo de Arauco del trabajo de tesis de Bermedo L. (2023) para usarlas como los valores basales en los cálculos de los índices de contaminación.

Los índices son:

2.5.1. El Factor de Enriquecimiento.

Se evaluó el Factor de Enriquecimiento (FE) que distingue entre influencias antropogénicas y naturales sobre la concentración de metales pesados en los sedimentos. Este índice es una evaluación sistemática útil de los niveles de contaminación en el medio ambiente (Arisekar et. al., 2022). El FE se calculó de acuerdo a Müller (1981) método:

$$FE = \frac{(\text{Metal/Al}) \text{ Muestra}}{(\text{Metal/Al}) \text{ Fondo}}$$

Dónde: “Muestra de metal/Al” es la relación metal/Al de las concentraciones muestra; “Fondo de metal/Al” es el valor de fondo natural. El Al se utiliza como normalizador en el presente estudio ya que es un elemento mineral resistente a procesos de meteorización química, es decir, que no tienen mayores transformaciones en ciclos geoquímicos, debido a que no hay variación en la concentración con la profundidad y proviene esencialmente de la corteza terrestre (Muyulema-Allaica et al., 2019). Con este índice se define en la Tabla 1 la clasificación del grado de alteración de los sedimentos.

Tabla 1. Clasificación del Factor de Enriquecimiento y sus relaciones con la calidad del sedimento. Elaboración propia a partir de la información de Arisekar et al., (2022).

Valores de FE	Interpretación FE
FE < 2	Deficiencia a enriquecimiento mínimo.
2 < FE < 5	Enriquecimiento moderado.
5 < FE < 20	Enriquecimiento significativo.
20 < FE < 40	Enriquecimiento muy elevado.
FE > 40	Enriquecimiento extremadamente elevado.

Un valor de FE entre 0.5 y 1.5 sugiere que los metales pueden provenir totalmente de la corteza terrestre o de procesos de meteorización naturales, en tanto que, un FE superior a 1.5 indica que una porción de material es aportada por procesos de meteorización no naturales, fuentes distintas a la corteza terrestre o fuentes antrópicas (Hernández et al., 2019).

2.5.2. Índice de Geoacumulación

El índice de geoacumulación (I_{geo}) de Müller (1969) se ha utilizado para determinar la contaminación por metales pesados en sedimentos marinos y compara la concentración del metal en estudio con la concentración de metales en la corteza terrestre. Se diferencia del FE en que incorpora un factor de corrección de 1,5. Este I_{geo} se calcula de la siguiente manera (Ramos et al., 2021):

$$I_{geo} = \log_2 (C_n/1.5B_n)$$

Donde C_n es la concentración del elemento en el sedimento y B_n es el valor de referencia o preindustrial de dicho metal. El factor 1,5 se utiliza para representar eventuales variaciones en el nivel base del metal medido en el ambiente y como factor de corrección para analizar la posible fluctuación de los valores de fondo (Arisekar et al., 2022).

Tabla 2. Índice de geoacumulación (Igeo) y sus relaciones con la calidad del sedimento de Müller 1981. (Muyulema-Allaica et al., 2019).

Valor	Interpretación de Igeo
$I_{geo} \leq 0$	No contaminado
$0 \leq I_{geo} \leq 1$	No contaminado a poco contaminado
$1 \leq I_{geo} \leq 2$	Poco Contaminado
$2 \leq I_{geo} \leq 3$	Entre medianamente y fuertemente contaminado
$3 \leq I_{geo} \leq 4$	Fuertemente contaminado
$4 \leq I_{geo} \leq 5$	Muy fuertemente contaminado
$I_{geo} \geq 5$	Extremadamente contaminado

2.5.3. Índice de carga contaminante.

El Índice de carga contaminante (PLI) es un índice empírico utilizado para medir la contaminación por metales y se calcula mediante la siguiente ecuación de Arisekar et al., (2022). Este índice se basa en los valores de los Factores de Concentración (FC) de los distintos metales, que se obtienen al dividir la concentración de cada metal en los sedimentos (C_m) entre su concentración de metales en sedimentos naturales o no contaminados (C_n) (Arisekar et al., 2022).

$$FC = \frac{C_m}{C_n}$$

$$PLI = \sqrt[n]{F1C * F2C * F3C * \dots * FnC}$$

Donde, n es el número de metales presentes y FC denota el factor de contaminación. Los resultados se interpretan de acuerdo a la siguiente valorización $PLI < 1$ indica sedimentos

no contaminados por metales pesados, mientras que $PLI > 1$ designa sedimentos significativamente contaminados por metales pesados (Arisekar et al., 2022).

2.6. Análisis Estadístico.

El análisis estadístico de las concentraciones utilizadas en los índices de contaminación calculados, se evaluaron en términos de una variación temporal mediante el Análisis de Componentes Principales (ACP), el cual es una técnica de ordenación multivariada que reduce datos multivariados en unas pocas dimensiones, lo que determina la interdependencia entre ellos (Ávila et al., 2014) entre los indicadores en el tiempo. Adicionalmente se realiza un análisis estadístico con la prueba de tendencia del método Mann Kendall para calcular y determinar si hay una tendencia entre los años evaluados, lo que puede ser creciente, decreciente o ninguna tendencia en los datos de la serie temporal de índices de contaminación calculados.

3. RESULTADOS.

3.1. Concentración de metales en el sedimento marino.

En este estudio, se analizó la base de datos SNIFA que contiene las concentraciones de metales seleccionados Cd, Cu, Fe, Zn y como normalizador el Al, expresados en $\mu\text{g/g}$ durante el período comprendido entre el otoño del año 2015 al año 2022 obtenidos en el Golfo de Arauco. Se analizaron datos recopilados durante las estaciones de otoño, invierno, primavera y verano de cada año y se generó el promedio de los puntos de muestreos para cada estación. Los datos fueron recopilados y analizados con el objetivo de comprender la variabilidad anual de la concentración de metales en el área de estudio y obtener a través de estos valores los índices para evaluar el grado de contaminación.

3.1.1. Cadmio (Cd).

Para el Cd los resultados muestran en la Figura 2 una variación en la concentración a lo largo de los años y las estaciones. Las concentraciones se encuentran fluctuando entre 0,155 y 0,436 $\mu\text{g/g}$, destacando los picos más altos en 2020 y 2021. El año 2020 el Cd muestra la mayor amplitud, con un promedio y desviación estándar de $0,333 \pm 0,2292$ $\mu\text{g/g}$, en el cual se observa la concentración más baja en verano de 0,155 $\mu\text{g/g}$ y para el mismo año se encuentra la concentración más alta de 0,64 $\mu\text{g/g}$ para el otoño.

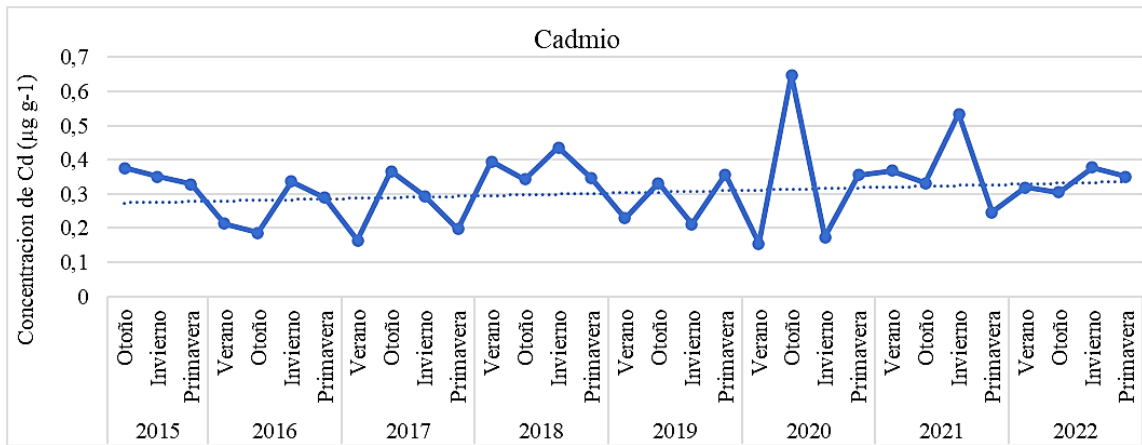


Figura 2. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Cd ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

3.1.2. Cobre (Cu).

Los resultados para el Cu se muestran en la Figura 3 con concentraciones que varían estacionalmente desde el año 2015 al año 2022. El Cu presenta el valor más bajos en primavera del año 2015 (9,33 $\mu\text{g/g}$) y luego sube en el verano 2016 presentando el valor mas alto (12,55 $\mu\text{g/g}$) y posterior al valor alto, presenta una disminución con el segundo valor bajo en otoño del año 2016 (7,96 $\mu\text{g/g}$). Luego del segundo valor mas bajo, las concentraciones de Cu comienzan a oscilar con subidas durante el verano y otoño en algunos años, presentando una leve tendencia.

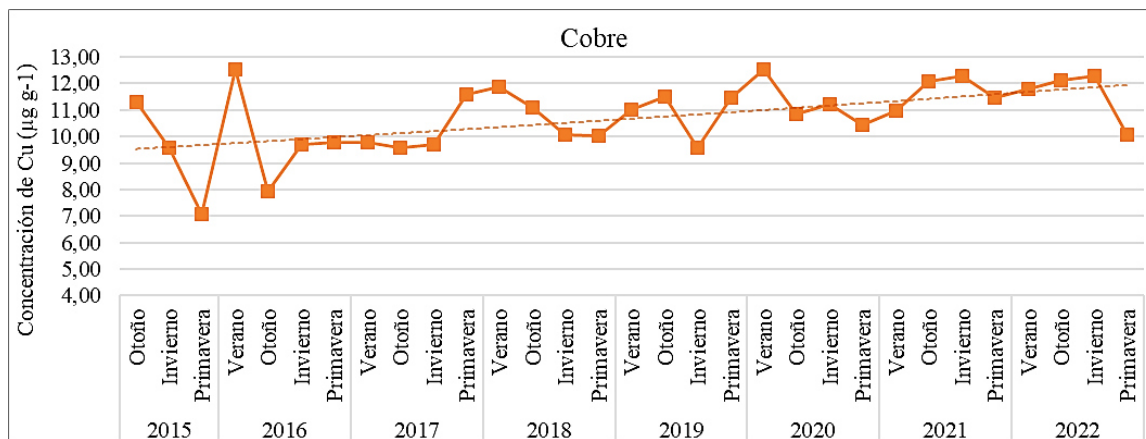


Figura 3. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Cu ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

3.1.3. Hierro (Fe).

El Fe muestra en la Figura 4 una distribución con concentraciones variables a lo largo de diferentes estaciones y años que presentan oscilaciones con valores más altos en invierno para la mayoría de los años. Se observa que comienza la variación con el valor más alto en otoño del año 2015 ($30650 \mu\text{g/g}$) y luego comienza a disminuir con fluctuaciones hasta el año 2017 donde presenta valores estables hasta el invierno del año 2018 donde presenta el valor atípico más bajo de $15247 \mu\text{g/g}$, y que luego vuelve ascender en primavera hasta el invierno del año 2019, manteniendo las concentraciones similares, hasta el pico con un valor alto reflejado en invierno del año 2020 ($29883 \mu\text{g/g}$), seguido de bajas fluctuaciones donde la concentración comienzan a variar levemente.

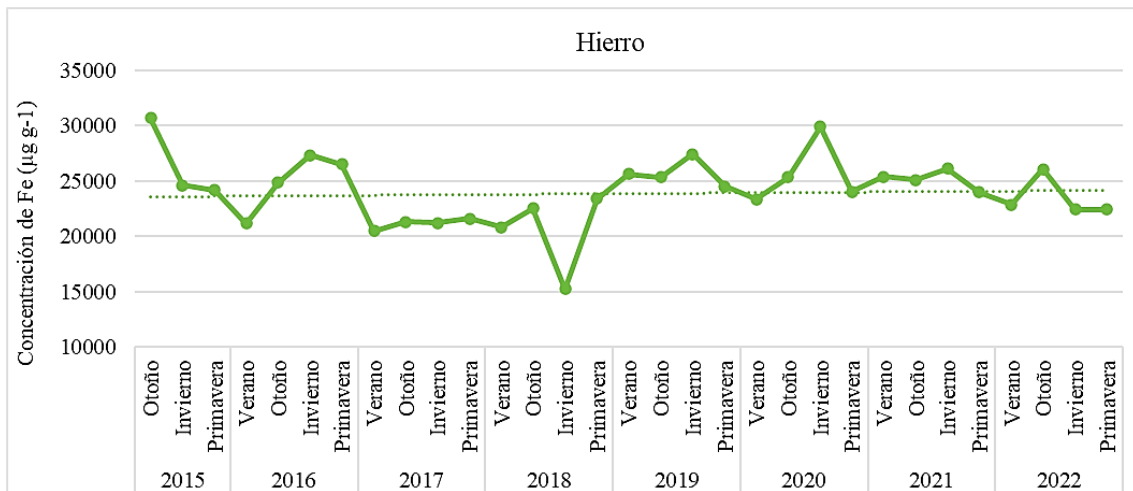


Figura 4. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Fe ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

3.1.4. Zinc (Zn).

El análisis de las concentraciones de Zn, como se muestra en la Figura 5, revela variaciones que oscilan a lo largo de diferentes estaciones y años. En particular, se observa un patrón de concentraciones más altas entre 39,15 – 39,62 $\mu\text{g/g}$, con la concentración más alta en invierno del año 2016 (39,62 $\mu\text{g/g}$). La concentración más baja para Zn se muestra en verano del año 2017 (30,98 $\mu\text{g/g}$).

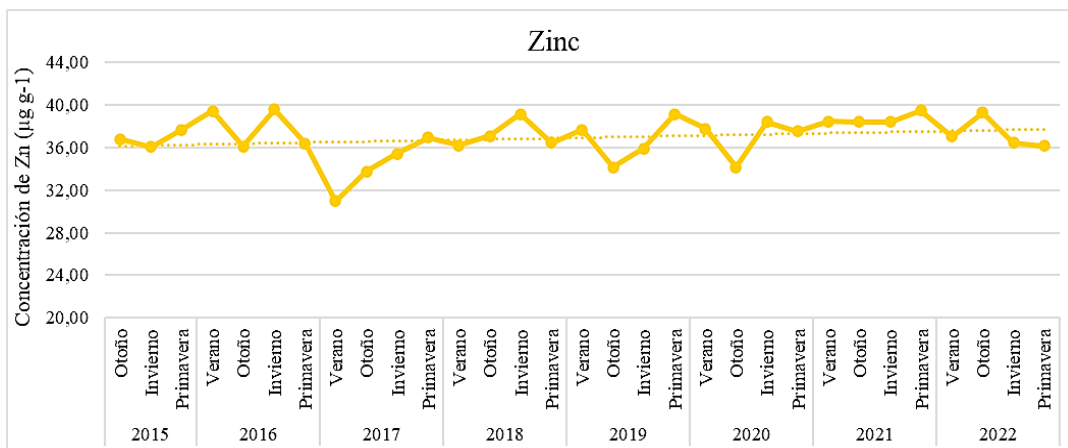


Figura 5. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Zn ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

3.1.5. Aluminio (Al).

El análisis de las concentraciones estacionales de Al en sedimentos desde el año 2015 al año 2022 se utilizó para normalizar los datos y obtener el Factor de Enriquecimiento. Los datos de Al en la Figura 6 revela fluctuaciones en su distribución. La variabilidad estacional fue notoria, con picos y valles en diferentes estaciones y años con concentraciones entre 20000-40000 $\mu\text{g/g}$. En particular, se destaca un pico notablemente alto en la primavera de 2019 que exhibió una concentración excepcionalmente alta de Al (78791 $\mu\text{g/g}$) y se identificó el valor más bajo en primavera 2017 (18107 $\mu\text{g/g}$).

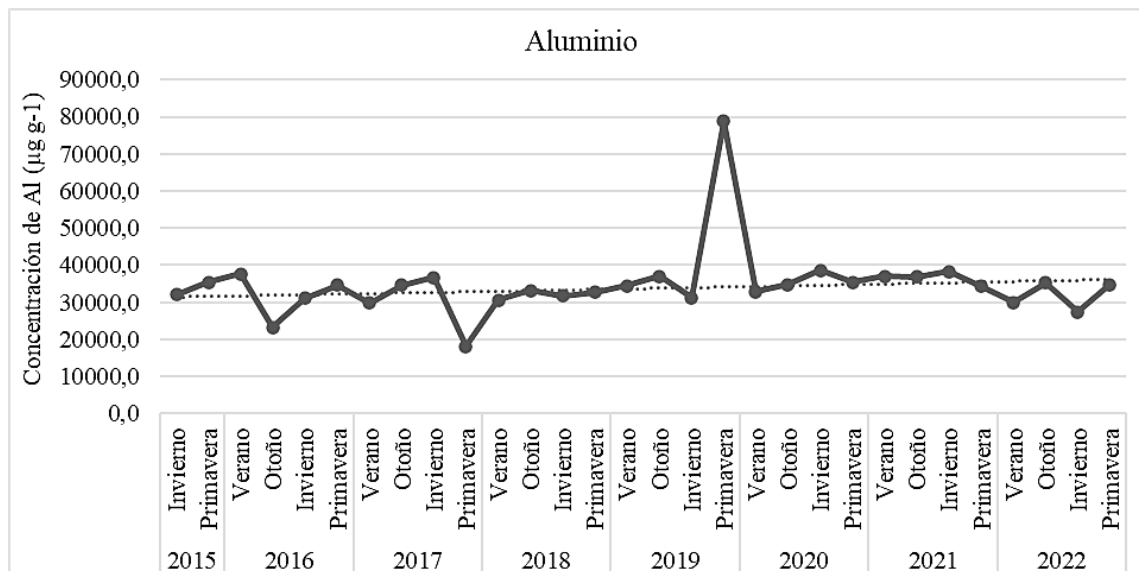


Figura 6. Variabilidad temporal del año 2015 al año 2022 de la concentración de Al ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

3.1.6. Concentración anual de metales.

En la Tabla 3 se presentan los valores de concentraciones anuales de metales pesados seleccionados, obtenidas como el promedio de las estaciones para cada año en los sedimentos superficiales del área de estudio (GA) durante el período de investigación.

Tabla 3. Concentración anual del año 2015 al año 2022 de metales pesados Fe, Zn, Cu, Cd y Al ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos superficiales del GA.

Años	Fe	Zn	Cu	Cd	Al
2015	26466	36,83	9,33	0,352	37644
2016	24943	37,90	10,00	0,256	31631
2017	21157	34,26	10,17	0255	27512
2018	20491	37,22	10,77	0380	32062
2019	25712	36,72	10,89	0,282	45375
2020	25646	36,97	11,27	0,333	35382
2021	25129	38,69	11,70	0,371	36584
2022	23437	37,23	11,57	0,339	31819
Promedio	24123	36,98	10,72	0,321	35099
Desviacion Estandar	2219	1,28	0,53	0,049	4951
Mínimo	20491	34,27	9,33	0,255	29816
Maximo	26466	38,70	11,71	0,379	45375
Coefficiente de Variacion	0,092	0,034	0,050	0,154	0,141

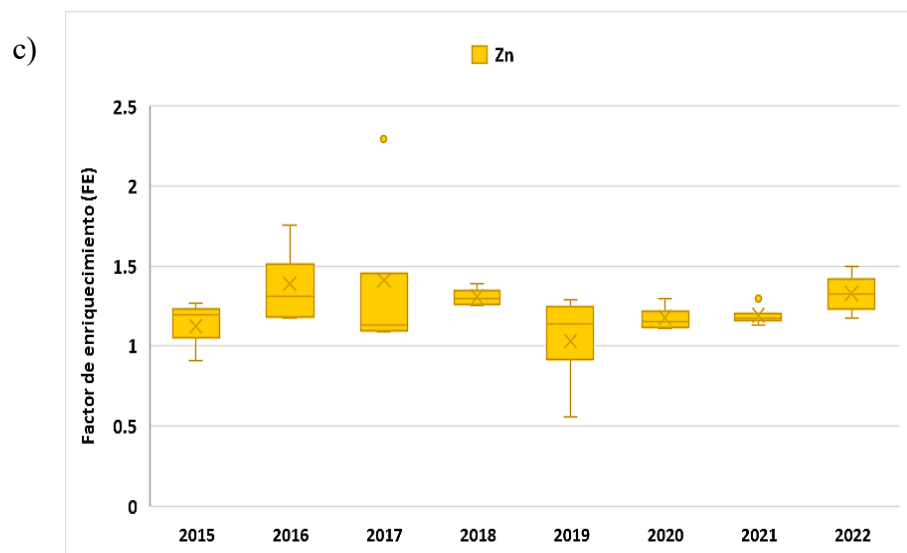
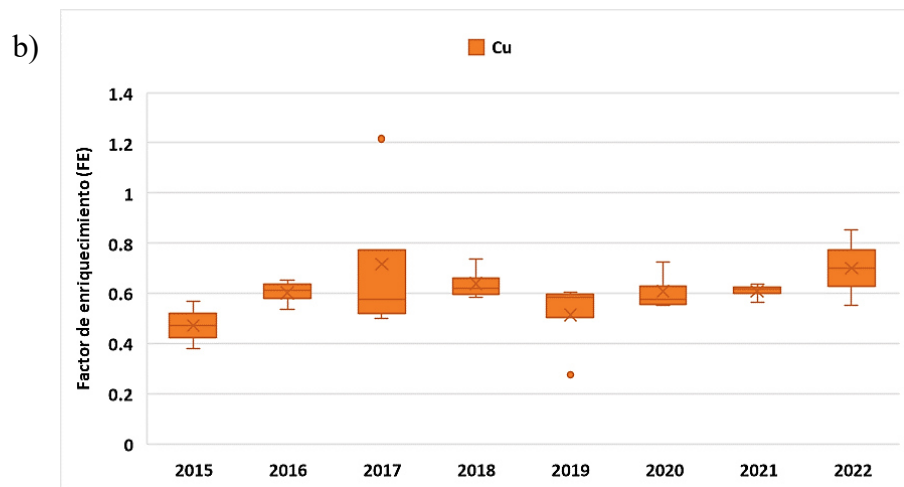
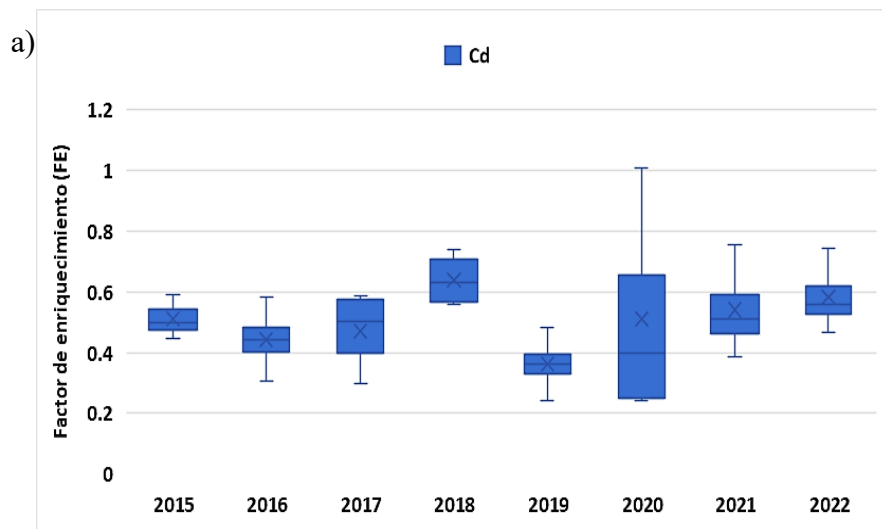
En la Tabla 3 los datos muestran la variabilidad interanual y los niveles de concentración de estos metales en los sedimentos superficiales. Además de sus promedios, desviación estándar, coeficiente de variación total de los años (2015 al 2022) y su concentración máxima y mínima.

A partir del conjunto de datos, las concentraciones de metales Cd, Fe, Zn y Al en los sedimentos del Golfo de Arauco muestran en la Tabla 3 fluctuaciones en los niveles a lo largo de los años 2015 al año 2022, con aumentos y disminuciones en las concentraciones destacando al Aluminio con un pico alto notable en el año 2019, proporcionando una desviación estándar de 4951 que indica una dispersión relativamente grande en las concentraciones anuales de Al. Esto sugiere que hay una variabilidad significativa en los niveles de aluminio a lo largo de los años.

Las concentraciones de Cu se mantuvieron relativamente estables, variando crecientemente desde el año 2015 al año 2021 presentando valores mínimo y máximo desde 9,330 $\mu\text{g/g}$ a 11,706 $\mu\text{g/g}$.

3.2. Factor de enriquecimiento.

La Figura 7 muestran los resultados del Factor de Enriquecimientos (FE) para los metales Cd, Cu, Zn, y Fe en los cuales presentan la mediana como línea de centro, la \bar{x} es el promedio, los bigotes representan el rango de valores máximos y mínimos, y los puntos en algunos años para los metales Cu, Zn y Fe son los valores atípicos. Los valores obtenidos del FE indican que para metales Cd, Cu, Zn, en todos los años y Fe en el año 2018 y el año 2021 poseen un enriquecimiento deficiente o mínimo con valores de $FE < 2$. A excepción del Fe que mostró con sus máximos valores mayor a 2, que indica un enriquecimiento moderado para los años 2015, 2016, 2017, 2019, 2020 y 2022 con un $FE > 2-5$. Alcanzando el valor más alto en el 2016 con un promedio anual de 2,259.



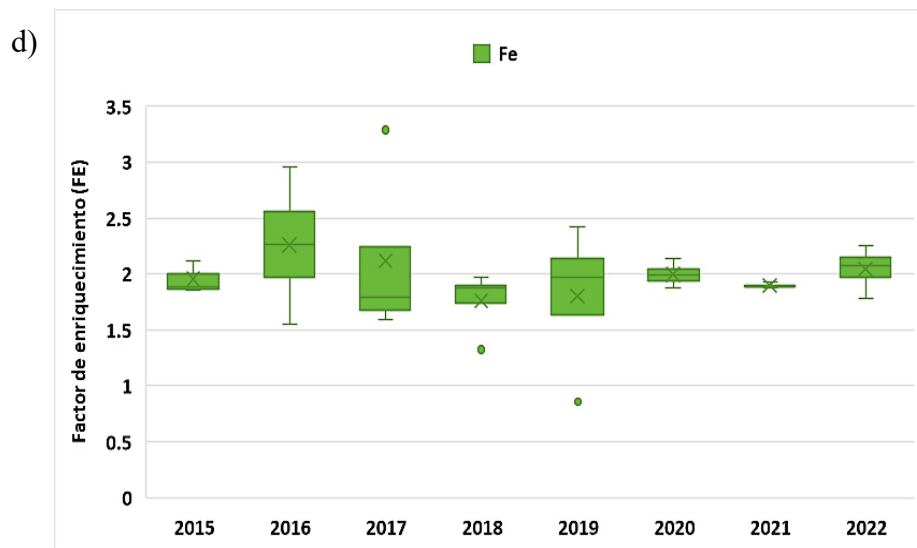


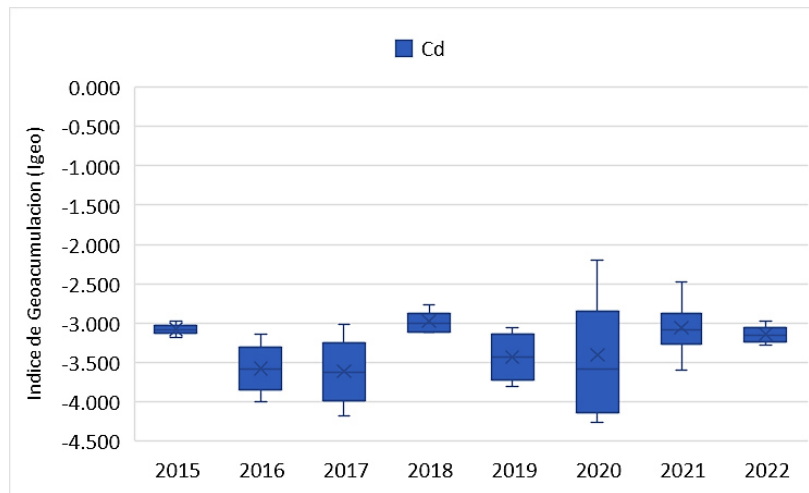
Figura 7. Box plot del Factor de enriquecimiento para metales de a) Cd, b) Cu, c) Zn y d) Fe, para los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco desde el año 2015 al año 2022.

3.3. Índice de Geoacumulación.

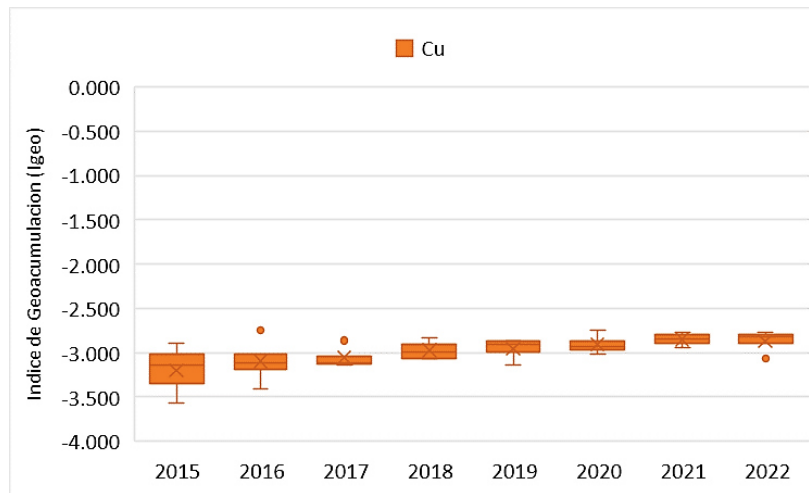
El I geo propuesto por Müller (1969) es otra medida de los niveles de contaminación por metales pesados en la matriz sedimentaria. Todos los valores para cada año (2015 al 2022) y metal (Cd, Cu, Zn y Fe) en los sedimentos del Golfo de Arauco como se presentan en la Figura 8, muestran valores negativos, por lo que corresponden en la categoría de “No contaminado” ($I_{geo} \leq 0$).

El presente box plot en la Figura 8 representa la distribución de los valores de Igeo de cada metal para cada año, con la caja que muestra el rango IQR, presentando en el Cd la mayor dispersión de valores sobre todo el año 2020 en comparación con los gráficos de Cu, Zn y Fe, que presentan cajas más pequeñas indicando menor dispersión de datos. La línea en el centro es la mediana, la x el promedio, las líneas que se extienden desde las cajas representan el rango de valores mínimos y máximo, y los puntos son los valores atípicos presentes en algunos años de Cu, Zn y Fe.

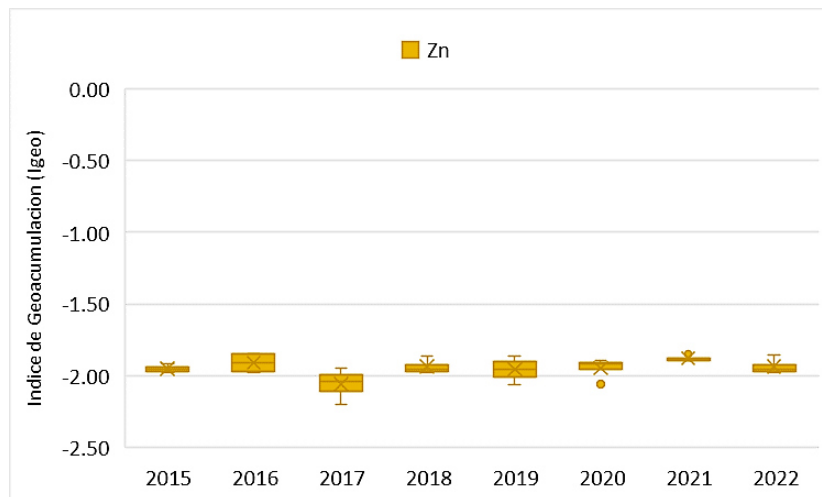
a)



b)



c)



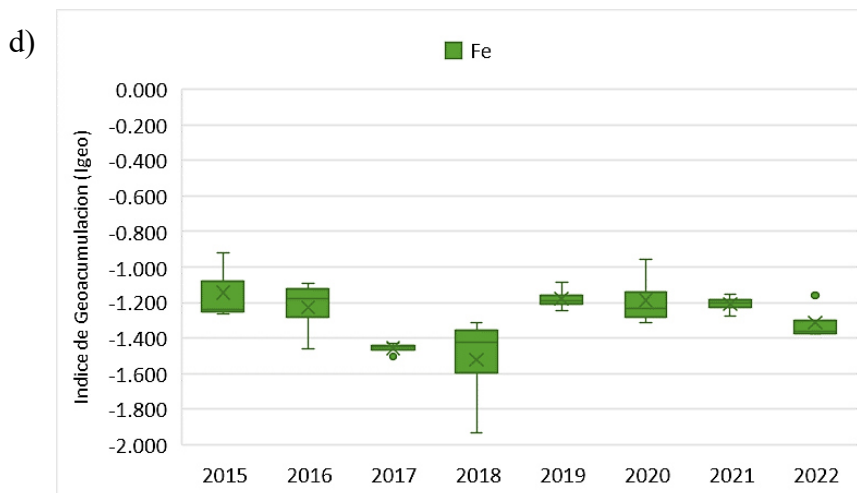


Figura 8. Igeo de metales a) Cd, b) Cu, c) Zn y d) Fe en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco desde el año 2015 al año 2022.

3.4. Índice de carga contaminante.

A diferencia de los índices Igeo y FE que denotan el grado de contaminación por elementos individuales, el PLI señala el nivel de contaminación en una muestra por el conjunto de todos los elementos analizados (Muyulema-Allaica, 2019). Los resultados de PLI presentes en la Figura 9, para el conjunto de metales analizados interanual, desde el año 2015 al año 2022, muestran los valores de este índice que varían entre 0,2 a 0,35, determinando un $PLI < 1$, lo cual indica en su valoración que los sedimentos no están contaminados por metales pesados.

La Figura 9 muestra en el gráfico un box plot con los valores PLI para cada año, mostrando la mediana como la línea central de la caja, la media es la x central, el punto sobre la caja en el año 2021 son los valores atípicos y las líneas que se extienden desde las cajas son los valores mínimos y máximos.

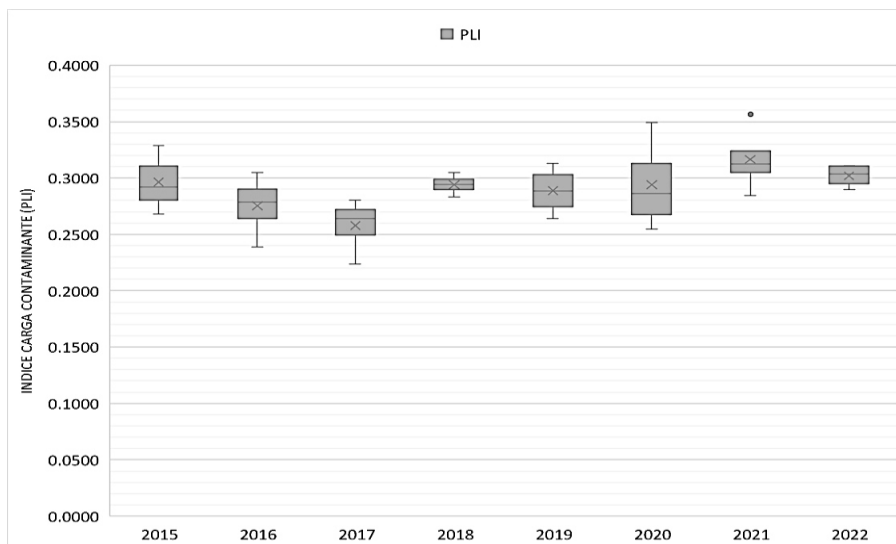


Figura 9. Box plot del índice de carga contaminante (PLI) del conjunto total de los metales interanuales desde el año 2015 al año 2022 en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

3.5.- Análisis de componentes principales.

El análisis de componentes principales (ACP) aplicado a los índices de contaminación calculados en el presente estudio de los metales Cd, Cu, Fe y Zn desde el año 2015 al año 2022, puede ofrecer una visión profunda sobre la estructura y relación presente en los datos de los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco obtenidos en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores proporcionados de autovectores de cada variable de índices de contaminación clasificados en del año 2015 al 2022 que entrega el Análisis de Componentes Principales.

Variable	CP1	CP2
FE Cd	0,28	0,43
FE Cu	0,05	0,57
FE Fe	-0,39	0,13
FE Zn	-0,3	0,41
Igeo Cd	0,43	0,1
Igeo Cu	0,4	0,12
Igeo Fe	0,03	-0,52
Igeo Zn	0,35	-0,1
PLI	0,45	-0,02

Los resultados presentados en la Tabla 4 corresponden al análisis de autovectores proporcionados, en la cual se observa que las variables que tienen valores positivos en CP1 o CP2 están contribuyendo positivamente a la estructura de los datos en esos componentes principales aportando una mayor información al análisis. Por otro lado, las variables con valores negativos están contribuyendo negativamente.

Los resultados obtenidos de la Tabla 4 presentados en la Figura 10 corresponden a los autovectores obtenidos del ACP que permitió obtener un número reducido de combinaciones lineales de los años 2015 al año 2022 analizados, que explican la mayor variabilidad en los datos obtenidos de los indicadores de contaminación FE e Igeo de cada metal y el PLI del conjunto de metales, representados en los dos primeros componentes principales CP1 y CP2 que fueron aquellos CP mayores. En conjunto, estos componentes explicaron un 73 % de la variabilidad en los datos originales con 40,7% en el CP1 y con 32,3% en el CP2, por lo que los resultados obtenidos sólo sirven como una referencia aproximada.

La Figura 10 muestra en el CP1, que en los años 2018 y 2022 tienen una relación importante con FE-Cd y una menor caracterización con FE-Cu. El año 2021 está

caracterizado por el conjunto de PLI, Igeo Cd, Igeo Cu e Igeo Zn, relaciones que indica una contribución positiva a la estructura de los datos en ese componente principal y que se encuentran relacionadas entre sí. En cambio, FE y Fe están caracterizado por el año 2016 y el año 2017, mientras que el Igeo Fe está caracterizado por el conjunto de años 2015, 2016 y 2019, lo que indica que están relacionados negativamente con estas variables y contribuyen de manera opuesta.

En el CP2, la Figura 10 muestra resultados similares al CP1, con las variables que tienen valores positivos como FE de Zn, el FE de Cd, FE de Cu, FE de Fe, Igeo de Cu e Igeo de Cd asociadas a los años que están más cerca de estas variables, indicando que estas variables también contribuyen positivamente relaciones entre sí, en este componente principal. Mientras que las variables con valores negativos como Igeo, Igeo Zn y PLI caracterizadas por los años más cercanos a estas, indican que están relacionadas negativamente con estas variables y que contribuyen de manera opuesta.

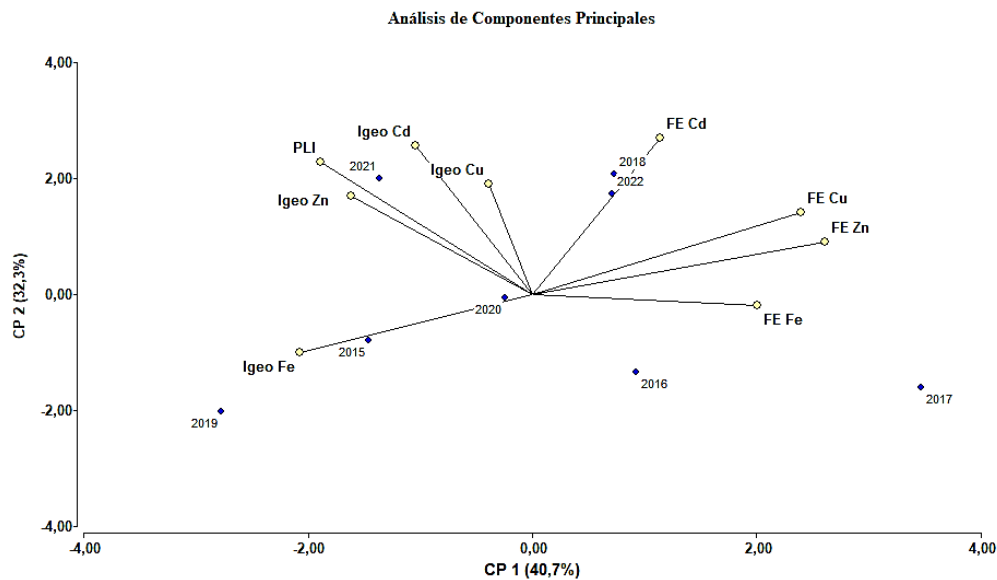


Figura 10. ACP efectuado para parámetros medidos en sedimentos superficiales de los índices de contaminación FE, Igeo y PLI interanual (2015-2022) de los metales Cd, Cu, Fe y Zn en el Golfo de Arauco.

3.6. Análisis de Tendencia.

Los resultados entregados por la prueba estadística del test Mann-Kendall proporciona información sobre la presencia y la significancia de las tendencias en las series temporales (2015 al 2022) para los índices de contaminación en este estudio presentados en la Tabla 5 y Figura 11.

Tabla 5. Test Mann Kendall del año 2015 al año 2022 para las variables de índices de contaminación del Factor de Enriquecimiento (FE) e Índice de Geoacumulación (Igeo) para cada metal, y el Índice de Carga Contaminante (PLI) del conjunto de metales, en el Golfo

Variables	Tau	p-valor	α
FE Cd	0.357	0.265	0.05
FE Cu	0.285	0.386	0.05
FE Fe	-0.142	0.711	0.05
FE Zn	0.000	1	0.05
Igeo Cd	0.214	0.536	0.05
Igeo Cu	0.928	0.002	0.05
Igeo Fe	-0.002	0.536	0.05
Igeo Zn	0.254	0.454	0.05
PLI	0.400	0.212	0.05

Los resultados del test de Mann-Kendall en la Tabla 5 para FE muestran diferentes patrones de tendencia a lo largo del período de estudio. Para el Cd y Cu el Tau es positivo, lo que sugiere una tendencia al aumento en los niveles de estos metales a lo largo del tiempo y su valor de p alto sugiere que no hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula de que no hay tendencia estadísticamente significativa. En el caso del FE del Hierro el valor Tau es negativo, lo que indica una tendencia hacia la disminución en los niveles de Hierro a lo largo del tiempo, aunque la magnitud de esta tendencia es pequeña y el p-valor es alto, lo que sugiere que no hay suficiente evidencia para afirmar que la tendencia observada es estadísticamente significativa. En el FE del Zn el valor de Tau de 0 indica que no hay una tendencia clara en los datos del Zinc a lo largo del tiempo

y su p-valor es 1, lo que significa que no hay evidencia para rechazar la hipótesis nula de que no hay tendencia en los niveles de Zinc.

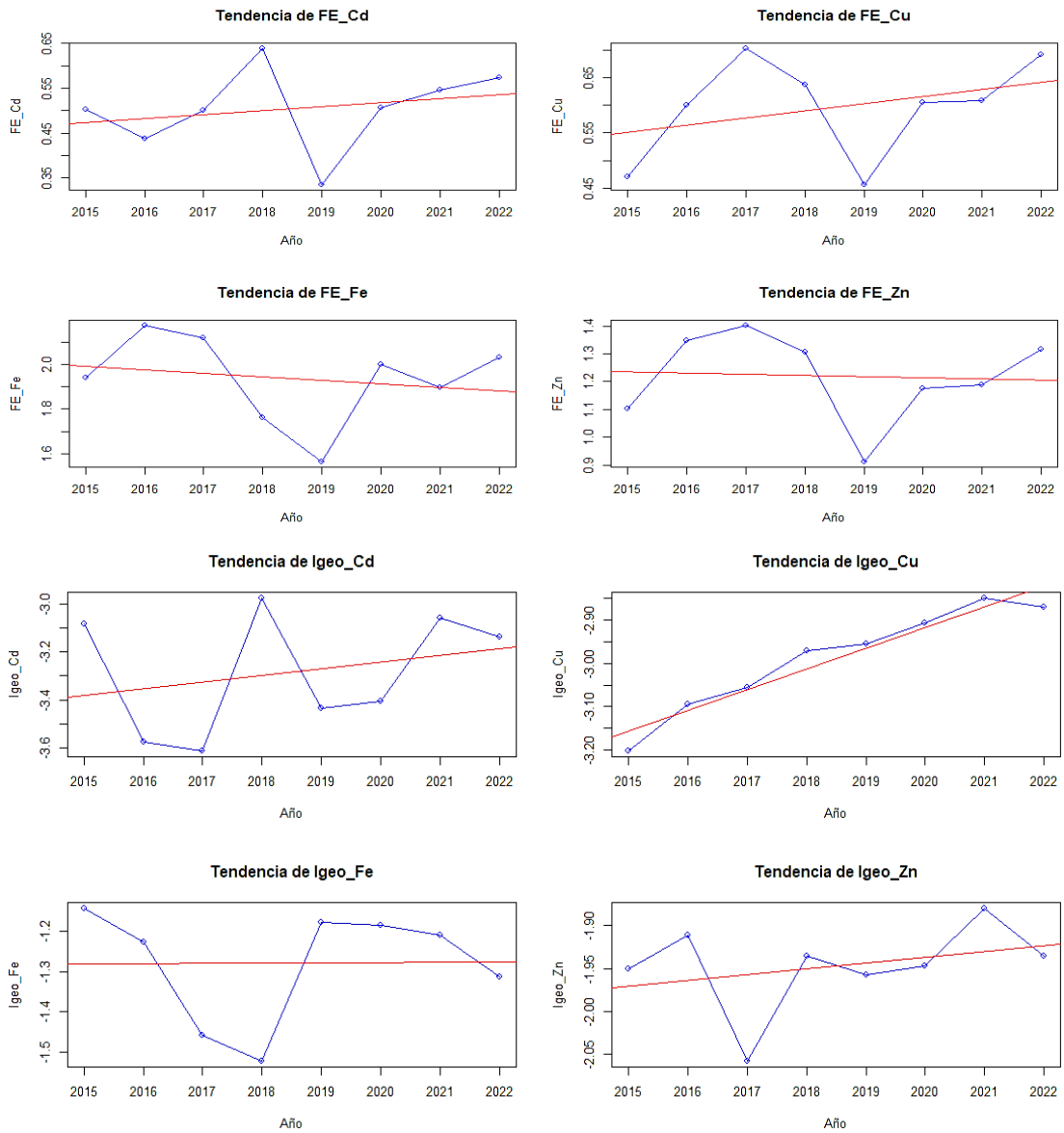
Para las variables del Igeo para cada metal Cd, Cu, Fe y Zn muestran en la Tabla 5 diferentes patrones de tendencia a lo largo del período de estudio. Para el Igeo de Cd, Igeo de Fe y el Igeo de Zn no se encontró una tendencia significativa, lo que sugiere que los niveles de Cadmio no han experimentado cambios consistentes durante este tiempo. En contraste, el Igeo de Cu exhibió una tendencia positiva significativa ($\text{Tau} = 0.929$, $\text{p-valor} = 0.002$), indicando un aumento constante en los niveles de Cobre a lo largo del período.

Por último, los resultados del test de Mann-Kendall para el Índice de Carga de Contaminantes (PLI) indican en la Tabla 5 una tendencia positiva con un coeficiente Tau de 0.400 y un p-valor de 0.212. Esto sugiere que hay una posible tendencia al alza en el PLI durante el período de estudio de 2015 a 2022, aunque esta tendencia no alcanza significancia estadística al nivel de confianza del 95%. Esto implica que, aunque existe una tendencia aparente hacia un aumento en el PLI, la variación observada podría ser el resultado de la aleatoriedad o fluctuaciones naturales en los datos. Por lo tanto, no se determina con certeza que haya una tendencia real y significativa en el PLI durante este período.

El análisis de Tendencia en la figura 11 se aprecia las variaciones de FE, Igeo y PLI para los periodos de estudio de 2015 al 2022 que muestran fluctuaciones rápidas y significativas en ciertos periodos de tiempo. La línea de tendencia roja, ajustada mediante regresión lineal, indica la dirección y magnitud de la tendencia temporal para cada serie de variables.

La interpretación de los resultados muestra en la Figura 11 tendencias variables entre los metales estudiados. El FE de Cd y Cu, exhiben tendencias crecientes, aunque no estadísticamente significativas. El hierro en el FE muestra una tendencia decreciente, pero tampoco significativa. El FE en Zn e Igeo en Fe no presenta una tendencia clara. En contraste, el Igeo de Cu muestra una tendencia significativa al alza, lo que indica un aumento constante en los niveles de contaminación. El Igeo de Cd, Fe y Zn, y el Índice de

Carga de Contaminantes (PLI) muestran tendencias positivas, pero no estadísticamente significativas, lo que sugiere fluctuaciones aleatorias en los datos.



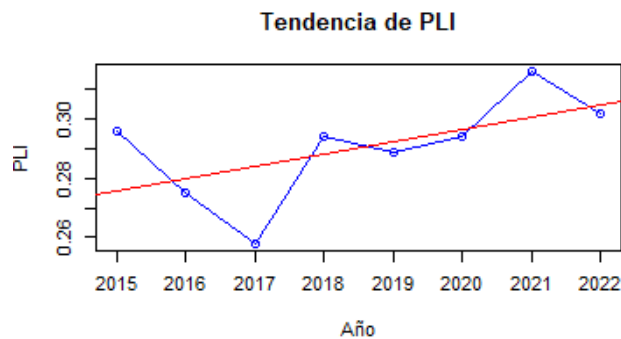


Figura 11. Tendencia para cada serie temporal del año 2015 al año 2022 de los índices contaminantes de Factor de Enriquecimiento (FE) e Índice de Geoacumulación (Igeo) para cada metal, y el Índice de Carga Contaminante (PLI) del total de metales, en el sedimento superficial del GA.

4. DISCUSIÓN.

4.1. Variabilidad interanual de las concentraciones de metales en sedimentos.

En el presente estudio, se analizó la concentración de Fe, Zn, Cu, Cd y Al en muestras de sedimentos superficiales recolectadas a lo largo de varios años (2015-2022) en el Golfo de Arauco obtenidas de la base de datos disponible en el SNIFA. Los resultados obtenidos muestran variaciones en las concentraciones de estos metales a lo largo del tiempo. Un patrón diferente se presenta en Cu que muestra una leve tendencia incremental producto de la depositación histórica de emisiones fijas y sobre todo de las fuentes difusas (Valdés et al., 2014) en la zona como desechos de cobre directamente en la zona costera de las emisiones fijas, con una importante actividad de la presencia de residuos de celulosa y aserraderos (Hernández et al. 2019). En la tabla 6 se compara los resultados de esta investigación de metales estudiados con otros estudios, apreciándose que son inferiores a las del presente estudio.

A pesar de presentar concentraciones relativamente más bajas en comparación a los otros estudios, para el Cd hay valores relativamente más similares, al igual que en el caso del

Zn de Chandía C. & Salamanca M. (2012), pero que en los resultados de Torre (2023) los valores de Zn son más bajos que el presente estudio.

Tabla 6. Concentración de metales ($\mu\text{g/g}$) en sedimentos del presente estudio comparados con estudios realizados en el Golfo de Arauco.

Localidad/Referencia	Cd	Cu	Fe	Zn
Presente estudio GA	0.32	10,71	24123	36,98
Salamanca et al. (1988) en GA	0,24-6,27	23,6	30800	53,9
Torres M. (2023) Bahía de Coronel	<5	33,00-48,10		18,30-26,80
Chandía C. & Salamanca M (2012) Centro-Sur de Chile.	0,08-1,25	13,57-28,03	27230-39860	39,12-61,33

Estos valores no han tenido incremento significativo en todos los años estudiados desde 1988 hasta esta investigación desde el 2015. Estas diferencias podrían deberse a factores como la ubicación geográfica de las estaciones de muestreo y las fuentes de contaminación presentes en la zona de estudio. La falta de información y de monitoreo ambiental en la zona y las actividades antropogénicas que pueden influir en la concentración de metales en los sedimentos del Golfo de Arauco, mencionada en la investigación de Hernández et al., 2020, la cual resalta la variabilidad estacional y local en las concentraciones de metales, como el presente estudio. Indicando la influencia del aporte de agua dulce desde el río Biobío como referenciales a la distribución de metales que se controla en el área de estudio y que se compara con la bahía de Coronel, destacando los niveles más altos de Cu y Cd que se encuentran en el sector norte, mientras que las concentraciones más bajas se registran en el sector de Arauco.

4.2. Determinación de índices de contaminación.

Con la información de las concentraciones de metales obtenidas de las muestras de testigo del Golfo de Arauco, se puede determinar el valor de referencia local, para una evaluación más precisa de la calidad de los sedimentos en este estudio, que de acuerdo a lo señalado por Hakanson, 1980; Moore et al., 2009; Knox et al., 2016 es importante porque el conjunto de los índices obtenidos proporciona una variedad de herramientas, desde el enriquecimiento de elementos individuales hasta la contaminación acumulativa y la carga total de contaminantes lo que permite establecer los grados de contaminación del área estudiada.

4.2.1. Factor de Enriquecimiento.

Los valores obtenidos para el Factor de Enriquecimiento pueden variar ligeramente en otros estudios, ya que en lugar de Fe u otro metal, como se realiza normalmente, se utilizó Aluminio como metal de referencia que compara valores medidos y valores de referencia naturales y/o pre-industriales (Liaghati, et al., 2004; Muyulema-Allaica et al., 2019).

El Factor de Enriquecimiento es un índice que permite evaluar la magnitud y diferenciar la procedencia de las fuentes antrópica y/o natural de los metales (Hernández et. al., 2019). Arisekar et al., (2022) menciona que si la concentración promedio del Factor de Enriquecimiento del sedimento es menor a 1.5, indica que los metales pesados provienen exclusivamente de fuentes naturales, lo que para este estudio serían Cd, Cu y Zn como muestra la Figura 12; similar a los resultados obtenidos por Salamanca et al. (1988), indicando que las concentraciones de metales pesados en el Golfo de Arauco no superan los límites base, lo que sugiere un enriquecimiento deficiente. Por lo cual la variación en la deposición de sedimentos de los mismos podría explicar los resultados obtenidos en este estudio.

Por otra parte, los valores de FE que son ligeramente superiores al valor de 1.5, como en el caso del Fe mostrado en la Figura 12 podría deberse a ser un elemento abundante y a las actividades industriales (Li et al., 2021; Valdés et al., 2014), relacionado con actividades domésticas e industriales en la zona estudiada, como las fuentes difusas que

indica Hernández et. al., (2020) producto del asentamiento. Además, la meteorización de minerales ricos en hierro y el aporte continental a través de los ríos también pueden contribuir al enriquecimiento de Fe en los sedimentos marinos (Valdés et al., 2014).

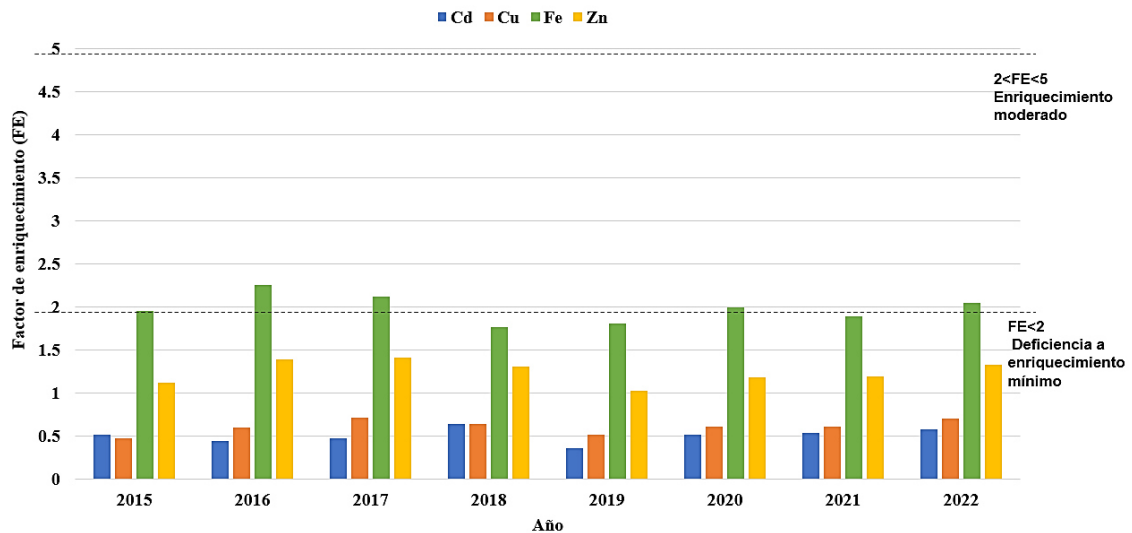


Figura 12. Los Valores calculados del FE en este estudio para Cd, Cu, Fe y Zn en sedimentos del Golfo de Arauco.

4.2.2. Índice de Geoacumulación.

Los resultados que muestra la Figura 13, son comparables a los informados en el estudio de Chandía C & Salamanca M. (2012) en la desembocadura del río Itata (centro-sur de Chile), lo que significa que al ser <0 no hay ningún efecto de la contaminación por metales pesados en los sedimentos con respecto a los niveles de referencia de los esquistos. Existen otros valores de I geo cerca del área de estudio, ya que los resultados dependen de la zona y valores de fondo que se utilicen, como muestra la investigación de Torres P. (2020) donde el Igeo para el cobre en la bahía de Coronel presentó un valor máximo de 1.31 mg/kg por lo que los sedimentos se pueden clasificar de moderadamente contaminado. En las zonas cercanas al punto Coronel presenta un valor de 2.52 mg/kg por lo que se clasifica de moderadamente contaminado a fuertemente contaminado y para el zinc el máximo fue de 0.93 mg/kg catalogado como poco contaminado.

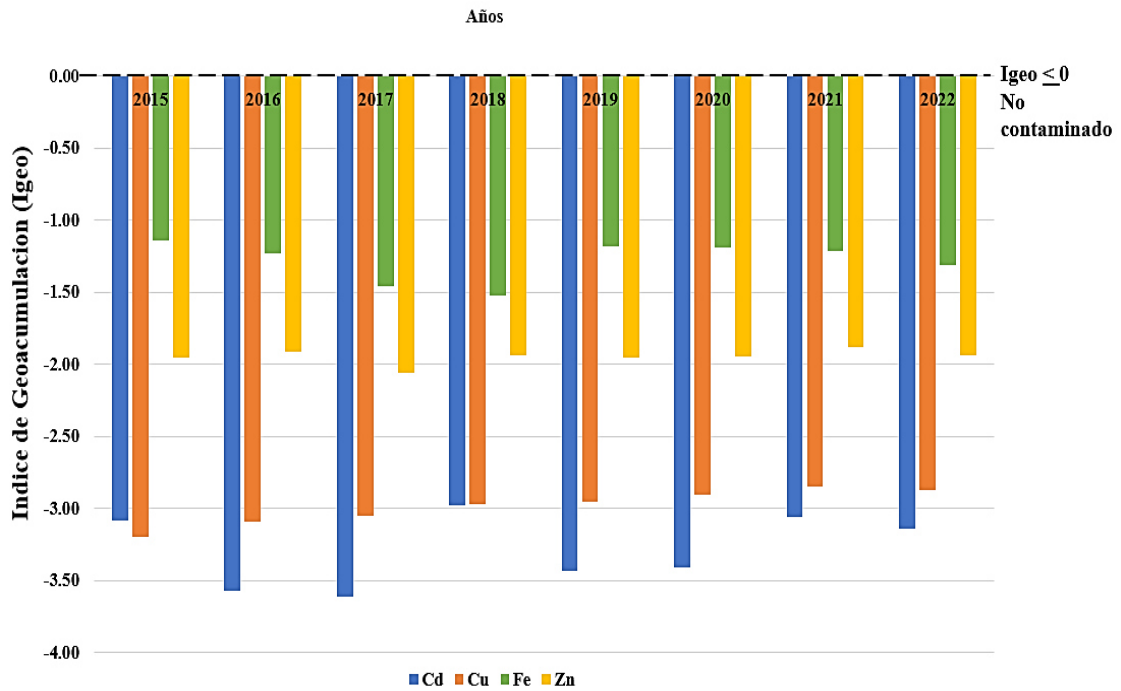


Figura 13. Valores de I geo de los metales Cd, Cu, Fe y Zn en sedimentos superficiales del Golfo de Arauco.

4.2.3. Índice de Carga de Contaminante.

En la Figura 14 se presentan los valores calculados por el índice PLI. En esta Figura se muestra que todos los años evaluados presentan un valor menor a 1, por lo que estos sedimentos se pueden clasificar como no contaminados.

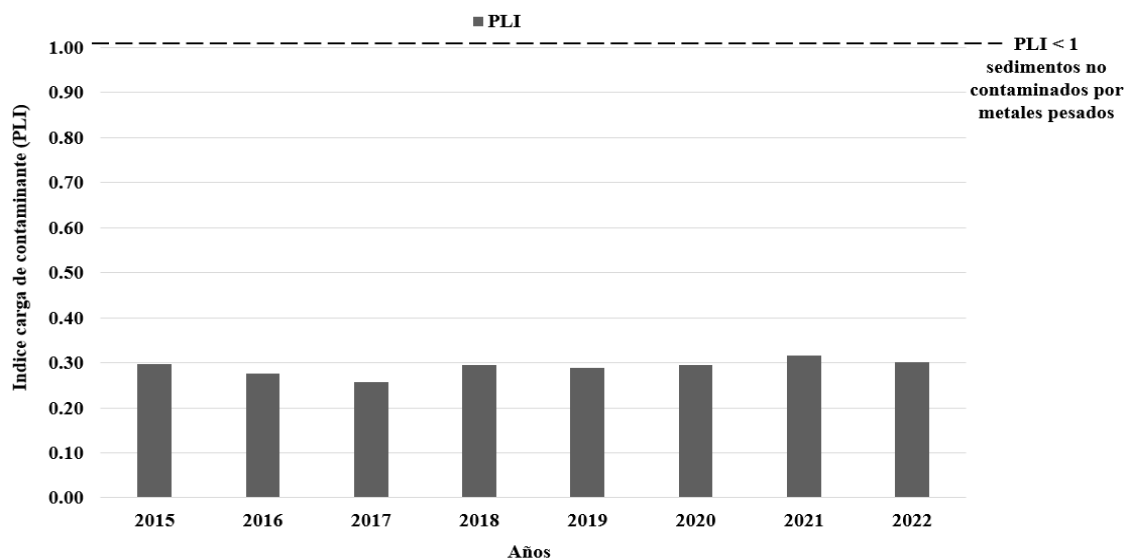


Figura 14: Valores calculados en el presente estudio para PLI.

El estudio de la misma región centro- sur realizado por Chandía & Salamanca (2012) informa valores de PLI menores entre 0.36 a 0.78, es decir, una zona con ausencia de contaminación a moderadamente contaminada.

Otros estudios similares para la misma región en cuanto al PLI, los valores fueron más elevados con 1,1- 4 invierno y 3,8 (Torres P. 2020) en la bahía de Coronel. Sin embargo, en el estudio de Hidalgo (2017) en Coronel, el cálculo en PLI obtuvo valores entre 0.99 y 2.34 que varían entre una zona con ausencia de contaminación a moderadamente contaminada y una zona moderadamente contaminada a altamente contaminada, valores comparables obtenidos en el presente estudio.

4.3. Análisis estadístico.

4.3.1. ACP de los índices de contaminación.

La aplicación del análisis de componentes principales (ACP) a los datos recopilados proporcionó una visión detallada de la estructura y distribución de las variables de índices de contaminación de metales en el Golfo de Arauco durante el período evaluado. Los dos

primeros componentes principales explicaron el 73% de la variabilidad, indicando una interdependencia significativa entre los índices de contaminación calculados.

En el CP1, mostró una relación entre los años 2018 y 2022 con el FE para el Cd, así como una asociación con el conjunto de PLI, Igeo Cd, Igeo Cu e Igeo Zn en el año 2021. Estas relaciones sugieren una posible fuente común de contaminación o una respuesta ambiental consistente durante ese período para cadmio, cobre y zinc. La integración de los resultados del ACP se complementan con el estudio de Hernández et al., (2020), que destacó las descargas de contaminantes en la bahía de Coronel, como una fuente importante de metales pesados, con el cadmio como el más predominante. El análisis multivariado de Hernández et al. (2020) también mostró una transversalidad entre ciertos parámetros, como Cu y Zn, que se descargan en las aguas del Golfo de Arauco.

4.3.2. Análisis de tendencia del Mann-Kendall para los índices de contaminación calculados.

La aplicación del Factor de Enriquecimiento (FE) reveló una tendencia positiva para el cadmio (Cd) y el cobre (Cu), lo que indica un aumento en sus niveles a lo largo del tiempo. Esta tendencia puede atribuirse a diversas fuentes antropogénicas. Como la quema de leña, biomasa y carbón para calefacción domiciliar e incendios forestales, lo que ha sido identificadas como posibles causas de incremento en los niveles de Cd (Suhani, et al., 2021; SEREMI del Medio Ambiente de la Región del Biobío, 2012). Además, el aumento en las concentraciones de Cu puede ser resultado de actividades como la minería, fundición, uso de pesticidas, fertilizantes, y procesamiento de metales. Investigaciones previas han sugerido que valores altos de Cu en la zona de Coronel podrían estar asociados a actividades mineras ocurridas en el siglo XIX (Torres, 2023).

Por otro lado, el Índice de Geoacumulación (Igeo) señala una tendencia significativa al alza en los niveles de cobre, indicando un incremento constante en la contaminación por este metal. Aunque el cobre es esencial para el metabolismo normal de los organismos vivos, su acumulación a altas concentraciones puede ser tóxica. Este aumento en la contaminación por cobre puede estar relacionado con actividades antropogénicas como la minería, la fundición y la producción de hierro y acero (Olavarría, 2007; Zhou, et al.,

2018). Además, las fuentes naturales en sedimentos y la actividad acuícola puede contribuir a la presencia de Cu y Zn en los sedimentos, aunque en un grado no determinado (Valdés et al., 2014).

En cuanto al Índice de Carga de Contaminantes (PLI), se observó una tendencia positiva hacia un aumento en la contaminación ambiental en el Golfo de Arauco durante el período de estudio. Este hallazgo es comparable con investigaciones previas que han relacionado el aumento de la contaminación ambiental en regiones costeras con la actividad industrial y la urbanización (Wang et al., 2015). Sin embargo, la falta de significancia estadística sugiere que las fluctuaciones observadas pueden deberse a variaciones naturales o factores no analizados en este estudio. La ubicación de las áreas con valores altos de PLI cerca de zonas urbanas e industriales sugiere una relación entre la actividad humana y la contaminación detectada (Arisekar et al., 2022).

5. CONCLUSIONES.

La presente tesis con la información obtenida del SNIFA, ha permitido ampliar el conocimiento sobre los metales pesados en los sedimentos superficiales del Golfo de Arauco a lo largo del período estudiado, que muestran el grado de contaminación en relación con la actividad antropogénica del área de estudio, a través de los índices de contaminación calculados y el análisis estadístico de ellos.

A continuación, se puntualizan las principales conclusiones de esta tesis:

- 1.** A través del análisis de la variabilidad temporal de las concentraciones de metales en el período comprendido entre el año 2015 al año 2022, se encontró que en el Golfo de Arauco (GA) el Cd, Fe y Zn muestran variaciones en sus concentraciones originales a lo largo de los años, mientras que el cobre (Cu) presenta una tendencia creciente, sugiriendo la influencia de factores geográficos y fuentes de contaminaciones locales.
- 2.** El grado de contaminación obtenidos con el FE (excepto el Fe), Igeo y PLI indican que, en general, los metales en sedimentos superficiales del Golfo de Arauco no están

contaminados, con excepción de un enriquecimiento moderado en el hierro, indicando una posible influencia de actividades industriales y urbanas en la contaminación de la región.

3. Los resultados del estudio demuestran que los índices de contaminación de los metales seleccionados pueden evaluar eficazmente el grado de contaminación en el Golfo de Arauco. El análisis estadístico revela una tendencia en el período del año 2015 al año 2022 en las concentraciones de metales, con un leve aumento en los niveles de Cd y Cu, lo que sugiere una influencia significativa de la actividad humana y los procesos industriales en la contaminación de la región.

6. BIBLIOGRAFIA.

Arisekar, U., Shakila, R. J., Shalini, R., Jeyasekaran, G., Keerthana, M., Arumugam, N., Almansou, A. I., & Perumal, K. (2022). Distribution and ecological risk assessment of heavy metals using geochemical normalization factors in the aquatic sediments. *Chemosphere*, 294, 133708. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133708>.

Ávila, H., Quintero, E., Angulo, N., Cárdenas, C., Araujo, M., Morales, N., & Prieto, M. (2014). Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales costeros del Sistema Lago de Maracaibo, Venezuela. *Multiciencias*, 14(1), 16-21.

Baggio, R. B. (2019). Metales en sedimentos de fondo marino en el área El Rincón: concentración y distribución. Tesis de Licenciatura en Oceanografía. Universidad Nacional del Sur Departamento de Geografía y Turismo. 78pp.

Barbieri, M. (2016). The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics*, 5(1), 1–4. <https://doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>.

Bermedo Cárdenas, L. N. (2016). Determinación de metales traza en sedimentos del sistema costero laguna Quiñenco, Coronel, Chile. Tesis para optar al Título de Biólogo Marino, Mención en Oceanografía y Medioambiente. Universidad de Concepción. 66pp.

Birch, G. (2017). Determination of Sediment metal background Concentrations and enrichment in marine environments – A Critical review. *Science of The Total Environment*, 580, 813-831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>.

Chandía, C., Salamanca, M., Hernández, A., & Urrutia, R. (2022). Sediment mercury concentration changes as a response to increased industrial activity in Coronel Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 178(April). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113630>

Chandía, C., & Salamanca, M. (2012). Long-term monitoring of heavy metals in Chilean coastal sediments in the eastern South Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 64(10), 2254–2260. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.06.030>

Contreras, J. (2017). Circulación del Golfo de Arauco y patrones de dispersión y residencia de contaminantes asociados a emisarios submarinos. Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Geofísica. Tesis pregrado. 81 pp.

CRUBC (2012). Memoria explicativa. zonificación de uso del borde costero, región del Bío-Bío. Inf. tec., Comisión regional de uso de borde costero. Gobierno regional del Bío-Bío, 2012.

Fernández Perera, Y. (2024). Balance de nutrientes de origen natural y antropogénico en el golfo de Arauco. Tesis para optar al grado de magíster. Universidad de Concepcion, Chile. 205 pp.

Francés, F., Martínez-Graña, A., Alonso Rojo, García Sánchez, A., (2017). Geoquímica Determinación de antecedentes, valores de referencia y distribución espacial de la contaminación por metales pesados en suelos de la Cordillera de los Andes (Cajamarca-Huancavelica, Perú). En t. J. Medio Ambiente. Res. Publ. Salud 14 (8), 859.

Fuentes-Hernández, María Valentina, Sanguinetti-Gamboa, Octavio Antonio, & Rojas De Astudillo, Luisa Lucina. (2019). Environmental Risk Assessment Of Heavy Metals In Surface Sediments Of The Gulf Of Cariaco. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(1), 101-114. Epub 21 de agosto de 2020. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.01.07>.

Guiñez, Marcos, Valdés, Jorge y Castillo, Alexis. (2015). Contenido de metales en sedimentos y en Emerita analoga (Stimpson, 1857), en bahía Mejillones del Sur, Chile. Revista latinoamericana de investigaciones acuáticas, 43 (1), 94-106. <https://dx.doi.org/10.3856/vol43-issue1-texto-completo-9>.

Hakanson, L., (1980). Un índice de riesgo ecológico para el control de la contaminación acuática. A enfoque sedimentológico. Agua Res. 14 (8), 975–1001.

Hidalgo M. (2017). Evaluación temporal del contenido de metales pesados en sedimentos de la bahía de Coronel, Chile. Título para optar a Biólogo Marino. Universidad de Concepción. 58 pp

Hernández, A., Cubillos, L., y Quiñones, R. (2011) Evaluación talla estructurada de los stocks de Ensis macha y Tagelus dombeii en el Golfo de Arauco, Chile. Revista de Biología Marina y Oceanografía, 46(2):157–176.

Hernández, Leal, Salamanca, Chandia, Hernández, Castillo, Vargas. (2020). Actualización de la información disponible y propuesta de monitoreo para el diseño de la norma secundaria de calidad ambiental para el Golfo de Arauco. Resolución Exenta N° 0323/2020. Ministerio de Medio Ambiente.

Hernández, M. V. F., Gamboa, O. A. S., & De Astudillo, L. L. R. (2019). Evaluación del riesgo ambiental de metales pesados en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. Revista Internacional de Contaminacion Ambiental, 35(1), 101-114. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.01.07>

Landaeta, M. y Castro, L. (2006). Spawning and larval survival of the Chilean hake Merluccius gayi under later summer conditions in the Gulf of Arauco, central Chile. Fisheries Research, 77(1):115–121.

K.H. Hamed, (2009). Exact distribution of the Mann–Kendall trend test statistic for persistent data. Journal of Hydrology, Volume 365, Issues 1–2. Pages 86-94, ISSN 0022-1694. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.024>.

- Knox, AS, Paller, MH, Milliken, CE, Redder, TM, Wolfe, JR, Seaman, J., (2016). Impacto ambiental de las fuentes actuales de contaminación por metales en los sedimentos remediados. *Ciencia. Medio ambiente total*. 563, 108-117.
- Johnson, A. et al. (2015). Principal components analysis: application to geological data. *Geoscience Canada*, 42(2), 149-161.
- Li, Z., Jiang, W., Wang, W., Chen, Z., Ling, Z., Lv, J., (2020). Evaluación de riesgos ecológicos de los humedales de la aglomeración urbana Beijing-Tianjin-Hebei. *Ecológico. Indicar*. 117, 106677.
- Liaghati, T., Preda, M. y Cox, M. (2004). Distribución de metales pesados y factores de control dentro de los sedimentos de la llanura costera, cuenca de captación de Bells Creek, sureste de Queensland, Australia. *Medio Ambiente Internacional*, 29 (7), 935-948.
- Moore, F., Forghani, G., Qishlaqi, A., (2009). Evaluación de la contaminación por metales pesados en agua y sedimentos superficiales del lago salino Maharlu, suroeste de Irán. *J. Ciencias. Tecnología*. 33 (1), 43–55.
- Muller, G., (1969). Índice de geoacumulación en sedimentos del río Rin. *Geodiario* 2, 108-118.
- Muller, G., (1981). La contaminación por metales pesados de los sedimentos de Neckars y su afluente: un balance. *Química. Ztg*. 105, 157-164.
- Muyulema-Allaica, J. C., Canga-Castillo, S. M., Pucha-Medina, P. M., & Espinosa-Ruiz, C. G. (2019). Evaluación de la contaminación por metales pesados en suelos de la Reserva Ecológica de Manglares Cayapas Mataje (REMACAM)-Ecuador. *RIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica*, 7(41), 40-61.
- Olavarría, Y. A. (2007). Determinación de trazas de cadmio en Cholga (*Aulacomya ater*), Chorito (*Mytilus chilensis*) y ostra chilena (*Ostrac chilensis*) en la zona de Chiloe (Hueihue)". 1–117.

Ramos, R., Verde, A., & García, E. M. (2021). Heavy metals in Venezuelan marine sediments: concentrations, degree of contamination, and distribution. *Ciencias marinas*, 47(3), 185-199.

Reyes Y., Vergara I., Torres O., Díaz M. y González E. (2016). Contaminación con metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Rev. Ingen. Invest. Desarrollo* 16 (2), 66-77

Sainz, A., & Ruiz, F. (2006). Influence of the very polluted inputs of the Tinto–Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: a statistical approach. *Chemosphere*, 62(10), 1612-1622.

Salah, E. A. M., Zaidan, T. A., & Al-Rawi, A. S. (2012). Assessment of heavy metals pollution in the sediments of Euphrates River, Iraq. *Journal of Water Resource and Protection*, 4(12), 1009.

Salamanca, M. A., Chuecas, L., & Carrasco, F. (1988). Heavy metal content and distribution in surface sediments from three areas of Chilean coast. *Gayana miscelanea*, 9(1-4), 3-16.

Salamanca Verdugo, M. (2019). Interpretación multivariante de la composición elemental de rocas sedimentarias. Título para optar al grado de Magíster. Universidad de Valladolid. 72 pp.

Salazar A.M., Lizano O.G., Alfaro E.J. (2004). Composición de sedimentos en las zonas costeras de Costa Rica utilizando Fluorescencia de Rayos-X (FRX). *Revista Biológica Tropical* 52 (2): 61-75.

SEREMI del Medio Ambiente de la Región del Biobío. (2012). Anteproyecto Plan de Prevención Atmosférico del Concepción Metropolitano. 68p

Shafie, N., Aris, A., Zakaria, M., Haris, H., Lim, W., & Isa, N. (2013). Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. *Journal of Environmental Science and Health*, 48 (Part A), 182-190.

Smith, A. et al. (2010). Principal components analysis of environmental data with an application to Australian water quality. *Environmental Modelling & Software*, 25(2), 207-218.

Suhani, I., Sahab, S., Srivastava, V., & Singh, R. P. (2021). Impact of cadmium pollution on food safety and human health. *Current Opinion in Toxicology*, 27, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.04.004>.

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of geophysics*, 33(2), 241-265.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. En *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (Vol. 101). <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>

Tomlinson, DL, Wilson, JG, Harris, CR, Jeffrey, DW, (1980). Problemas en la evaluación de los niveles de metales pesados en los estuarios y formación de un índice de contaminación. *Helgoländermeeresuntersuchungen* 33 (1), 566.

Torres Piérola, M. R. (2023). Evaluación de la contaminación con metales pesados en la bahía de Coronel mediante el análisis de sedimentos. Tesis para optar al título de Ingeniero ambiental. Universidad de Concepción. 65 pp

Urrutia, roberto, yevenes, mariela, & barra, ricardo. (2002). Determinación de los niveles basales de metales traza en sedimentos de tres lagos andinos de Chile: lagos chungará, laja y castor. *Boletín de la sociedad chilena de química*, 47(4), 457-467. <https://dx.doi.org/10.4067/s0366-16442002000400017>.

Valdés, Jorge, & Castillo, Alexis. (2014). Evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos marinos en el sistema de bahías de Caldera (27°S), Chile. *Latin american journal of aquatic research*, 42(3), 497-513. Recuperado en 24 de marzo de 2024, de http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-560X2014000300010&lng=es&tlng=es.

Vergara, O. A., Echevín, V., Sobarzo, M., Sepúlveda, H. H., Castro, L. R., & Soto-Mendoza, S. (2023). Impacts of the freshwater discharge on hydrodynamical patterns in the Gulf of Arauco (central-southern Chile) using a high-resolution circulation model. *Journal Of Marine Systems*, 240, 103862. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2023.103862>

Wang, Y., Yang, L., Kong, L., Liu, E., Wang, L. y Zhu, J. (2015). Distribución espacial, evaluación de riesgos ecológicos e identificación de fuentes de metales pesados en sedimentos superficiales del lago Dongping, Shandong, este de China. *Cadena*, 125, 200-205.

Wong Chang, Z. E. (2022). Sombras de surgencia en el Golfo de Arauco: formación y evolución en respuesta al forzamiento en distintas escalas de variabilidad.

Wong, Z., Saldías, G. S., Largier, J. L., Strub, P. T., & Sobarzo, M. (2021). Surface thermal structure and variability of upwelling shadows in the Gulf of Arauco, Chile. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126, e2020JC016194. <https://doi.org/10.1029/2020JC016194>.

Wu, W., Wu, P., Yang, F., Sun, D., Zhang, D., & Zhou, Y. (2018). Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. *Science Of The Total Environment*, 630, 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.183>.

Xu, F., Liu, Z., Cao, Y., Qiu, L., Feng, J., Xu, F., Tian, X., (2017). Evaluación de metales pesados contaminación en sedimentos de ríos urbanos en la cuenca de captación de la Bahía de Jiaozhou, Qingdao, China. *Cadena* 150, 9-16.

Zhou, J., Liang, J., Hu, Y., Zhang, W., Liu, H., You, L., Zhou, J. (2018). Exposure risk of local residents to copper near the largest flash copper smelter in China. *Science of the Total Environment*, 630, 453–461. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.211>

Zhang C., Zhi-Gang Yu, Guang-Ming Zeng, Min Jiang, Zhong-Zhu Yang, Fang Cui, Meng-Ying Zhu, Liu-Qing Shen, Liang Hu (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* 73: 270–281.

