

Condiciones físico-químicas en aguas costeras del Golfo de Arauco

Physical-chemical conditions in coastal waters of the Gulf of Arauco

Marco Salamanca^{1,2,*}, Luis Bermedo^{2,3}, Cristian Chandía^{1,2}, Aldo Hernández⁴ & Eduardo Hernández-Miranda^{1,5,6}

¹Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

²Laboratorio de Oceanografía Química (LOQ), Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

³Programa de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

⁴Centro de Investigación en Recursos Naturales HOLON SpA, Concepción, Chile.

⁵Centro Interdisciplinario para la Investigación Acuícola (INCAR), Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

⁶Laboratorio de Investigación en Ecosistemas Acuáticos (LIInEA), Concepción, Chile.

*Corresponding author: msalaman@udec.cl

RESUMEN

Los ecosistemas costeros del Golfo de Arauco (GA) están sometidos a una intensa actividad extractiva de recursos biológicos y múltiples actividades antropogénicas, las cuales aportan elementos y compuestos de diversa naturaleza, persistencia y toxicidad a la columna de agua, afectando las condiciones ambientales del sistema costero del GA. Con la finalidad de determinar la existencia de diferencias espacio-temporales en parámetros característicos de la columna de agua, se obtuvieron muestras en superficie y fondo de la columna de agua, las cuales fueron analizadas mediante técnicas validadas para la matriz marina. Los resultados mostraron que la disponibilidad de los nutrientes está influenciada por factores estacionales, con mayores concentraciones en fondo durante primavera-verano y menores en invierno debido a la mezcla vertical. Los metales y compuestos orgánicos dan cuenta de variaciones temporales y entre los estratos de superficie y fondo, sin diferencias espaciales, y concentraciones que no representan un riesgo ambiental. Los patrones generales de distribución son explicados principalmente por aportes continentales y procesos estacionales, sin alteraciones antropogénicas evidentes que estén afectando la calidad de las aguas del GA.

Palabras clave: columna de agua, compuestos orgánicos, Golfo de Arauco, metales, nutrientes.

ABSTRACT

The marine and coastal ecosystems of the Gulf of Arauco (GA) undergo intense biological resource extraction and diverse anthropogenic activities, which supply substances of varied nature, persistence, and toxicity to the water column, affecting the environmental conditions of the coastal system. To determine the existence of spatio-temporal differences in characteristic parameters of the water column, samples were obtained from the surface and bottom of the water column, which were analyzed using validated techniques for the marine matrix. The results shows that nutrient availability is influenced by seasonal factors, with higher concentrations during spring-summer in bottom layers and lower concentrations in winter due to vertical mixing. Metals and organic compounds shows temporal variations and between surface and bottom layers, without spatial differences, and concentrations do not represent an environmental risk. The general distribution patterns are explained mainly by continental inputs and seasonal processes, without evident anthropogenic alterations that are affecting the quality of the waters of the GA.

Keywords: Gulf of Arauco, metals, nutrients, organic compounds, water column.

INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas costeros se encuentran entre los más productivos y diversos del mundo, representando aproximadamente el 7 % del ambiente marino total, su alta productividad primaria sostiene más del 50 % de los ecosistemas oceánicos (Curran *et al.* 2002; Häder *et al.* 2020). La zona costera ha sido materia de estudios ambientales debido al constante aumento demográfico y una diversificada e intensa actividad industrial, siendo esta actividad una de las principales fuentes de contaminantes de origen terrestre que incrementan el estrés ambiental sobre las aguas costeras (Bancon-Montigny *et al.* 2019; Lega & Endreny 2016; Vikas & Dwarakish 2015).

La actividad antrópica combinada con procesos naturales modifica la composición química de los ecosistemas marinos costeros, produciendo consecuencias potencialmente negativas para el medioambiente. Un claro ejemplo son los procesos de eutrofización, que se manifiestan en el aumento atípico de producción primaria debido al suministro excesivo de nutrientes, contribuyendo al cambio de hábitat, expansión geográfica y temporal de algunas especies de algas nocivas. Este tipo de eventos elevan la carga de materia orgánica degradable, que promueve un mayor consumo de oxígeno aumentando la severidad de eventos naturales de hipoxia (Breitburg *et al.* 2018; Glibert *et al.* 2005; Rabalais *et al.* 2009; Shulkin *et al.* 2013).

En zonas costeras y especialmente en bahías, la intervención humana puede conducir a una importante descarga de contaminantes orgánicos (*e.g.*, hidrocarburos, halógenos orgánicos adsorbibles, clorofenoles, pesticidas), inorgánicos (metales, metaloides), nutrientes (amonio, nitrato, nitrito, fosfato, silicato) y residuos orgánicos (materia orgánica disuelta y particulada) (John Davis & Kratzer 1997; Davis 1999). Frecuentemente, estas descargas ingresan al ambiente acuático alcanzando niveles críticos en casos localizados, especialmente en lugares donde a lo largo del tiempo desechos domésticos e industriales no han recibido un tratamiento adecuado, pudiendo tener un impacto en los organismos marinos (Ahumada 1995; Ahumada *et al.* 2004; Al-Farawati 2010; Largier 2020; Puritz & Toonen 2011).

La región del Biobío y particularmente la zona costera del Golfo de Arauco (GA) es un centro de gran importancia económica donde se ha establecido un activo desarrollo pesquero, portuario, urbano e industrial (Della Croce *et al.* 1995). El GA se ubica en la zona centrosur de Chile (37,10° S, 73,3° O), abarcando las provincias de Concepción y Arauco. Las condiciones hidrográficas del GA son típicas

de un ambiente con surgencia estacional. En primavera-verano, el forzamiento del viento favorable a la surgencia produce un ascenso e intrusión de AESS (Agua Ecuatorial Subsuperficial) con temperaturas bajas, elevada salinidad y pobres en oxígeno disuelto sobre la plataforma continental. Este proceso, junto con la radiación solar estival, aumenta la magnitud del gradiente vertical de temperatura y oxígeno disuelto sobre la plataforma continental (Letelier *et al.* 2009; Sobarzo *et al.* 2001, 2007) siendo común en este periodo encontrar concentraciones bajas de oxígeno disuelto creando condiciones disóxicas (<2,0 ml l⁻¹) y/o subóxicas (<0,2 ml l⁻¹) (Della Croce *et al.* 1992; Osmá *et al.* 2020; Hernández & Tapia 2021).

En el sector noreste del GA se encuentra el río Biobío, que actúa como principal descarga de agua dulce al interior del Golfo, con descargas <200 m³ s⁻¹ en primavera-verano y caudales máximos en invierno de ~2.000 m³ s⁻¹ (Sobarzo *et al.* 2007a; Saldías *et al.* 2012; Wong *et al.* 2021; Vergara *et al.* 2023). En términos de nutrientes, durante periodos de otoño-invierno este tramo fluvial aporta altas concentraciones de nitrato (18,0 a 21,1 μM) y fosfato (1,1 μM) en su curso inferior lo que sugiere un alto grado de intervención humana (Leniz *et al.* 2012). Por otro lado, durante periodos de verano el área interior del GA se caracteriza por presentar diferencias en concentración de nutrientes en ordenes de magnitud entre la capa superficiales y aguas cercanas al fondo, en donde los niveles de nitratos oscilan entre 1,0 y 34,3 μM, mientras que los nitritos presentan rangos de 0,3 a 3,5 μM. Del mismo modo, las concentraciones de iones de amonio oscilan entre 0,2 y 5,0 μM y los fosfatos muestran diferencias de 0,2 a 2,9 μM (Della Croce *et al.* 1992).

El interior del GA es una zona altamente productiva con valores de producción primaria 19,9 g C m⁻² d⁻¹ (Daneri *et al.* 2000a) y es utilizado por especies comerciales y no comerciales para reproducirse durante primavera, principalmente en el quiebre de la plataforma continental adyacente al golfo, permitiendo que los estados tempranos de estos organismos ingresen al interior del golfo, donde son retenidos (Landaeta & Castro 2006, 2012; Yannicelli *et al.* 2006). Así también lo indica la alta abundancia de huevos de peces que se han encontrado en esta zona (Bernal *et al.* 2004; Castro *et al.* 2007). Al ser un área de alta riqueza de recursos hidrobiológicos, se concentran importantes caletas e infraestructura asociada a la pesca, convirtiéndose en un polo de actividad urbana e industrial. Debido a estas condiciones, la zona recibe un flujo constante de residuos que provienen de diversos emisarios industriales y domésticos situados en la costa afectando las condiciones ambientales de la zona

y promoviendo cambios en las condiciones químicas de las aguas costeras.

Diversos estudios se han centrado en evaluar el grado de contaminación en GA y áreas adyacentes (bahía Concepción y bahía San Vicente) determinando concentración de algunos contaminantes de preocupación mundial como metales y metaloides, compuestos orgánicos persistentes (COPs) y algunos compuestos orgánicos en la matriz sedimentaria y organismos marinos (Chuecas 1989; De Gregori *et al.* 1992, 1996; Frache *et al.* 1992; Gonzalez *et al.* 1998; Mudge & Seguel 1999; George-Nascimento *et al.* 2000; Barrios-Guerra 2004; Hernández *et al.* 2008; Bertin *et al.* 2011; Barón *et al.* 2013; Saavedra *et al.* 2014; Batista *et al.* 2016; Pozo *et al.* 2020, 2022; Valdovinos & Claros 2021; Chandía *et al.* 2022).

Debido a que desde un punto de vista ambiental el GA se considera una zona vulnerable, el Ministerio del Medio Ambiente se encuentra elaborando de una norma secundaria específica para esta zona. Tomando en cuenta la relevancia ambiental de la composición química de las aguas costeras del GA y la sensibilidad que presenta este ecosistema producto de los aportes de contaminantes, junto con las características oceanográficas estacionales (baja concentración de oxígeno disuelto, alta productividad y diversidad biológica), se realizó un estudio con el objetivo de generar información referencial y evaluar los patrones de distribución espacial y temporal de la composición química de aguas superficiales y de fondo del borde costero del GA.

MATERIALES Y MÉTODOS

ESTRATEGIA DE RECOLECCIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS

El estudio consideró tres campañas realizadas en primavera (2021), verano (2022) e invierno (2022), en 21 estaciones submareales del borde costero del GA y 2 estaciones en humedales ubicados en la desembocadura del río Biobío (Fig. 1). Durante las campañas y en cada estación del ambiente submareal se obtuvieron muestras en dos estratos, *i.e.*, superficie (máximo 1 m) y fondo 2 m sobre la máxima

profundidad utilizando botellas Niskin y Go-Flo de 10 litros, se realizaron dos lances por estrato asegurando completar el volumen de muestra necesario para todos los parámetros medidos. En las estaciones del humedal, las muestras de agua superficial (máximo 1 m) fueron obtenidas utilizando un recipiente de polietileno de alta densidad de 20 litros. Durante el muestreo, se siguieron las directrices del Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción acreditado ante el Instituto Nacional de Normalización (INN) y autorizado por la Superintendencia del Medio Ambiente como Entidad de Fiscalización Ambiental (ETFA). Los análisis fueron realizados por Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción (Tabla 1) considerando metales y metaloides en la fracción total (Al, Cd, Pb, As, V), contenido de nutrientes N-NO_2^- , N-NO_3^- , N-NH_4^+ , NTK (nitrógeno total kjeldahl), NID (nitrógeno inorgánico disuelto) y NT (nitrógeno total), llevado a la forma de nitrógeno, fósforo disuelto (PD), fósforo total (PT) y fosfato (PO_4^{3-}), contenido de sólidos suspendidos totales (SST), concentración de compuestos orgánicos, *i.e.*, carbono orgánico total (COT), Hidrocarburos Totales del Petróleo (HCT $\text{C}_{10}\text{C}_{38}$), halógenos orgánicos adsorbibles (AOX) y clorofenoles (CF) y otras variables relacionadas directamente con la descarga de efluentes domésticos e industriales como el Índice de Fenol (IF), Cloro Libre Residual (CLR) y detergentes (SAAM). Adicionalmente, se especifican parámetros que sólo fueron muestreados en determinados sitios, dado su cercanía con fuentes potenciales. Es el caso del arsénico (As), vanadio (V) y cloro libre residual (CLR) que se recolectaron muestras de superficie y fondo de las estaciones S.7, S.8, S.9, S.10, S.11, S.12 y S.13. Y sólo se obtuvieron muestras para el análisis de aluminio (Al) y detergentes (SAAM) en las estaciones H.1, H.2, S.1, S.2, S.3, S.4, S.5, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11, S.12 y S.13. El análisis de clorofenoles solo se realizó en las estaciones S.14, S.15, S.16, S.17 y S.18.

En paralelo al muestreo de la composición química del golfo, se midieron otros parámetros de interés incluyendo temperatura ($^{\circ}\text{C}$), salinidad (psu), oxígeno disuelto (ml L^{-1}) y pH.

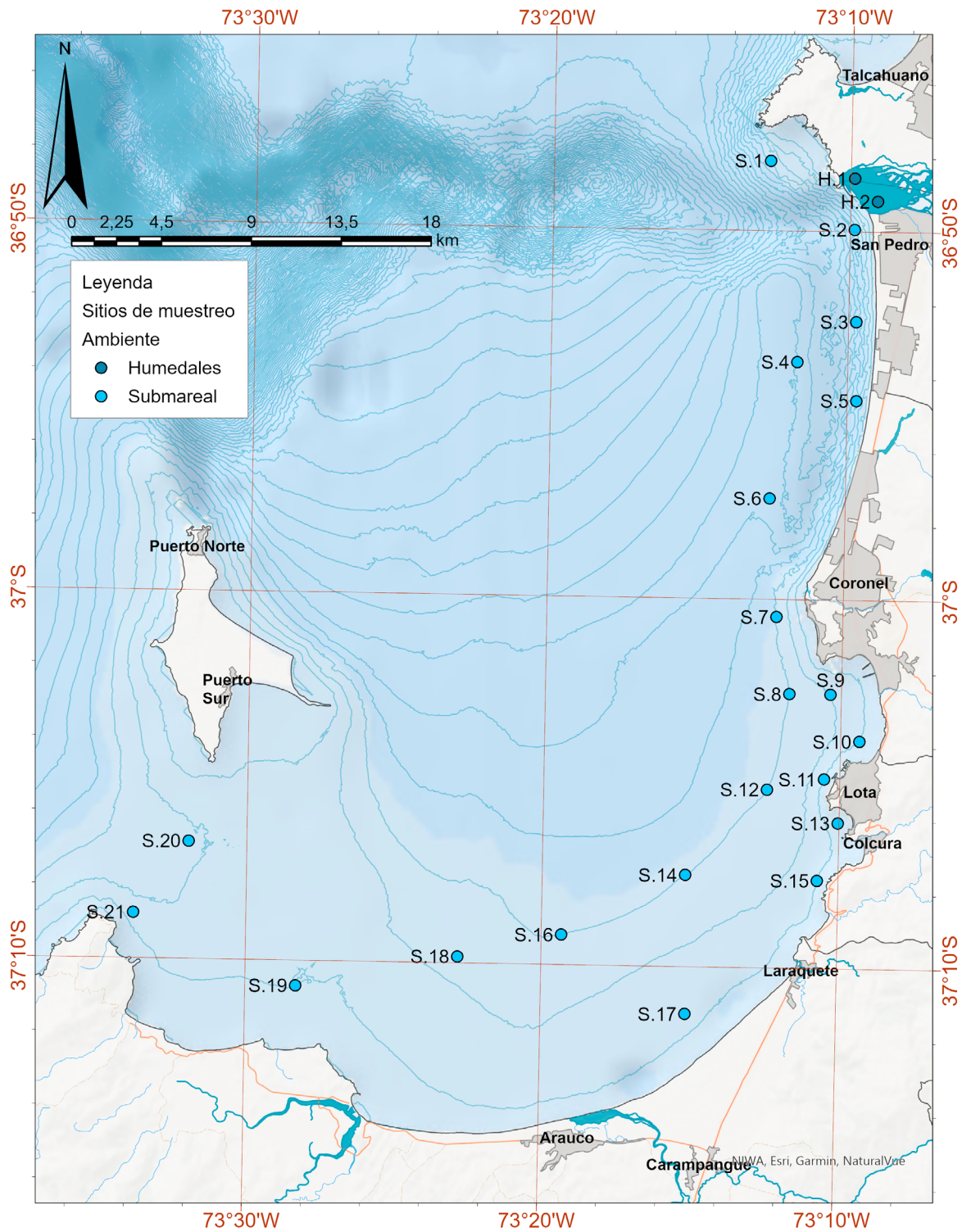


FIGURA 1. Distribución de sitios de muestreo de agua en el Golfo de Arauco. Coordenadas en grados, Datum WGS-84. S: Submareal, H: Humedal. / Distribution of water sampling sites in the Gulf of Arauco. Coordinates in degrees, WGS-84 Datum. S: Subtidal, H: Wetland.

TABLA 1. Parámetros, metodología y referencias utilizadas en el análisis de columna de agua. / Parameters, methodology and references used in water column analysis.

Parámetro	Sigla	LC	Unidades	Metodología
Temperatura	Temp	0,1	°C	CTD-O
Salinidad	Sal	0,001	PSU	CTD-O
Oxígeno disuelto	OD	0,1	mg L ⁻¹	CTD-O
Aluminio total	Al	0,7	µg L ⁻¹	ICP-MS
Arsénico total	As	0,3	µg L ⁻¹	HGAAS
Cadmio total	Cd	0,015	µg L ⁻¹	ICP-MS
Mercurio total	Hg	0,5	µg L ⁻¹	DMA
Plomo total	Pb	0,015	µg L ⁻¹	ICP-MS
Vanadio total	V	0,03	µg L ⁻¹	ICP-MS
Nitrito	N-NO ₂	0,003	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Nitrato	N-NO ₃	0,023	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Amonio	N-NH ₄	0,010	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Nitrógeno Total Kjeldahl	NTK	0,50	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Nitrógeno Inorgánico Disuelto	NID	-	mg L ⁻¹	N-NO ₂ + N-NO ₃ + N-NH ₄
Nitrógeno Total	NT	-	mg L ⁻¹	N-NO ₂ + N-NO ₃ + NTK
Fósforo Disuelto	PD	0,7	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Fósforo Total	PT	0,7	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Fosfato	PO ₄ ³⁻	0,020	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Cloro Libre Residual	CLR	0,02	mg L ⁻¹	Colorimetría
pH	pH	0,01	Unidades pH	Potenciometría
Sólidos suspendidos totales	SST	1	mg L ⁻¹	Gravimetría
SAAM	SAAM	0,004	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Halógenos orgánicos adsorbibles	AOX	4	µg L ⁻¹	Microcoulombimetría
Carbono orgánico total	COT	0,5	mg L ⁻¹	Combustión Catalítica
Índice de Fenol	IF	0,001	mg L ⁻¹	Espectroscopía UV/VIS
Clorofenoles	CF	0,006	µg L ⁻¹	GC-MS
HCT (C10-C38)	HCT	0,013	µg L ⁻¹	GC-MS

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DESCRIPTIVO Y TRATAMIENTO DE DATOS

Los parámetros medidos en aguas marinas y estuarinas fueron sometidos a un análisis estadístico descriptivo que incluyó la determinación de estadígrafos de tendencia central (mediana, promedio) y de dispersión (mínimo, máximo, desviación estándar, coeficiente de variación, percentil 5 %, percentil 95 %), además de una prueba de normalidad de Shapiro-Wilks (Tabla S1 a Tabla S7). Este análisis fue complementado con representaciones gráficas de las concentraciones medidas por parámetro, ambiente, campaña, sitio y estrato de muestreo (Fig. 2 a Fig. 6). Para propósitos de la interpretación de la

información, aquellos parámetros que cuya concentración dentro del conjunto de datos se encontró bajo el límite de cuantificación (LC), se consideró el valor del límite como dato a analizar. En el caso del Hg, SAAM y CF mostraron el 100 % de los datos bajo los límites de cuantificación de laboratorio, razón por la cual no serán incluidos en los análisis estadísticos. Dado que, de los 24 parámetros medidos, sólo el As mostró una distribución de frecuencias cercana a la distribución normal (normtest-p > 0,05), se realizó una determinación de patrones espacio-temporales estadísticamente significativos mediante Modelos Lineales Generalizados (GLM) que utiliza

las concentraciones observadas para cada parámetro como variable dependiente y las reclasificaciones de las Campañas (primavera 2021, verano 2022 e invierno 2022), Sitios y Estratos (superficie y fondo) como fuentes de variación. Para el análisis GLM se seleccionaron las variables que demostraron significancia estadística para cada fuente de variación, ejecutándose Análisis de Componentes Principales (PCA) confirmatorios por cada fuente de variación, independientemente. La significancia multivariada para cada fuente de variación fue abordada mediante Análisis de Varianza Permutacional Multivariado (PERMANOVA), técnica que permite probar la respuesta simultánea de una o más variables, a uno o más factores, utilizando métodos de permutación (Anderson 2001). El análisis estadístico fue efectuado en R 4.3.2 (R Core Team 2023) utilizando las librerías *dplyr* (Wickham et al. 2023), *pastecs* (Grosjean & Ibanez 2004), *PerformanceAnalytics* (Peterson et al. 2014), *vegan* (Oksanen et al. 2022), *ggplot2* (Wickham 2016) y *ggpubr* (Kassambara 2023).

RESULTADOS

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL

Los parámetros físico-químicos medidos en superficie y fondo durante las campañas de primavera 2021, verano 2022 e invierno 2022 se muestran en la Fig. 2. Las estaciones del estuario presentan temperaturas más cálidas, mayor salinidad y pH relativamente más ácidos en verano (Fig. 2a, 2d y 2j). Durante el invierno el contenido de SST aumenta ($> 7 \text{ mg L}^{-1}$) siendo los valores más altos registrados para las 3 campañas (Fig. 2m). En el ambiente submareal y para todas las campañas y estratos, la temperatura y salinidad, muestran un patrón de variación estacional (Fig. 2b, 2e, 2f, 2g). En superficie, las temperaturas más cálidas se registraron en verano $17,49 \pm 0,94 \text{ }^\circ\text{C}$, comparadas con primavera e invierno $< 14 \text{ }^\circ\text{C}$. La salinidad presentó un rango amplio 1,75 a 34,49 psu durante las 3 campañas, siendo primavera y verano los periodos con menor variación (cv: 9,62 a 12,42 %), comparados con invierno cv; 31,06 %, reportando valores $< 20 \text{ psu}$ en los sitios S.2, S.3, S.4, S.7 y S.8. (Fig. 2b, 2e, 2f, 2g). Por otra parte, los valores encontrados para aguas de fondo fueron en promedio $11,7 \pm 1,07 \text{ }^\circ\text{C}$ y $34,1 \pm 0,5 \text{ psu}$ con muy baja variación entre campañas (cv: 0,26 a 1,24 %) (Fig. 2b, 2d, 2f, 2g). Con relación a los SST, se encontró un patrón heterogéneo de variación, destacando valores en general más altos en primavera tanto en aguas superficiales como en fondo (Fig. 2m y 2o).

Durante el verano 2022 se registraron temperaturas más cálidas en aguas superficiales $> 14 \text{ }^\circ\text{C}$ en comparación con las campañas de primavera 2021 e invierno 2022 (Fig. 2b).

La salinidad destaca la presencia de aguas menos salinas en las estaciones S.2 y S.3 cercanas a la desembocadura del río Biobío ($< 25 \text{ psu}$) (Fig. 2b, 2e). Respecto al oxígeno disuelto y pH, las aguas superficiales mantienen un patrón variable en estaciones de muestreo, manteniendo aguas oxigenadas $> 4 \text{ ml L}^{-1}$ y valores de pH $> 7,6$ (Fig. 2h y 2k). En aguas de fondo, se encontraron temperaturas bajas ($< 10,6 \text{ }^\circ\text{C}$) en la mayoría de las estaciones, salvo aquellas muy cercanas a la costa (S.2, S.10, S.11, S.13, S.15, S.17 y S.19) (Fig. 2c). La salinidad en general muestra valores $> 34,4 \text{ psu}$ en todas estaciones de muestreo (Fig. 2f). Los valores de oxígeno disuelto para aguas de fondo son bajos manteniendo características disóxicas (promedio $1,1 \text{ ml L}^{-1}$) (Fig. 2i). En primavera e invierno, la temperatura superficial baja mostrando valores de aguas más frías ($< 14 \text{ }^\circ\text{C}$). La salinidad superficial es menor en invierno ($< 20 \text{ psu}$), en especial en las estaciones entre la desembocadura del río Biobío y la ciudad de Coronel (S.2, S.3, S.4, S.5, S.7 y S.8) (Fig. 2e). El oxígeno disuelto fue mayor en invierno para aguas de fondo manteniendo condiciones óxicas ($> 2 \text{ ml L}^{-1}$) en todas las estaciones (Fig. 2i). En cambio, durante primavera 6 estaciones del borde costero del golfo (S.4, S.5, S.6, S.7, S.8, S.9, S.14, S.16 y S.18), presentan condiciones con bajo oxígeno disuelto en aguas de fondo (Fig. 2i).

El análisis del comportamiento individual de los metales y metaloides por ambiente, campaña, sitio y estrato de muestreo se presentan en la Fig. 3. Las estaciones estuarinas muestran las mayores concentraciones de aluminio. Durante primavera e invierno las concentraciones varían entre 97 y $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, aunque en verano la estación H.2 muestra la mayor concentración de este metal ($> 450 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) (Fig. 3a). En el ambiente submareal, el aluminio muestra un comportamiento constante ($0,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), sin diferenciación entre campañas, estaciones de muestreo y estratos (Fig. 3b y 3c). El arsénico muestra menores concentraciones durante primavera en superficie ($0,77$ a $0,99 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), en tanto que, durante verano e invierno las concentraciones se mantienen sin variaciones en ambos estratos, pero con valores más altos ($1,08$ a $1,82 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), respecto a primavera (Fig. 3d y 3e). La mayor concentración de cadmio se registró durante primavera y verano con un máximo de $0,159 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en el sitio S.10. En invierno el cadmio disminuye en ambos estratos con concentraciones que varían de $0,015$ a $0,074 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 2g y 2h). En el ambiente estuarino las concentraciones de cadmio se mantienen entre $0,015$ y $0,017 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. El plomo mostró una menor diferenciación espacial en el estrato superficial del ambiente submareal con coeficientes de variación de $\leq 55 \%$ en primavera e invierno. Durante verano las estaciones S.1, S.2, S.3 y S.6 en el estrato fondo muestran un aumento en el contenido de plomo alcanzando hasta los $0,863 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 3j y 3k). En el ambiente estuarino este elemento presenta

concentraciones similares a las aguas superficiales submareal (<0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$), sin embargo, el sitio H.2 durante verano mostró los valores más altos de la serie (1,430 $\mu\text{g L}^{-1}$). El contenido de vanadio fue mayor en primavera en el estrato superficial

($\sim 2 \mu\text{g L}^{-1}$) con menores detecciones en la estación S.11 y S.12. Para el estrato fondo los mayores valores se reportan en invierno con magnitudes similares al estrato superficial de primavera ($\sim 2 \mu\text{g L}^{-1}$) (Fig. 3l y 3m).

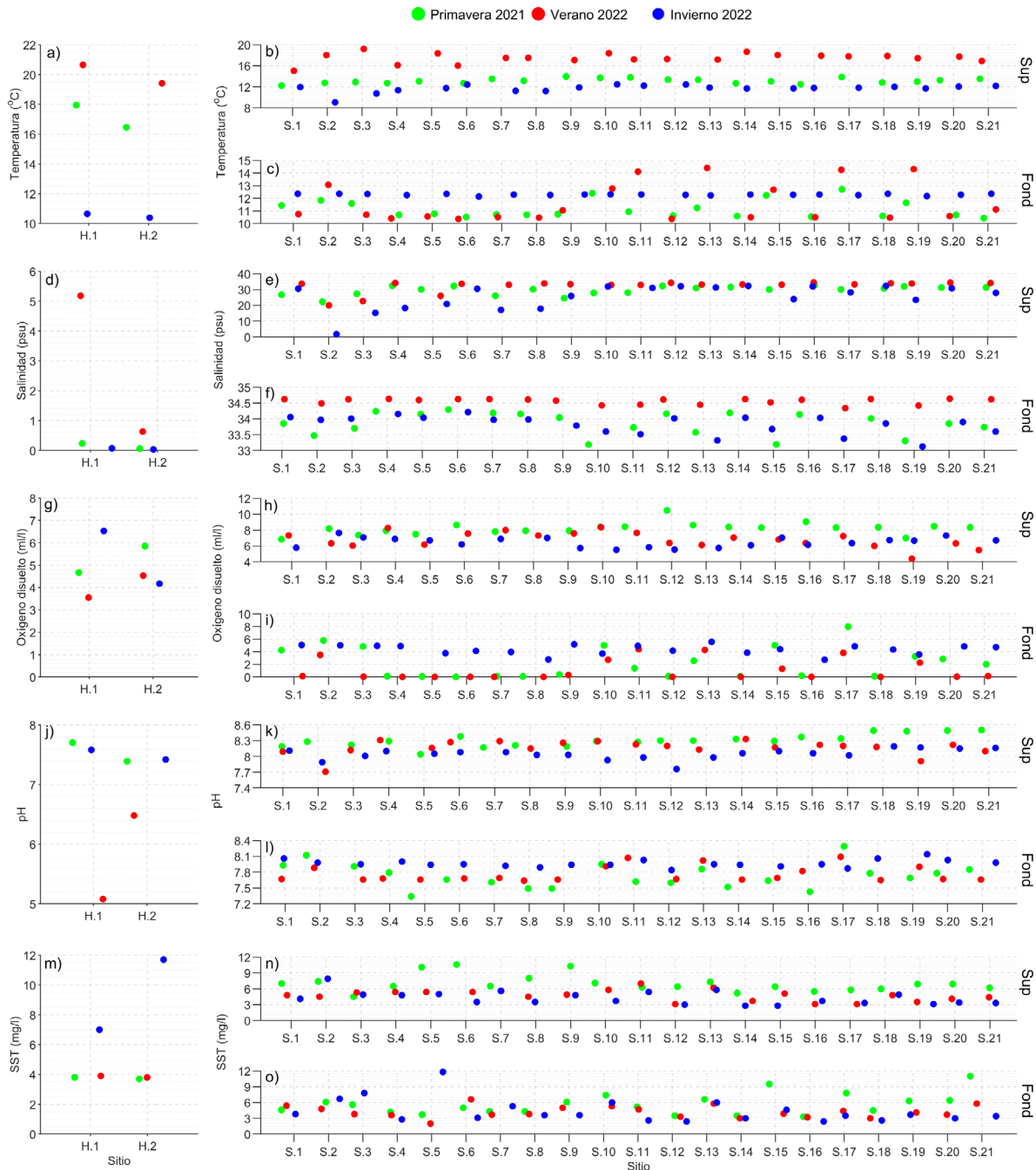


FIGURA 2. Datos fisicoquímicos por ambiente, campaña, sitio y estrato obtenidos en el golfo de Arauco durante las campañas de muestreo. (a-b-c) temperatura ($^{\circ}\text{C}$); (d-e-f) salinidad (psu); (g-h-i) oxígeno disuelto (ml L^{-1}); (j-k-l) pH (unidades de pH); (m-n-o) solidos suspendidos totales (mg L^{-1}). Sup: superficie, Fond: fondo. / Physicochemical data by environment, campaign, site and stratum obtained in the gulf of Arauco during the sampling campaigns. (a-b-c) temperature ($^{\circ}\text{C}$); (d-e-f) salinity (psu); (g-h-i) dissolved oxygen (ml L^{-1}); (j-k-l) pH (pH units); (m-n-o) total suspended solids (mg L^{-1}). Sup: surface, Fond: bottom.

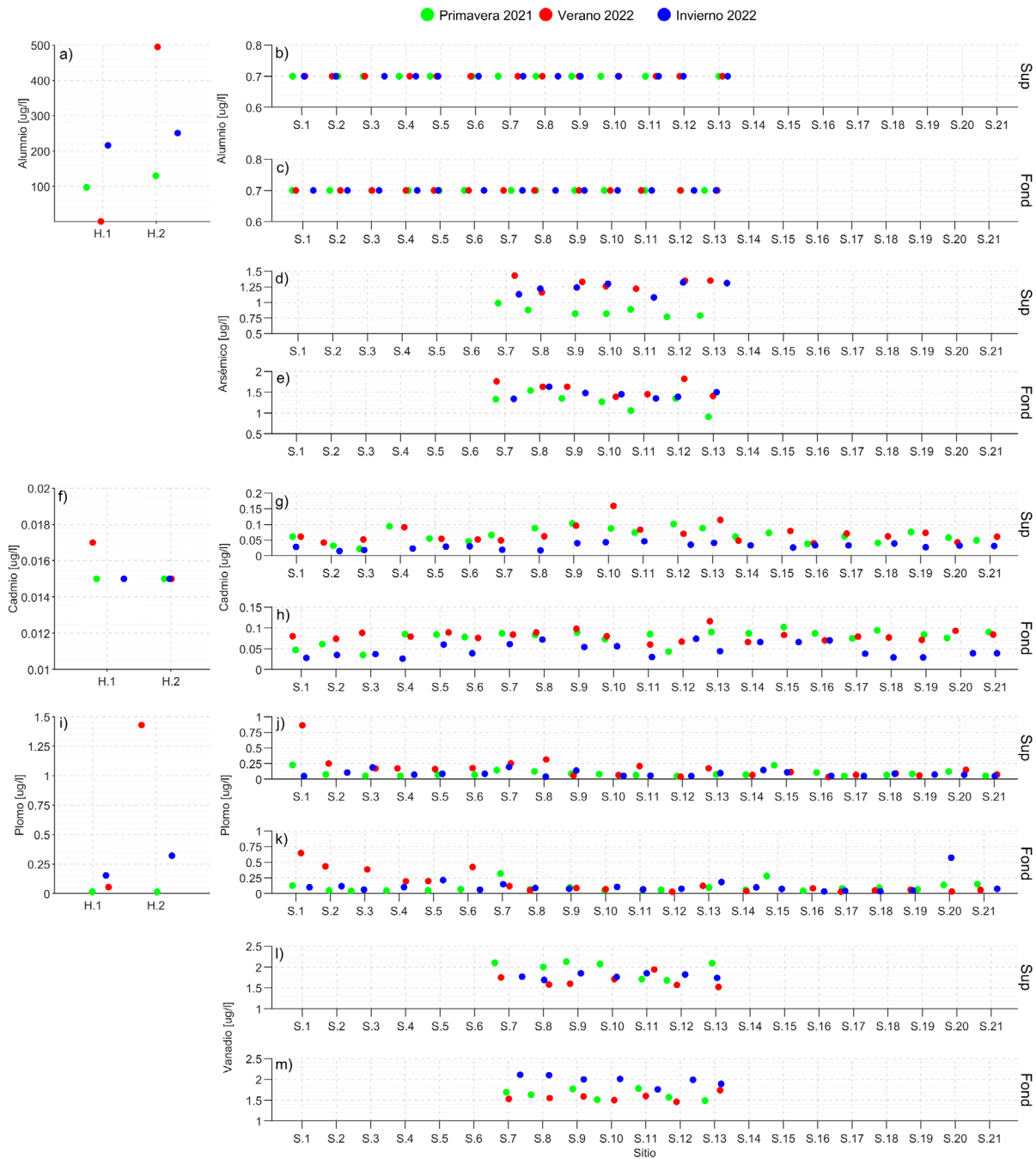


FIGURA 3. Datos discretos de metales y metaloides por ambiente, campaña, sitio y estrato obtenidos en el golfo de Arauco durante las campañas de muestreo. (a-b-c) aluminio ($\mu\text{g L}^{-1}$); (d-e) Arsénico; (f-g-h) Cadmio ($\mu\text{g L}^{-1}$); (i-j-k) Plomo ($\mu\text{g L}^{-1}$); (l-m) Vanadio ($\mu\text{g L}^{-1}$). Sup: superficie, Fond: fondo. / Discrete metal and metalloid data by environment, campaign, site and stratum obtained in the gulf of Arauco during sampling campaigns. (a-b-c) aluminum ($\mu\text{g L}^{-1}$); (d-e) arsenic; (f-g-h) cadmium ($\mu\text{g L}^{-1}$); (i-j-k) Lead ($\mu\text{g L}^{-1}$); (l-m) vanadium ($\mu\text{g L}^{-1}$). Sup: surface, Fond: bottom.

Los parámetros de descarga y compuestos orgánicos se muestran en la Fig. 4. Se observa que el AOX en el ambiente estuarino presenta concentraciones más bajas en invierno ($30,94 \pm 7,73 \mu\text{g L}^{-1}$). Solo el sitio H.2 muestra una disminución en primavera ($14,16 \mu\text{g L}^{-1}$) (Fig. 4a). En el submareal el AOX disminuye en invierno ($\text{min}=28,92 \text{ g L}^{-1}$), sin embargo, las estaciones S.3, S.4, S.5 y S.6 muestran valores comparables con primavera y verano ($> 35 \mu\text{g L}^{-1}$) en ambos estratos (Fig. 4b y 4c). CLR aumenta en verano en el estrato de fondo con valores, en general, $> 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 4d y 4e). Las concentraciones de IF no muestran una diferenciación entre campañas y estratos manteniendo concentraciones, en general, bajo los $0,004 \text{ mg L}^{-1}$. En el ambiente estuarino, HCT y COT muestran concentraciones menores en primavera e invierno, solo el sitio H.1 mostró valores de HCT bajos en verano (Fig. 4i). Para el ambiente submareal HCT y COT exhiben concentraciones más altas en primavera en ambos estratos (Fig. 4j, 4k, 4m y 4n).

El contenido de N-amonio, N-nitrito y el fosfato muestran las mayores concentraciones en el estrato de fondo para la campaña de verano (máx.: $0,42, 0,12$ y $0,61 \text{ mg L}^{-1}$) (Fig. 5c, 5f y 5o). En el ambiente estuarino las concentraciones de estos nutrientes se mantienen con una alta variabilidad entre campañas (hasta 128 % en el caso del amonio), a excepción del NTK que presenta un bajo cv%: $< 4 \%$ (Fig. 5a, 5d y 5m). El N-nitrato muestra concentraciones $\geq 0,30 \text{ mg L}^{-1}$, durante la campaña de invierno en aguas superficiales del ambiente submareal. Distinto a lo encontrado para primavera y verano, donde las concentraciones se mantienen $< 0,14 \text{ mg L}^{-1}$. Solo la estación S.1 mostró valores de primavera comparables a invierno (Fig. 5h). Las aguas de fondo muestran una alta variabilidad ($\sim 75 \%$) para todas las campañas. En particular durante primavera se registraron valores $> 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ en las estaciones S.4, S.5, S.6, S.7, S.8, S.9, S.12, S.18, S.20 y S.21 (Fig. 5i). Durante invierno las concentraciones detectadas en superficie (rango) son comparables con los registros obtenidos desde fondo en primavera. El ambiente estuarino da cuenta de una diferenciación entre campañas, con mayores valores en invierno ($> 0,4 \text{ mg L}^{-1}$) y menores en verano ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) (Fig. 5g). Las concentraciones de NTK presentan una baja variabilidad en ambos estratos y para todas las campañas (CV 14 % a 26 %), no obstante, durante invierno las estaciones S.1, S.3, S.4 y S.6, presentan valores $> 0,7 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 5k y 5l). En el caso del Fosfato, se registró un mayor contenido en aguas de fondo en promedio $0,255 \text{ mg L}^{-1}$.

La distribución espacial y temporal de los nutrientes disueltos y totales se muestran en la Fig. 6. El nitrógeno inorgánico disuelto y total tienden a mostrar mayores concentraciones ($> 0,4$ y $< 0,8 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) para el estrato superficial en invierno y bajas en los periodos de primavera-verano para el mismo estrato (Fig. 6b y 6e), mientras que el estrato fondo muestra una alta variabilidad y los valores de verano para nitrógeno total tienen a ser menores en los sitios S.2, S.4, S.5, S.7, S.8 y S.11 en primavera (Fig. 6c y 6f). Las concentraciones de fósforo disuelto y total son mayores ($> 0,3$ y $> 0,4 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) en el estrato de fondo para la campaña de verano (Fig. 6i y 6l), mientras que en el estrato superficial se observan algunos máximos para el mismo periodo en los sitios S.5, S.6 y S.11 (Fig. 6h y 6k). Un caso particular se da para el fósforo disuelto y total que muestran un máximo ($2,65 \text{ P-disuelto mg L}^{-1}$; $2,87 \text{ P-total mg L}^{-1}$) en el sitio S.6, que corresponde al dato más alto registrado para este estudio (valor no considerado en Fig. 6h y 6k).

ANÁLISIS ESTADÍSTICO Y VARIABILIDAD ESPACIO-TEMPORAL

Las pruebas estadísticas GLM, orientadas a determinar la existencia de diferencias temporales (campañas) y espaciales (sitios de muestreo y estratos), fueron aplicadas a todos aquellos parámetros que fueron medidos transversalmente, lo que implicó descartar de este análisis a aquellos medidos sólo en algunos sectores del golfo de Arauco, a saber: arsénico, vanadio y CLR.

El análisis revela que los modelos utilizados explicaron entre el 28 y 73 % de la variabilidad de cada parámetro, siendo la campaña de muestreo el efecto que explicó una mayor proporción de la variabilidad (2 a 63 %), resultando estadísticamente significativo para 16 de los 17 parámetros analizados, salvo pH (Tabla S8). La fuente de variación sitio de muestreo explicó entre un 6 y 45 % de la variabilidad de cada parámetro, resultando estadísticamente significativa para 11 de los 17 parámetros analizados. En este caso, no se observó diferencias significativas entre sitios de muestreo para nitrógeno inorgánico disuelto, nitrógeno total, fósforo total, fosfato, HCT y COT. El efecto estrato explicó entre el 0 y 45 % de la variabilidad, resultando estadísticamente significativa para 11 parámetros. Las variables que no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre estratos fueron el plomo, el fósforo disuelto, fósforo total, el IF y AOX.

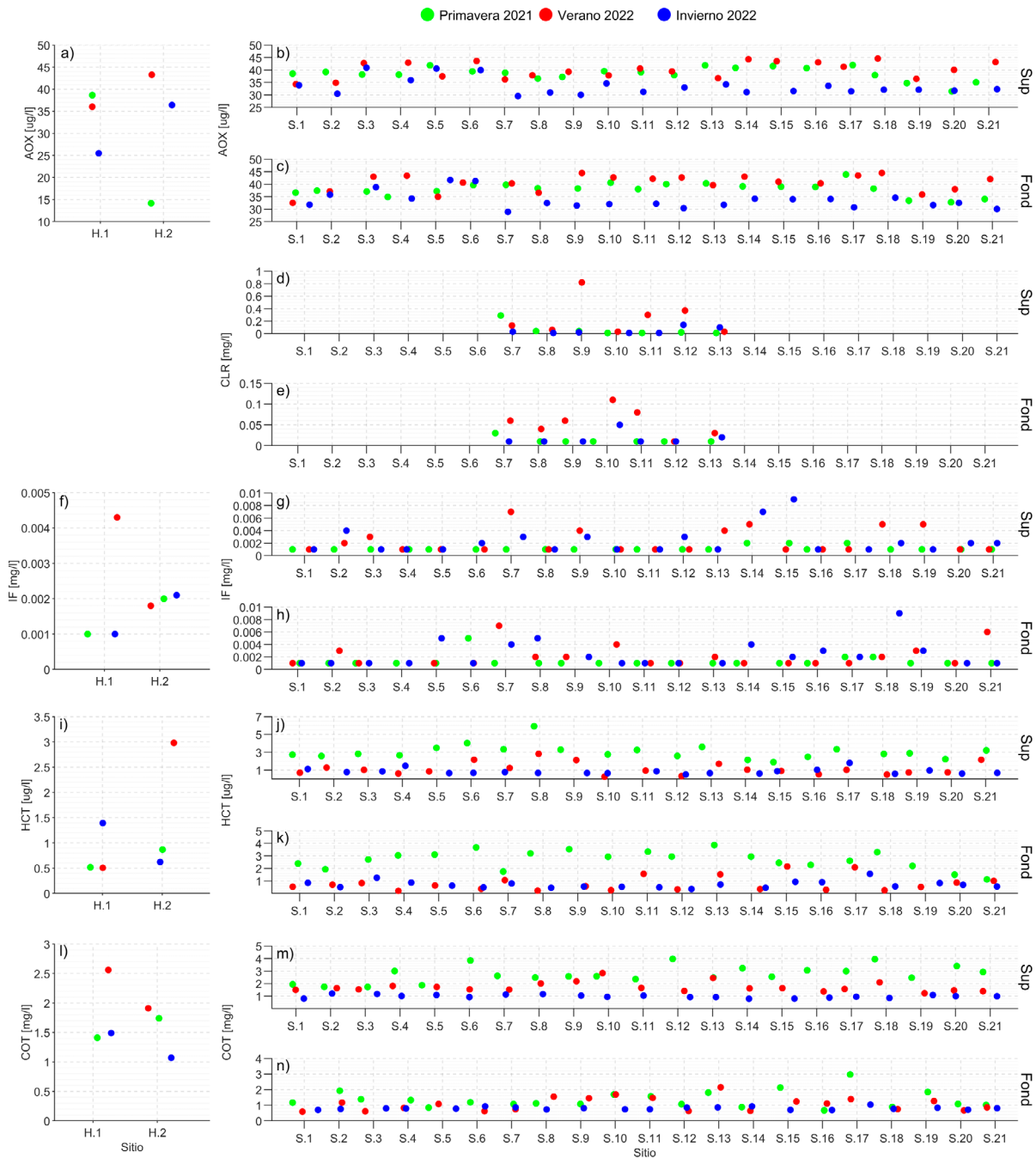


FIGURA 4. Compuestos orgánicos y parámetros de descarga por ambiente, campaña, sitio y estrato obtenidos en el golfo de Arauco durante las campañas de muestreo. (a-b-c) halógenos orgánicos extraíbles ($\mu\text{g L}^{-1}$); (d-e) cloro libre residual ($\mu\text{g L}^{-1}$); (f-g-h) índice de fenol (mg L^{-1}); (i-j-k) hidrocarburos totales ($\mu\text{g L}^{-1}$); (l-m-n) carbono orgánico total (mg L^{-1}). Sup: superficie, Fond: fondo. / Organic compounds and discharge parameters by environment, campaign, site and stratum obtained in the gulf of Arauco during the sampling campaigns. (a-b-c) extractable organic halogens ($\mu\text{g L}^{-1}$); (d-e) residual free chlorine ($\mu\text{g L}^{-1}$); (f-g-h) phenol index (mg L^{-1}); (i-j-k) total hydrocarbons ($\mu\text{g L}^{-1}$); (l-m-n) total organic carbon (mg L^{-1}). Sup: surface, Fond: bottom.

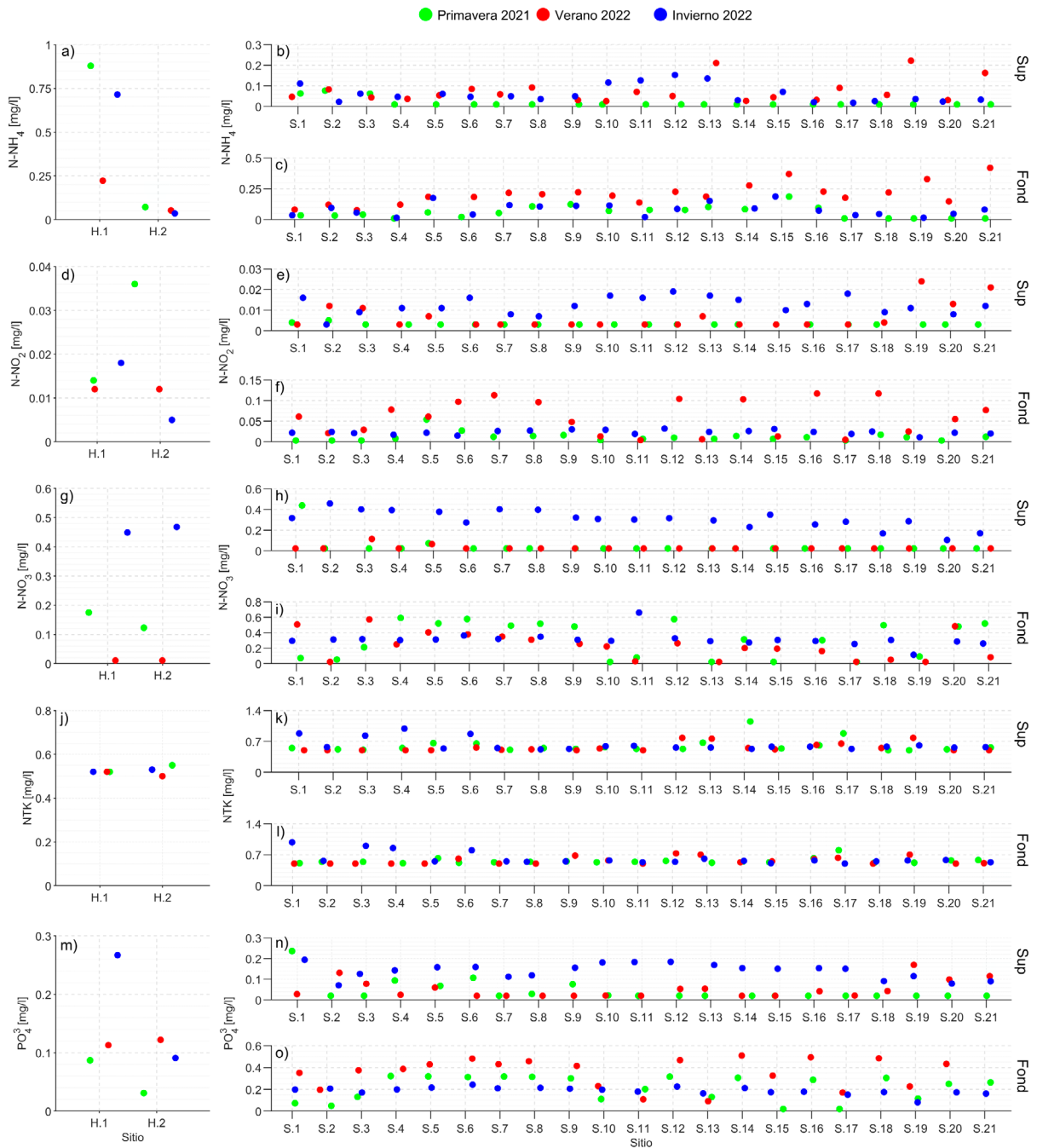


FIGURA 5. Datos de nutrientes inorgánicos por ambiente, campaña, sitio y estrato obtenidos en el golfo de Arauco durante las campañas de muestreo. (a-b-c) N-amonio (mg L^{-1}); (d-e-f) N-nitrito (mg L^{-1}); (g-h-i) N-nitrato (mg L^{-1}); (j-k-l) nitrógeno total kjeldahl; (m-n-o) fosfato (mg L^{-1}). Sup: superficie, Fond: fondo. / Inorganic nutrient data by environment, campaign, site and stratum obtained in the gulf of Arauco during the sampling campaigns. (a-b-c) N-ammonium (mg L^{-1}); (d and f) N-nitrite (mg L^{-1}); (g-h-i) N-nitrate (mg L^{-1}); (j-k-l) total kjeldahl nitrogen; (m-n-o) phosphate (mg L^{-1}). Sup: surface, Fond: bottom.

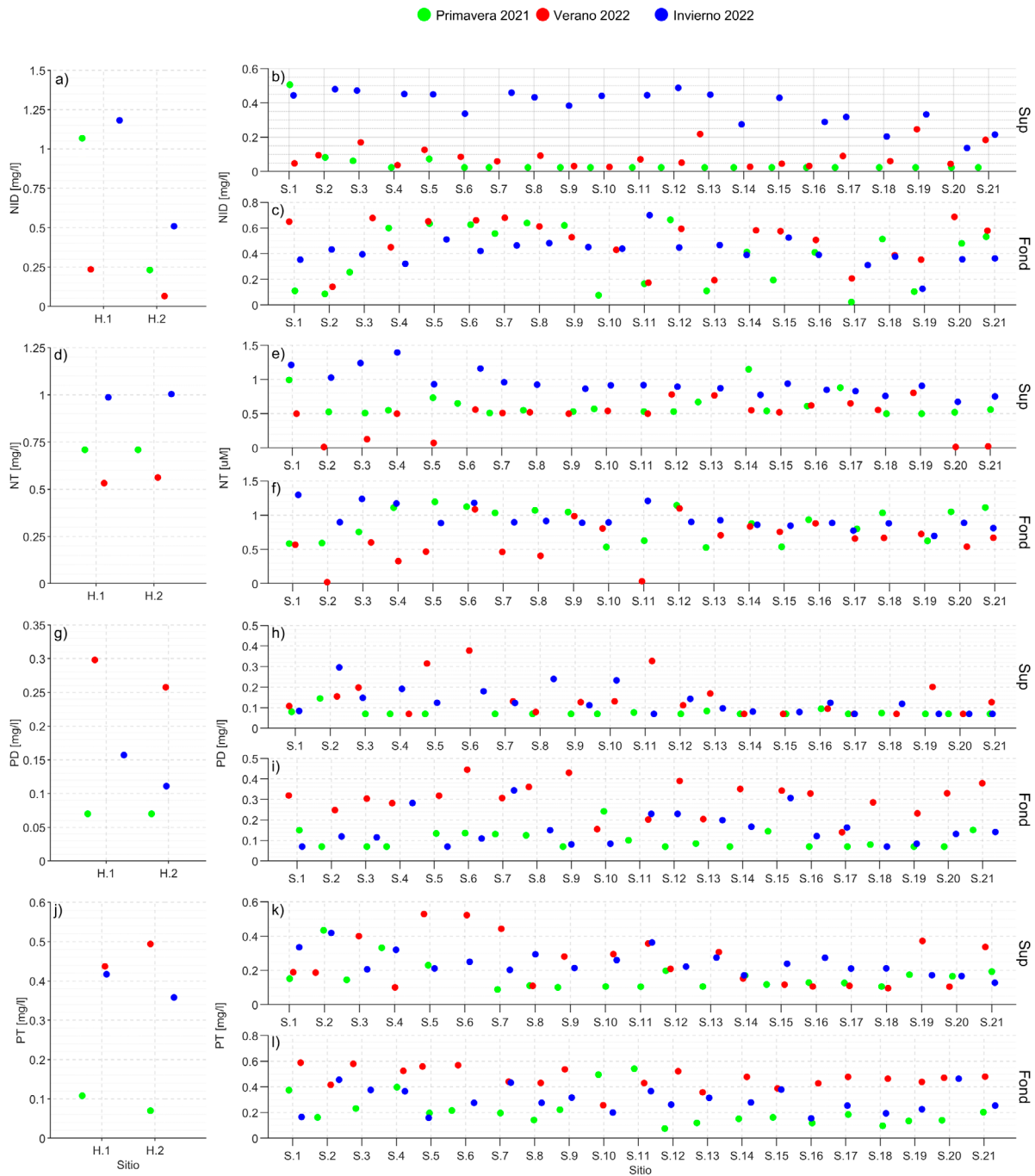


FIGURA 6. Datos de nutrientes Nitrógeno y Fósforo en forma disueltos y totales por ambiente, campaña, sitio y estrato obtenidos en el golfo de Arauco durante las campañas de muestreo. (a-b-c) nitrógeno disuelto (mg L^{-1}); (d-e-f) nitrógeno total (mg L^{-1}); (g-h-i) fósforo disuelto (mg L^{-1}); (j-k-l) fósforo total (mg L^{-1}). Sup: superficie, Fond: fondo. / Nutrient data on dissolved and total nitrogen and phosphorus by environment, campaign, site and stratum obtained in the gulf of Arauco during the sampling campaigns. (a-b-c) dissolved nitrogen (mg L^{-1}); (d-e-f) total nitrogen (mg L^{-1}); (g-h-i) dissolved phosphorus (mg L^{-1}); (j-k-l) total phosphorus (mg L^{-1}). Sup: surface, Fond: bottom.

Los PCA realizados para aquellos parámetros que mostraron diferencias estadísticamente significativas para cada uno de los efectos analizados se entregan en la Fig. 7, donde es posible observar que las 2 primeras componentes principales del PCA para los parámetros que mostraron diferencias significativas entre campañas (Fig. 7a) explican el 49 % de la variabilidad de la base de datos de entrada y que la diferenciación entre campañas logra explicar un 23 % de la ordenación. En este caso, durante la campaña de primavera se observaron concentraciones más altas de HCT, COT y SST, mientras que en verano se observaron concentraciones más altas de AOX, cadmio, plomo, fósforo disuelto y fósforo total. En invierno ocurre una menor dispersión que en las otras 2 campañas (elipse más pequeña), con mayores concentraciones de NTK, nitrógeno total, N-nitrito, nitrógeno disuelto, fosfato y N-nitrato.

El PCA para parámetros que mostraron diferencias significativas entre sitios explicó sólo un 37 % de la variabilidad de los datos, con una diferenciación espacial que explicó un 8 % de la ordenación (Fig. 7b). En este caso, la diferenciación entre sitios de muestreo se explica fundamentalmente por el ambiente (estuario vs submareal), con mayor variabilidad en las concentraciones del estuario, que exhibe además mayores concentraciones de Fósforo disuelto, N-amonio y N-nitrito, mientras que las estaciones del submareal mostraron una baja diferenciación entre sí, con mayores niveles de plomo, AOX, Cd, SST y pH.

El PCA para parámetros que mostraron diferencias significativas entre estratos explica el 61 % de la variabilidad de la base de datos, y la diferenciación entre estratos explica un 17 % de la ordenación (Fig. 7c). En este caso, se observan mayores niveles de cadmio, COT, SST, HCT y pH en superficie, mientras que el estrato de fondo muestra mayores concentraciones de N-amonio, N-nitrito, fosfato, nitrógeno inorgánico disuelto, N-nitrato y Nitrógeno total.

Dado que la diferenciación espacial se produce principalmente por las evidentes diferencias entre ambientes estuarino vs submareal, en la Fig. 8 se entrega una nueva serie de PCA eliminando las estaciones de muestreo H.1 y H.2. Los resultados son, en general, comparables a los obtenidos en la Fig. 7, observándose que, al eliminar las estaciones de muestreo del estuario, todos los PCA explican al menos el 50 % de la variabilidad de los datos y que la diferenciación entre campañas explica el 26 % de la ordenación (Fig. 8a), sin observarse diferenciación entre sitios de muestreo (Fig. 8b; PERMANOVA $P = 0.99$) y con una diferenciación entre estratos que explica un 22 % de la ordenación multivariada.

De acuerdo con estos resultados, en la Fig. 9 se entrega un PCA donde se han separado los puntajes por campaña y estrato. En este caso, esta clasificación logra explicar un 44 % de la ordenación y permite establecer que durante primavera 2021 y verano 2022 se observaron las mayores concentraciones de carbono orgánico total, sólidos suspendidos totales e hidrocarburos totales en superficie y que, adicionalmente, en verano 2022 se observó mayor concentración de AOX, cadmio y plomo en superficie, mientras que en el estrato de fondo se observó mayores concentraciones de fósforo disuelto, fósforo total y N-amonio. Durante la campaña de invierno 2022, fue posible observar concentraciones más altas de N-nitrito, fosfato, nitrógeno disuelto y N-nitrato en el estrato de fondo y de nitrógeno Kjeldahl y nitrógeno total en superficie.

Estos resultados revelan que la columna de agua del GA muestra una baja diferenciación entre estaciones de muestreo y que las principales diferencias se producen entre campañas y estratos, dando cuenta de una dinámica temporal que predomina sobre la variabilidad espacial y de una fuerte estratificación en la columna de agua, que afecta a todo el cuerpo de agua del GA, de manera similar.

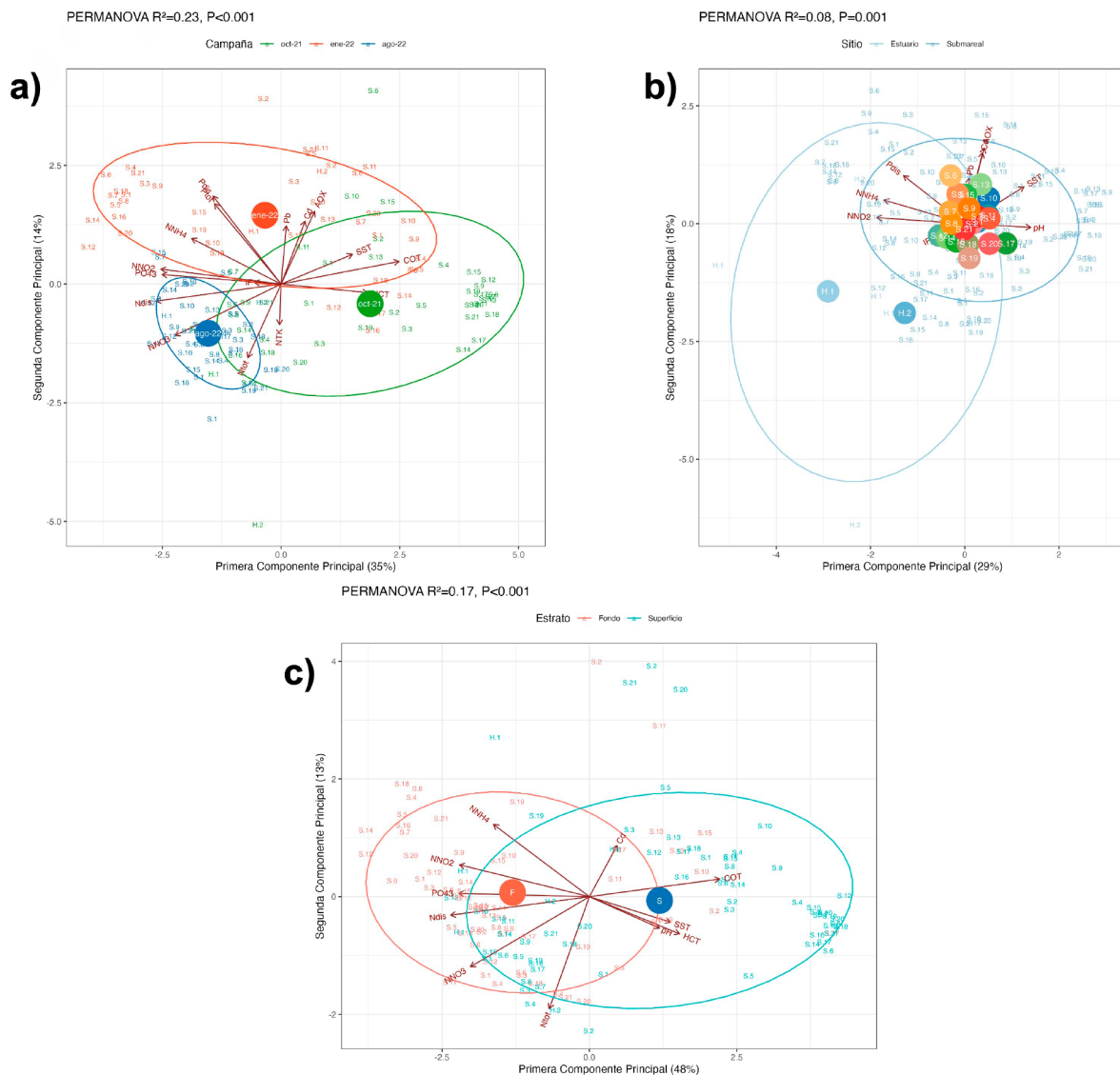


FIGURA 7. Resultados del PCA para parámetros medidos en columna de agua que mostraron diferencias estadísticamente significativas por campaña de muestreo (a), sitio de muestreo (b) y estrato (c). En cada PCA se incluye la elipse del 95 % confianza para cada reclasificación y el centroide asociado. Sobre cada gráfica se entrega el resultado del PERMANOVA, incluyendo el coeficiente de determinación (R^2) y la prueba de significancia estadística (P). / PCA results for parameters measured in the water column that showed statistically significant differences by sampling campaign (a), sampling site (b) and stratum (c). Each PCA includes the 95 % confidence ellipse for each reclassification and the associated centroid. The PERMANOVA result is provided above each graph, including the coefficient of determination (R^2) and the statistical significance test (P).

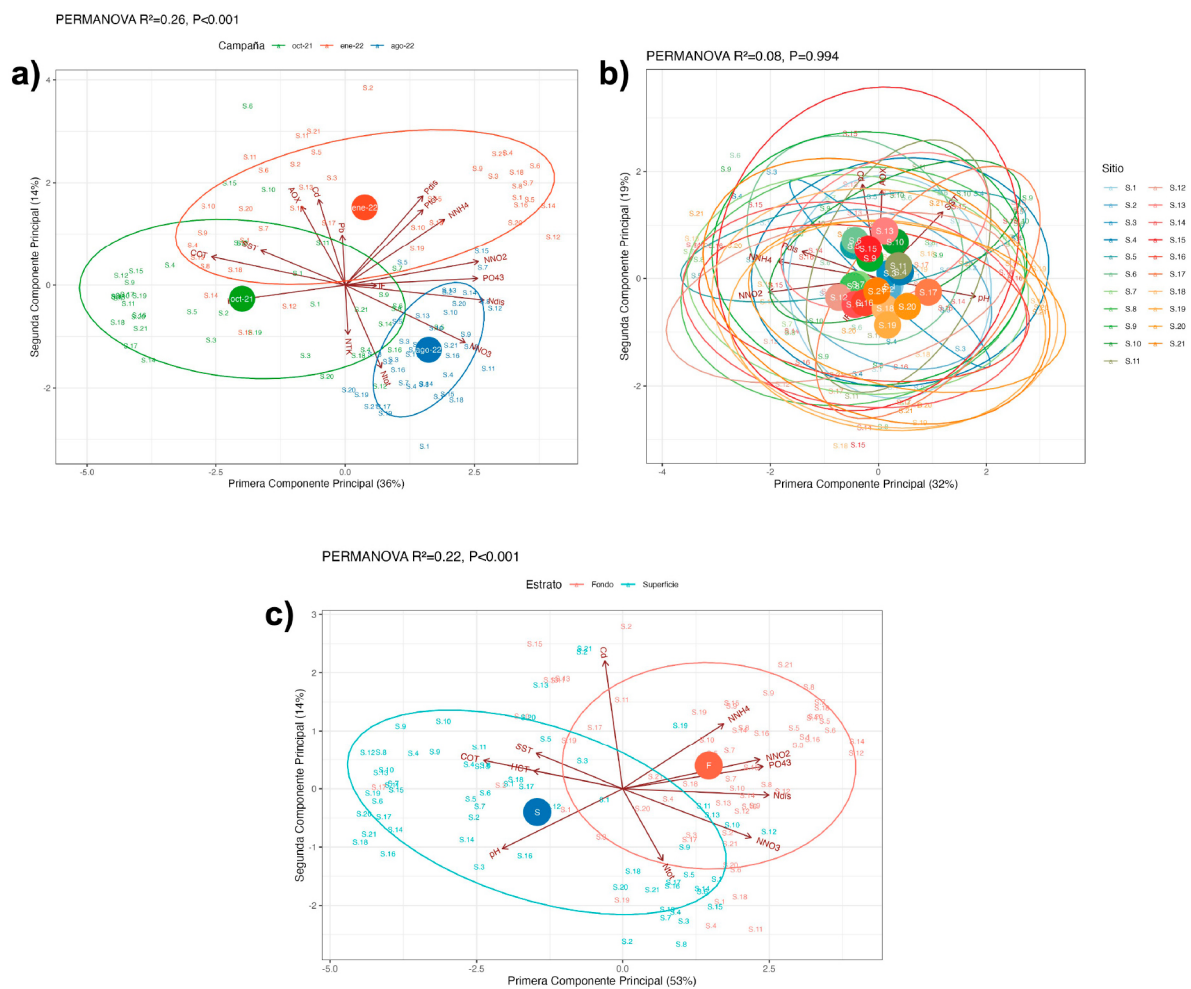


FIGURA 8. Resultados del PCA para parámetros medidos en columna de agua submareal que mostraron diferencias estadísticamente significativas por campaña de muestreo (a), sitio de muestreo (b) y estrato (c). En cada PCA se incluye la elipse del 95 % confianza para cada reclasificación y el centroide asociado. Sobre cada gráfica se entrega el resultado del PERMANOVA, incluyendo el coeficiente de determinación (R^2) y la prueba de significancia estadística (P). / PCA results for parameters measured in the subtidal water column that showed statistically significant differences by sampling campaign (a), sampling site (b) and stratum (c). Each PCA includes the 95 % confidence ellipse for each reclassification and the associated centroid. The PERMANOVA result is provided above each graph, including the coefficient of determination (R^2) and the statistical significance test (P).

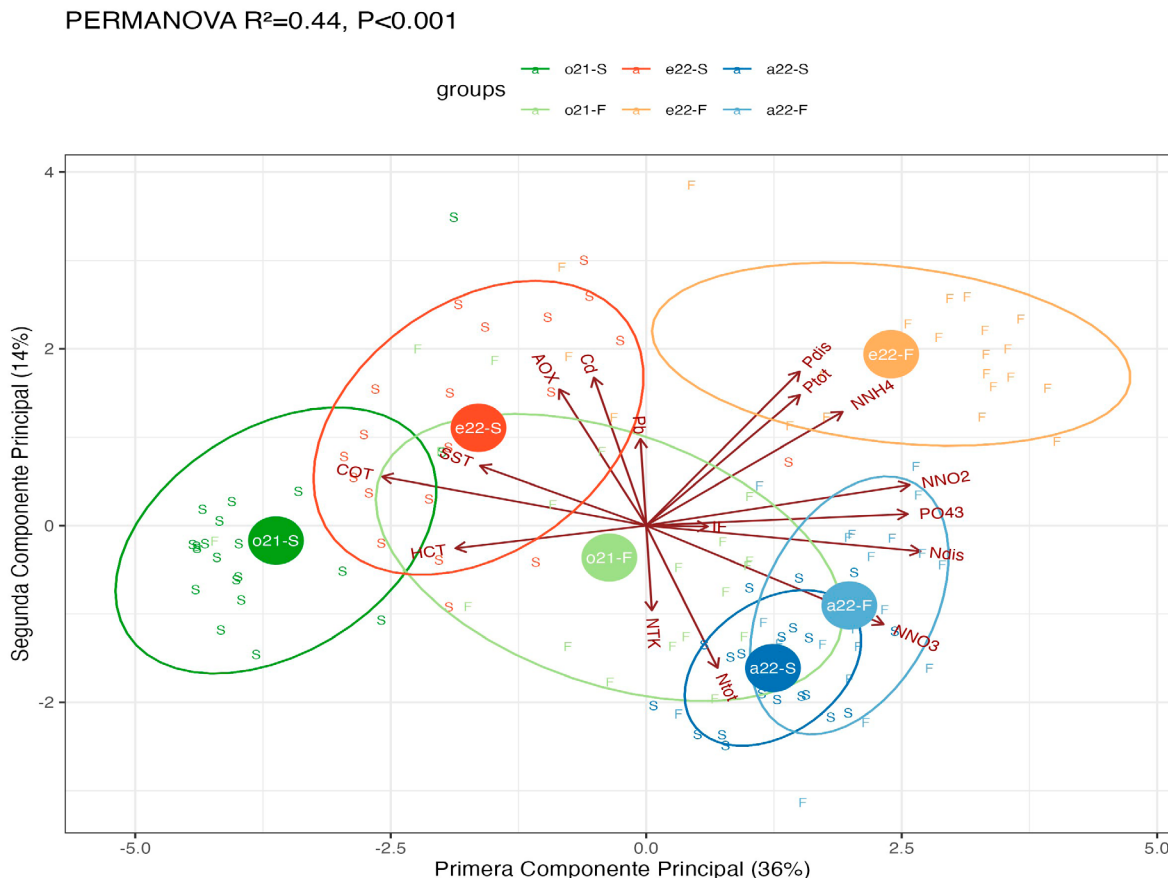


FIGURA 9. Resultados del PCA para las principales fuentes de variación detectadas en columna de agua: Campaña de muestreo y Estrato. Sobre el PCA se entrega el resultado del PERMANOVA, incluyendo el coeficiente de determinación (R^2) y la prueba de significancia estadística (P). / PCA results for the main sources of variation detected in the water column: Sampling campaign and Stratum. The result of the PERMANOVA is provided for the PCA, including the coefficient of determination (R^2) and the statistical significance test (P).

DISCUSIÓN

En los sistemas costeros los patrones de viento, precipitaciones, intercambio de calor con la atmósfera y la descarga de los ríos modifican la dinámica de la columna de agua en términos de mezcla y/o estratificación, generando cambios en las concentraciones de nutrientes, y consecuentemente en la producción primaria local (Sobarzo *et al.* 2007b; Escribano & Morales 2012; Aguirre *et al.* 2018). Dentro del grupo de los nutrientes, el nitrógeno y el fósforo provienen principalmente de la escorrentía terrestre y descomposición de materia orgánica y resultan esenciales para el crecimiento del fitoplancton marino (Zhang *et al.* 2020). Los resultados obtenidos permiten observar que en primavera y verano las concentraciones de NID (NO_2^- , NO_3^- y NH_4^+) y PO_4^{3-} muestran diferencias entre estratos siendo menores en aguas superficiales ($< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$) que en aguas de fondo

especialmente aquellas por debajo de los 25 m ($> 0,5 \text{ mg L}^{-1}$). Este aumento de nutrientes se relaciona con la advección de aguas subsuperficiales ricas en nutrientes al interior del GA durante el verano austral, que es coincidente con periodos de mayor estratificación termal, bajos niveles de oxígeno disuelto, alta salinidad, aumento de la remineralización de materia orgánica depositada en sedimentos anóxicos y regeneración de nutrientes por la actividad respiratoria de organismos marinos (Fariás 1996; Valle-Levinson *et al.* 2003; Zhang *et al.* 2020). En invierno los valores de NID de las aguas superficiales y de fondo se mantienen en rangos similares ($\sim 30 \mu\text{M}$), patrón contrario al reportado para primavera-verano. Este comportamiento resulta de una mayor asimilación de nutrientes por el fitoplancton durante el periodo estival y una alta tasa de productividad primaria en periodos de mayor radiación fotosintéticamente activa (Daneri *et al.* 2000b; Osma *et al.* 2020). En cuanto a los factores ambientales

que modulan la disponibilidad DIN, resaltan correlaciones negativas significativas ($P < 0,01$) con oxígeno disuelto, pH y temperatura, especialmente en las campañas de primavera-verano donde las condiciones de oxígeno disuelto alcanzan niveles deficientes, llegando incluso a valores subóxicos ($< 0,02 \text{ ml L}^{-1}$). Solo se reportaron correlaciones positivas significativas ($P < 0,01$) para salinidad y temperatura en la campaña de invierno y primavera con las especies NO_2^- , NO_3^- y PO_4^{3-} .

La relación estequiométrica para la remineralización y respiración de la materia orgánica propuesta por Redfield *et al.* (1963) establece una relación proporcional que conecta los cambios en los nutrientes inorgánicos y el oxígeno disuelto. Considerando esta relación se utilizaron las proporciones de Redfield 170:16 correspondientes a O_2 :NID (10,6) para hacer referencia al proceso biológico dominante durante el periodo de estudio en el Golfo de Arauco (Anderson 1995; Davies & Morales 1998; Llanillo *et al.* 2013). Durante primavera y verano, en el estrato superficial, las proporciones promedio 194 y 20 fueron superiores a las predichas por las proporciones estequiométricas de Redfield. Este desequilibrio sugiere un predominio de la asimilación de nutrientes y una elevada producción de oxígeno, impulsada por la actividad de las comunidades fitoplanctónicas. Estas proporciones tienen relación con altos valores de Clorofila $> 70 \text{ ug L}^{-1}$ (Daneri *et al.* 2000b) en el interior del golfo y bajos valores de NID ($< 10 \text{ }\mu\text{M}$) durante primavera. En aguas de fondo para los periodos de primavera y verano las proporciones disminuyen notoriamente (< 40). De igual manera, no se debe descartar la regeneración y advección de nutrientes en aquellas estaciones de mayor profundidad que presentan niveles subóxicos de oxígeno disuelto y mayores concentraciones de NID ($> 40 \text{ }\mu\text{M}$). Durante el periodo invernal, tanto para el estrato superficial como fondo, las proporciones son cercanas a 10. Estos valores son comparables con los teóricos propuestos por Redfield, siendo indicativos de que la demanda de oxígeno en la columna de agua es la necesaria para la respiración de la materia orgánica.

En cuanto a los metales y metaloides, el Al presentó mayores concentraciones en el ambiente estuarino (H.1 y H.2), lo que está relacionado con la descarga de las aguas continentales y aportes terrígenos, en tanto que en el ambiente marino las concentraciones se registraron bajo el límite de cuantificación ($< 0,7 \text{ ug L}^{-1}$) en todas los sitios y campañas, lo cual es el resultado de la precipitación de Al en los estuarios, ya que al entrar en contacto con el agua de mar se forman hidróxidos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Hydes *et al.* 1988; Tria *et al.* 2007). Las concentraciones de Al se encuentran dentro del rango esperado para aguas superficiales (0,62 – 1,22 $\mu\text{g L}^{-1}$) reportado por Menzel Barraqueta *et al.* (2020).

El As no presentó variabilidad espacial, pero sí temporal. Las menores concentraciones se registraron durante primavera ($1,06 \pm 0,26 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) y las mayores en verano e invierno, tanto en superficie como en fondo ($1,39 \pm 0,18 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), resultados que se encuentran cercanos al valor promedio reportado para aguas marinas ($1,5 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) por Smedley & Kinniburgh (2002) y Wang *et al.* (2023). El As es un elemento relativamente estable en el agua de mar y sus principales cambios se deben al ciclo natural (estacionalidad) con menores concentraciones en primavera y mayores en otoño (Byrd 1988), patrón que se condice con los registros obtenidos en este estudio. Las variaciones estacionales de As están relacionadas con procesos de biotransformación mediadas por organismos, determinando su disponibilidad en la columna de agua, como resultado de la conversión de As^{3+} (arsenito) a As^{5+} (arsenato), metilación de As y biosíntesis de órgano-arsénico (Chatterjee *et al.* 2017), favoreciendo la bioconcentración (Neff 1997; Wrench & Addison 1981). Por otra parte, los niveles de As aquí registrados se encuentran por debajo de los criterios de calidad de agua para la protección de vida acuática propuesto por Panneerselvam *et al.* (2022), para emisarios submarino ($19 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), criterio de concentración continua (CCC: $4,6 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) y para zonas ecológicamente sensibles ($3,8 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), lo que sugiere un bajo riesgo ambiental asociado a las concentraciones de As registradas para el GA. El Cd presentó mayores concentraciones en primavera y verano ($0,071 \pm 0,024 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), con un máximo en la estación S.10 ($0,159 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), en tanto que, durante invierno las concentraciones fueron menores en ambos estratos ($0,038 \pm 0,016 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$). En el estuario del río Biobío todas las concentraciones se presentaron bajo el límite de cuantificación ($< 0,015 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$). La variación estacional del Cd en los sistemas costeros ha sido relacionada con los fenómenos de surgencia, El Niño-Oscilación del Sur (ENSO) y productividad biológica (Van Geen & Husby 1996; Takesue *et al.* 2004; Valdés *et al.* 2006). En el Golfo de Arauco el ingreso del AESS durante los periodos de primavera y verano, trae consigo aguas con una alta concentración de nutrientes, Cd y bajo contenido de oxígeno disuelto (Valdés *et al.* 2006; Silva *et al.* 2009; Hernández-Miranda *et al.* 2017) condiciones favorecen la retención de Cd en la columna de agua durante estos periodos. Las concentraciones de Cd aquí reportadas se encuentran dentro del rango reportado para la columna de agua de bahía Mejillones ($0,046$ a $1,202 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) por un muestreo bimensual durante un año (Valdés *et al.* 2006), y para las aguas de bahía Santos en Brasil ($0,966$ a $1,629 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) durante el verano de 2001 (Braga & Ricardo 2021). Los registros de Cd encontrados en este estudio se encuentran por debajo del valor umbral para exposición de largo plazo para la protección de la vida acuática en el agua de mar ($0,12 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) establecido por las Directrices Canadienses sobre la

Calidad del Agua (CCME 2014), con la única excepción del registro de verano en las aguas superficiales del sitio S.10 ubicado en la zona sur de bahía Coronel.

Las concentraciones de Pb presentaron una distribución espacial uniforme, a excepción de las mayores concentraciones obtenidas durante verano en las estaciones S.1 y H.2 (Fig. 3i, 3j, 3k). En general se observaron menores concentraciones en primavera e invierno ($0,099 \pm 0,078 \mu\text{g L}^{-1}$), respecto de verano ($0,189 \pm 0,255 \mu\text{g L}^{-1}$). La dinámica temporal del Pb depende de los aportes antropogénicos como su principal fuente, determinando de esta manera las fases y ciclos biogeoquímicos del Pb en el mar (Echegoyen *et al.* 2014; Bridgestock *et al.* 2016; Jickells *et al.* 2016). La reactividad del Pb en aguas marinas le permite unirse a partículas en suspensión, pudiendo depositarse en los sedimentos (Hsu *et al.* 2005; Bridgestock *et al.* 2016), depósitos que eventualmente pueden ser remobilizados a la columna de agua durante marejadas o bien durante procesos de surgencia que llevan las aguas de fondo a superficie, lo que podría explicar los mayores contenidos de Pb registrados durante verano en el estrato de fondo. En cuanto a los efectos ambientales del Pb, debemos mencionar que el 99,4 % de los datos de Pb estuvieron por debajo del Criterio de Máxima Concentración (CMC) de $210 \mu\text{g L}^{-1}$ y del Criterio de Concentración Constante (CCC) de $0,83 \mu\text{g L}^{-1}$ propuestos por la EPA (1983). Basado en las concentraciones de Pb registradas en las aguas costeras del GA durante estos 3 periodos de estudio, se puede establecer en términos generales que el contenido de Pb no estaría produciendo un efecto deletéreo para las especies marinas que allí residen. Sin embargo, las dos estaciones (S.1 y H.2) que sobrepasaron el umbral CCC, durante verano con concentraciones de $1,43$ y $0,86 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, sugieren un aumento estival de Pb en la zona de la desembocadura del río Biobío. Tomando en consideración los resultados obtenidos y los efectos ambientales que puede generar el Pb, creemos que los próximos estudios en el área deben considerar una mayor resolución temporal y espacial, que permitan establecer la frecuencia y fuentes de aporte de Pb en la zona costera del río Biobío.

El contenido de vanadio (V) analizado en las aguas de las bahías Coronel y Lota ($1,77 \pm 0,20 \mu\text{g L}^{-1}$), dio cuenta de mayores contenidos en primavera en superficie ($1,81 \pm 0,24 \mu\text{g L}^{-1}$), e invierno en el estrato de fondo ($1,86 \pm 0,13 \mu\text{g L}^{-1}$), lo que revela una variabilidad estacional y vertical de este elemento. El V presenta funciones biológicas (micronutriente) en la síntesis de la clorofila y otros procesos biológicos (Rodríguez-Mercado & Altamirano-Lozano 2006), lo cual explicaría las variaciones estaciones registradas, pero dentro de un estrecho rango ($1,46$ a $2,13 \mu\text{g L}^{-1}$). Las concentraciones de V aquí registradas son consistentes con las reportadas para

aguas costeras ($1,8 \mu\text{g L}^{-1}$, Schlesinger *et al.* 2017), para las cuales se ha descrito que el V disuelto es menor en las aguas superficiales debido a la absorción biológica, en tanto que, el V particulado es mayor debido a los aportes particulados provenientes desde el continente (Gustafsson 2019; Ho *et al.* 2018). El Hg se registró en todas las muestras bajo el LC ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), este valor se encuentra bajo los límites establecidos por EPA 2006) para los criterios CCC ($0,94 \mu\text{g L}^{-1}$) y CMC ($1,8 \mu\text{g L}^{-1}$) para aguas marinas, por lo que las concentraciones de Hg no estarían generando efectos a nivel de las especies residentes.

El IF mostró concentraciones menores a $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ que son comparables a valores reportados para la zona sur-este del golfo en la cercanía de la estación S.17 y S.9, y por debajo de los valores establecidos en el DS-90 que regula las descargas industriales (1 mg L^{-1} dentro de la Zona de Protección Litoral (ZPL)). El CLR muestreado solo en las estaciones S.7, S.8, S.9, S.10, S.11, S.12 y S.13 presenta un rango de concentraciones entre $0,01$ y $0,82 \text{ mg L}^{-1}$ con un promedio de $0,073 \text{ mg L}^{-1}$ que puede ser considerado un valor bajo, ya que en el agua potable se acepta un rango de variación entre $0,2$ y 20 mg L^{-1} . El COT presenta un rango de concentraciones entre $0,59$ y $3,97 \text{ mg L}^{-1}$ con un promedio de $1,46 \text{ mg L}^{-1}$ que es comparable al COT informado para otras bahías de la tercera región en el norte de Chile ($\sim 1,48 \text{ mg L}^{-1}$). El AOX encontrado en este monitoreo presenta un rango de concentraciones entre $14,69$ y $44,59 \mu\text{g L}^{-1}$ con un promedio de $37,11 \mu\text{g L}^{-1}$ que es menor a los AOX informados para bahías de la tercera región en el norte de Chile ($\sim 78,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Además, se puede considerar que los organismos marinos también pueden producir AOX en un rango que varía entre $0,01$ y $2,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Covaci *et al.* 2008; Xu *et al.* 2021). Finalmente, el contenido de HCT encontrado en el presente estudio varió en un rango de concentraciones entre $0,204$ y $5,293 \mu\text{g L}^{-1}$ con un promedio de $1,519 \mu\text{g L}^{-1}$ que es comparable a lo informado para bahías de la tercera región en el norte de Chile ($\sim 0,098$ a $<5 \mu\text{g L}^{-1}$) y menor a los permitido en el DS-90 del MINSEGPRES (2001) (10 y $20 \mu\text{g L}^{-1}$, dentro y fuera de la ZPL, respectivamente)

CONCLUSIONES

La columna de agua del GA muestra un patrón de variabilidad que se caracteriza, en primer lugar, por cambios temporales (estacionales) y, en segundo lugar, por variabilidad en la estructura vertical de la columna de agua. Las variaciones entre zonas de muestreo son de menor importancia que las variaciones temporales, salvo en el caso del contraste de las concentraciones observadas en el ambiente submareal, con las registradas en la zona estuarina.

La disponibilidad de los nutrientes en la columna de agua del GA se presenta fuertemente influenciada por factores estacionales, estratificación y productividad primaria, con menores concentraciones en superficie y mayores en fondo durante primavera - verano debido a la mezcla vertical restringida y altas tasas de remineralización, mientras que, durante invierno las concentraciones son homogéneas debido principalmente a los procesos de mezcla vertical, lo que se observa con proporciones estequiométricas de Redfie cercanas a las teóricas.

El Al mostró concentraciones más altas en el ambiente estuarino debido a aportes terrestres, mientras que permaneció por debajo de los límites de cuantificación en aguas marinas como resultado de precipitación al contacto con el agua de mar. El As no mostró variabilidad espacial, pero sí estacional, con menores niveles en primavera atribuidos a transformaciones biológicas y más altos en verano - invierno. El Cd tuvo mayores registros durante primavera - verano debido al fenómeno de surgencia estacional, pero con valores por debajo de los criterios de calidad del agua, excepto en una estación en la bahía de Coronel. El Pb mostró una distribución espacial uniforme, con leves aumentos en las aguas del fondo y del estuario durante verano. El V presentó variabilidad estacional y vertical atribuida a su rol en los procesos biológicos como la síntesis de clorofila, en tanto que, el Hg estuvo por debajo de los límites de cuantificación en todas las muestras y periodos analizados. En general, las concentraciones sugieren que no existe riesgo ambiental asociado al contenido de metales en la columna de agua del GA.

Los análisis de IF, CLR, HCT, AOX y COT indican que no existe contaminación orgánica, dado que los niveles registrados son comparables o inferiores a los valores reportados para otras bahías del norte de Chile y normativa de referencia, con una variabilidad que da cuenta de diferencias entre campañas y estratos, pero no entre sitios de muestreo.

Los patrones temporales y espaciales indican que los aportes terrigenos y procesos estacionales locales pueden explicar en parte las variaciones observadas, sin evidencias que den cuenta de una alteración antropogénica significativa de las concentraciones de los compuestos y elementos analizados en las aguas del GA según los resultados analizados.

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Se incluyen material suplementario que contiene la siguiente información:

- Concentraciones de parámetros medidos en aguas del estuario, Tablas S1.

- Estadística descriptiva parámetros medidos en columna de agua submareal, Tablas S2, S3, S4, S5, S6, S7.
- Resultado de los modelos lineales generalizados, Tabla S8.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este artículo agradecen al Proyecto Red de Monitoreo Ambiental de Ecosistemas Marinos del Golfo de Arauco, financiado por el Ministerio del Medio Ambiente. Además, a los profesionales científico-técnicos que participaron de las actividades de terreno y a la tripulación de la L/C Kay-Kay II, del Departamento de Oceanografía de la Universidad de Concepción. Agradecemos también la revisión anónima realizada a nuestro manuscrito, cuyos comentarios y sugerencias permitieron generar una versión mejorada del artículo. Eduardo Hernández-Miranda fue financiado parcialmente por INCAR-FONDAP-1522A0004-1523A0007. Luis Bermedo agradece a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo del Gobierno de Chile, por la Beca Nacional de magister 2019, ANID N°22190273.

REFERENCIAS

- Aguirre, C., García-Loyola, S., Testa, G., Silva, Di., Farías, L. 2018. Insight into anthropogenic forcing on coastal upwelling off south-central Chile. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.314>
- Ahumada, R. 1995. Bahías: áreas de uso múltiple un enfoque holístico del problema de la contaminación. *Ciencia y Tecnología del. Mar*, Número Especial: 59-68.
- Ahumada, R., Rudolph, A., Contreras, S. 2004. Evaluation of Coastal Waters Receiving Fish Processing Waste: Lota Bay as a Case Study. *Environmental Monitoring and Assessment* 90(1-3): 89-99. <https://doi.org/10.1023/B:EMAS.0000003568.37287.ac>
- Al-Farawati, R. 2010. Environmental conditions of the coastal waters of Southern corinche, Jeddah, eastern Red Sea: Physico-chemical approach. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 4(8): 3324-3337.
- Anderson, L.A. 1995. On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 42(9): 1675-1680. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00072-E](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00072-E)
- Anderson, M.J. 2001. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral Ecology* 26(1): 32-46. <https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2001.01070.pp.x>
- Bancon-Montigny, C., Gonzalez, C., Delpoux, S., Avenzac, M., Spinelli, S., Mhadhbi, T., Mejri, K., Hlaili, A.S., Pringault, O. 2019. Seasonal changes of chemical contamination

- in coastal waters during sediment resuspension. *Chemosphere* 235: 651-661. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.213>
- Barón, E., Gago-Ferrero, P., Gorga, M., Rudolph, I., Mendoza, G., Zapata, A. M., Díaz-Cruz, S., Barra, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Darbra, R. M., Eljarrat, E., Barceló, D. 2013. Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. *Chemosphere* 92(3): 309-316. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.032>
- Barrios-Guerra, C.A. 2004. Mercury contamination in Chile: A chronicle of a problem foretold. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 183: 1-19. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9100-3_1
- Batista, R.M., Castro, I.B., Fillmann, G. 2016. Imposed and butyltin contamination still evident in Chile after TBT global ban. *Science of The Total Environment* 566: 446-453. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.039>
- Bernal, C., Canales, M., Catasti, V., Sepúlveda, A., Ruíz, P., Alarcón, R., Núñez, S., Oyarzún, C., Gazitúa, S., Claramunt, G. 2004. Evaluación del stock desovante de anchoveta y sardina común entre la V y X Regiones, año 2003. Informe final corregido.
- Bertin, A., Inostroza, P.A., Quiñones, R.A. 2011. Estrogen pollution in a highly productive ecosystem off central-south Chile. *Marine Pollution Bulletin* 62(7): 1530-1537. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.002>
- Braga, E.S., Ricardo, R.D. 2021. Background Concentration of Copper and Cadmium in Water from a High Industrialized and Urban Coastal System (Baixada Santista, Brazil)—Contribution to a Monitoring Program. *Journal of Geoscience and Environment Protection* 09(1): 132-150. <https://doi.org/10.4236/gep.2021.91011>
- Breitburg, D., Levin, L.A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F.P., Conley, D.J., Garçon, V., Gilbert, D., Gutiérrez, D., Isensee, K., Jacinto, G.S., Limburg, K.E., Montes, I., Naqvi, S.W.A., Pitcher, G.C., Rabalais, N.N., Roman, M.R., Rose, K.A., Seibel, B.A., Telszewski, M., Yasuhara, M., Zhang, J. 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science* 359(6371). <https://doi.org/10.1126/science.aam7240>
- Byrd, J.T. 1988. The seasonal cycle of arsenic in estuarine and nearshore waters of the South Atlantic Bight. *Marine Chemistry* 25(4): 383-394. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(88\)90118-1](https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90118-1)
- Castro, L., Daneri, G., Escribano, R., Farías, L., González, H., Morales, C., Pizarro, O. 2007. Monitoreo de las condiciones oceanográficas en la VIII y IX Región, año 2007. Informe Final, Proyecto FIP, 10.
- CCME. 2014. Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Cadmium. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment. 1996. <https://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/148>
- 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: 113630. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113630>
- Chatterjee, S., Moogoui, R., Gupta, D.K. 2017. Arsenic: Source, Occurrence, Cycle, and Detection BT - Arsenic Contamination in the Environment: The Issues and Solutions. Gupta, D.K., Chatterjee, S. (Eds.) pp. 13-35. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54356-7_2
- Chuecas, L. 1989. Contaminación por metales pesados en el litoral de la región del Bío-Bío, Concepción, Chile: el caso del mercurio y el cadmio. *Ambiente y Desarrollo* 137-145.
- Covaci, A., Losada, S., Roosens, L., Vetter, W., Santos, F.J., Neels, H., Storelli, A., Storelli, M.M. 2008. Anthropogenic and Naturally Occurring Organobrominated Compounds in Two Deep-Sea Fish Species from the Mediterranean Sea. *Environmental Science & Technology* 42(23): 8654-8660. <https://doi.org/10.1021/es8016528>
- Curran, S., Kumar, A., Lutz, W., Williams, M. 2002. Interactions between Coastal and Marine Ecosystems and Human Population Systems: Perspectives on How Consumption Mediates this Interaction. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 31(4): 264-268. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-31.4.264>
- Daneri, G., Dellarossa, V., Quiñones, R., Jacob, B., Montero, P., Ulloa, O. 2000a. Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas. *Marine Ecology Progress Series* 197: 41-49. <https://doi.org/10.3354/meps197041>
- Daneri, G., Dellarossa, V., Quiñones, R., Jacob, B., Montero, P., Ulloa, O. 2000b. Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas. *Marine Ecology Progress Series* 197: 41-49. <https://doi.org/10.3354/meps197041>
- Davies, A.G., Morales, C.E. 1998. An appraisal of the stoichiometry of dissolved oxygen/nutrient inter-relationships in the upwelling system off northern Chile. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 78(3): 697-706. <https://doi.org/10.1017/s0025315400044714>
- Davis, J. 1999. Fate of Environmental Pollutants. *Water Environment Research*, 71(5): 1070-1078.
- De Gregori, I., Delgado, D., Pinochet, H., Gras, N., Thieck, M., Muñoz, L., Bruhn, C., Navarrete, G. 1992. Toxic trace elements in Chilean seafoods: development of analytical quality control procedures. *Science of The Total Environment* 111(2-3): 201-218. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90355-V](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90355-V)
- De Gregori, I., Pinochet, C.H., Arancibia, J.M., Vidal, B.A. 1996.

- Grain size effect on trace metals distribution in sediments from two coastal areas of Chile. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 57(1): 163-170. <https://doi.org/10.1007/s001289900170>
- Della Croce, N., Connell, S., Abel, R. 1995. Coastal Ocean Space Utilization III. En *Coastal Ocean Space Utilization III*. Taylor & Francis. <https://doi.org/10.4324/9780203476185>
- Della Croce, N., Parra, O., Stuardo, J., Arrizaga, A., Ahumada, R., Chong, J., Oyarzun, C. 1992. El río Biobío y el mar adyacente como unidad ambiental. Serie Monografía Científica. <https://www.eula.cl/bibliovirtual/>
- EPA. 2006. EPA's Roadmap for Mercury.
- Escribano, R., Morales, C.E. 2012. Spatial and temporal scales of variability in the coastal upwelling and coastal transition zones off central-southern Chile (35-40°S). *Progress in Oceanography* 92-95: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.07.019>
- Farías, L. 1996. Effect of Coastal Upwelling on Nitrogen Regeneration from Sediments and Ammonium Supply to the Water Column in Concepcion Bay, Chile. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 43(2): 137-155. <https://doi.org/10.1006/ecss.1996.0062>
- Frache, R., Mazzucotelli, A., Baffi, F. 1992. *Química Oceanográfica nel Golfo di Arauco. Gestione delle Risorse Idriche del Bacino del Fiume Biobío e dell' Area Marina Costeira Adiacente*. Ediciones Universidad de Concepción. 163 pp.
- George-Nascimento, M., Khan, R.A., Garcías, F., Lobos, V., Muñoz, G., Valdebenito, V. 2000. Impaired Health in Flounder, *Paralichthys* spp. Inhabiting Coastal Chile. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64(2): 184-190. <https://doi.org/10.1007/s001289910028>
- Glibert, P., Seitzinger, S., Heil, C., Burkholder, J., Parrow, M., Codispoti, L., Kelly, V. 2005. The Role of Eutrophication in the Global Proliferation of Harmful Algal Blooms. *Oceanography* 18(2): 198-209. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2005.54>
- Gonzalez, F., Silva, M., Schalscha, E., Alay, F. 1998. Cadmium and Lead in a Trophic Marine Chain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 60(1): 112-118. <https://doi.org/10.1007/s001289900598>
- Grosjean, P., Ibanez, F. 2004. Package for analysis of space-time ecological series. En *PASTECS version 1.2-0 for R v. 2.0.0 & version 1.0-1 for S+ 2000 rel* (p. 76). <https://cran.r-project.org/web/packages/pastecs/pastecs.pdf>
- Gustafsson, J.P. 2019. Vanadium geochemistry in the biogeosphere –speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity. *Applied Geochemistry* 102: 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.027>
- Häder, D.P., Banaszak, A.T., Villafañe, V.E., Narvarte, M.A., González, R.A., Helbling, E.W. 2020. Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. *Science of the Total Environment* 713: 136586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>
- Hernández, A., Tapia, F.J. 2021. Connecting spatial structure in subtidal benthic communities with temporal variability in bottom temperature and dissolved oxygen along an upwelling coast. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 250: 107166. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107166>
- Hernández, V., Mario, S., Gavilán, J., Jimenez, B., Barra, R., Becerra, J. 2008. Resin Acids in Bile Samples from Fish Inhabiting Marine Waters Affected by Pulp Mill Effluents. *Journal of the Chilean Chemical Society* 53(4): 1718-1721. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072008000400018>
- Hernández-Miranda, E., Veas, R., Anabalón, V., Quiñones, R. A. 2017. Short-term alteration of biotic and abiotic components of the pelagic system in a shallow bay produced by a strong natural hypoxia event. *PLOS ONE* 12(7): e0179023. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179023>
- Ho, P., Lee, J.-M., Heller, M.I., Lam, P.J., Shiller, A.M. 2018. The distribution of dissolved and particulate Mo and V along the U.S. GEOTRACES East Pacific Zonal Transect (GP16): The roles of oxides and biogenic particles in their distributions in the oxygen deficient zone and the hydrothermal plume. *Marine Chemistry* 201: 242-255. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.12.003>
- Hydes, D.J., de Lange, G.J., de Baar, H.J.W. 1988. Dissolved aluminium in the Mediterranean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(8): 2107-2114. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90190-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90190-1)
- Davis, J., Kratzer, T. 1997. Fate of environmental pollutants. *Water Environment Research* 69(4): 861-869.
- Kassambara, A. 2023. Package 'ggpubr' version 0.6.0. En *R Foundation for Statistical Computing* (p. 188). <https://rpkgs.datanovia.com/ggpubr/>
- Landaeta, M.F., Castro, L.R. 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. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2005.08.006>
- Landaeta, M.F., Castro, L. R. 2012. Seasonal and annual variation in Chilean hake *Merluccius gayi* spawning locations and egg size off central Chile. *Progress in Oceanography* 92-95: 166-177. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.07.002>
- Largier, J.L. 2020. Upwelling Bays: How Coastal Upwelling Controls Circulation, Habitat, and Productivity in Bays. *Annual Review of Marine Science* 12(1): 415-447. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-011020>
- Lega, M., Endreny, T. 2016. Quantifying the environmental impact of pollutant plumes from coastal rivers with remote sensing and river basin modelling. *International Journal of Sustainable Development and Planning* 11(5): 651-662. <https://doi.org/10.2495/SDP-V11-N5-651-662>

- Leniz, B., Vargas, C.A., Ahumada, R. 2012. Characterization and comparison of microphytoplankton biomass in the lower reaches of the Biobío River and the adjacent coastal area off Central Chile during autumn winter conditions. *Latin American Journal of Aquatic Research* 40(4): 847-857. <https://doi.org/10.3856/vol40-issue4-fulltext-3>
- Letelier, J., Pizarro, O., Nuñez, S. 2009. Seasonal variability of coastal upwelling and the upwelling front off central Chile. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 114(12): 1-16. <https://doi.org/10.1029/2008JC005171>
- Llanillo, P.J., Karstensen, J., Pelegrí, J.L., Stramma, L. 2013. Physical and biogeochemical forcing of oxygen and nitrate changes during El Niño/El Viejo and La Niña/La Vieja upper-ocean phases in the tropical eastern South Pacific along 86° W. *Biogeosciences* 10(10): 6339-6355. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6339-2013>
- Menzel Barraqueta, J.L., Samanta, S., Achterberg, E.P., Bowie, A.R., Croot, P., Cloete, R., De Jongh, T., Gelado-Caballero, M.D., Klar, J.K., Middag, R., Loock, J.C., Remenyi, T.A., Wenzel, B., Roychoudhury, A.N. 2020. A First Global Oceanic Compilation of Observational Dissolved Aluminum Data With Regional Statistical Data Treatment. *Frontiers in Marine Science*, <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00468>
- MINSEGPRES. 2001. Decreto supremo 90. 16 pp. https://dga.mop.gob.cl/administracionrecursoshidricos/Documents/DTO_90_07_MAR_2001.pdf
- Mudge, S.M., Seguel, C.G. 1999. Organic Contamination of San Vicente Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin* 38(11): 1011-1021. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00132-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00132-0)
- Neff, J.M. 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(5): 917-927. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160511>
- Oksanen, J., Simpson, G.L., Blanchet, F.G., Kindt, R., Legendre, P., Minchin, P.R., O'Hara, R.B., Solymos, P., Stevens, M.H.H., Szoecs, E., Wagner, H., Barbour, M., Bedward, M., Bolker, B., Borcard, D., Carvalho, G., Chirico, M., De Caceres, M., Durand, S., Evangelista, H.B.A., FitzJohn, R., Friendly, M., Furneaux, B., Hannigan, G., Hill, M. O., Lahti, L., McGlenn, D., Ouellette, M.H., Cunha, E.R., Smith, T., Stier, A., Ter Braak, C.J.F., Weedon, J. 2022. Package "Vegan" Title Community Ecology Package. Cran, 1-297.
- Osma, N., Latorre-Melín, L., Jacob, B., Contreras, P., von Dassow, P., Vargas, C.A. 2020. Response of Phytoplankton Assemblages From Naturally Acidic Coastal Ecosystems to Elevated pCO₂. *Frontiers in Marine Science* 7: 1-21. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00323>
- Panneerselvam, B., Muniraj, K., Pande, C., Ravichandran, N., Thomas, M., Karuppannan, S. 2022. Geochemical evaluation and human health risk assessment of nitrate-contaminated groundwater in an industrial area of South India. *Environmental Science and Pollution Research* 29(57): 86202-86219. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17281-0>
- Peterson, B.G., Carl, P., Boudt, K., Bennett, R., Ulrich, J., Zivot, E., Lestel, M., Balkissoon, K., Wuertz, D. 2014. PerformanceAnalytics: Econometric tools for performance and risk analysis. En R package version (Vol. 1, Número 3, p. 240).
- Pozo, K., Gómez, V., Přibyllová, P., Lammel, G., Klánová, J., Rudolph, A., Ahumada, R. 2022. Multicompartmental analysis of POPs and PAHs in Concepción Bay, central Chile: Part I – Levels and patterns after the 2010 tsunami. *Marine Pollution Bulletin* 174: 113144. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113144>
- Pozo, K., Urbina, W., Gómez, V., Torres, M., Nuñez, D., Přibyllová, P., Audy, O., Clarke, B., Arias, A., Tombesi, N., Guida, Y., Klánová, J. 2020. Persistent organic pollutants sorbed in plastic resin pellet – “Nurdles” from coastal areas of Central Chile. *Marine Pollution Bulletin* 151: 110786. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110786>
- Puritz, J.B., Toonen, R.J. 2011. Coastal pollution limits pelagic larval dispersal. *Nature Communications*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms1238>
- Rabalais, N.N., Turner, R.E., Díaz, R.J., Justić, D. 2009. Global change and eutrophication of coastal waters. *ICES Journal of Marine Science* 66(7): 1528-1537. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsp047>
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A. 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. *The Sea* 2: 26-77. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:60708202>
- Rodríguez-Mercado, J.J., Altamirano-Lozano, M.A. 2006. Vanadio: Contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 22(4): 173-189.
- Saavedra, L., Quinones, R.A., Becerra, J. 2014. Distribution and sources of phytosterols in coastal and river sediments of south central Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research* 42(1): 61-84. <https://doi.org/10.3856/vol42-issue1-fulltext-5>
- Saldías, G.S., Sobarzo, M., Largier, J., Moffat, C., Letelier, R. 2012. Seasonal variability of turbid river plumes off central Chile based on high-resolution MODIS imagery. *Remote Sensing of Environment* 123: 220-233. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.03.010>
- Schlesinger, W.H., Klein, E.M., Vengosh, A. 2017. Global biogeochemical cycle of vanadium. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114(52): E11092-E11100. <https://doi.org/10.1073/pnas.1715500114>
- Shulkin, V.M., Orlova, T.Y., Shevchenko, O.G., Stonik, I.V. 2013. The effect of river runoff and phytoplankton production on the seasonal variation of the chemical composition of coastal waters of the Amursky Bay, Sea of Japan. *Russian*

- Journal of Marine Biology 39(3): 197-207. <https://doi.org/10.1134/S1063074013030115>
- Silva, N., Rojas, N., Fedele, A. 2009. Water masses in the Humboldt Current System: Properties, distribution, and the nitrate deficit as a chemical water mass tracer for Equatorial Subsurface Water off Chile. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 56(16): 1004-1020. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.013>
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(5): 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Sobarzo, M., Bravo, L., Donoso, D., Garcés-Vargas, J., Schneider, W. 2007. Coastal upwelling and seasonal cycles that influence the water column over the continental shelf off central Chile. *Progress in Oceanography* 75(3): 363-382. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.022>
- Sobarzo, M., Figueroa, M., Djurfeldt, L. 2001. Upwelling of subsurface water into the rim of the Biobío submarine canyon as a response to surface winds. *Continental Shelf Research* 21(3): 279-299. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00082-0)
- Takesue, R.K., van Geen, A., Carriquiry, J.D., Ortiz, E., Godínez-Orta, L., Granados, I., Saldívar, M., Ortlieb, L., Escribano, R., Guzman, N., Castilla, J.C., Varas, M., Salamanca, M., Figueroa, C. 2004. Influence of coastal upwelling and El Niño-Southern Oscillation on nearshore water along Baja California and Chile: Shore-based monitoring during 1997-2000. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 109(C3): 1-14. <https://doi.org/10.1029/2003JC001856>
- Tria, J., Butler, E.C.V., Haddad, P.R., Bowie, A.R. 2007. Determination of aluminium in natural water samples. *Analytica Chimica Acta* 588(2): 153-165. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.048>
- Valdés, J., Román, D., Dávila, P., Ortlieb, L., Guíñez, M. 2006. Variabilidad estacional de cadmio en un sistema de surgencia costera del norte de Chile (Bahía Mejillones del Sur, 23° S). *Revista Chilena de Historia Natural* 79(4): 517. <https://doi.org/10.4067/S0716-078X2006000400010>
- Valdovinos, C.E., Claros, S. 2021. Endocrine disruption in aquatic species of Chile. *Gayana* 85(1): 1-21. <https://doi.org/10.4067/S0717-65382021000100001>
- Valle-Levinson, A., Atkinson, L.P., Figueroa, D., Castro, L. 2003. Flow induced by upwelling winds in an equatorward facing bay: Gulf of Arauco, Chile. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 108(C2). <https://doi.org/10.1029/2001JC001272>
- Van Geen, A., Husby, D.M. 1996. Cadmium in the California Current system: Tracer of past and present upwelling. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 101(C2): 3489-3507. <https://doi.org/10.1029/95JC03302>
- Vikas, M., Dwarakish, G.S. 2015. Coastal Pollution: A Review. *Aquatic Procedia* 4(lcwrcoe): 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.051>
- Wang, N., Ye, Z., Huang, L., Zhang, C., Guo, Y., Zhang, W. 2023. Arsenic Occurrence and Cycling in the Aquatic Environment: A Comparison between Freshwater and Seawater. *Water, Switzerland*, 15(1): 1-19. <https://doi.org/10.3390/w15010147>
- Wickham, H. 2016. ggplot2. En *Journal of the Royal Statistical Society Series A: Statistics in Society* 174(1). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24277-4>
- Wickham, H., François, R., Henry, L., Müller, K., Vaughan, D. 2023. dplyr: A Grammar of Data Manipulation. 106 pp. <https://cran.r-project.org/web/packages/dplyr/index.html>
- 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(4): 1-21. <https://doi.org/10.1029/2020JC016194>
- Wrench, J.J., Addison, R.F. 1981. Reduction, methylation, and incorporation of arsenic into lipids by the marine phytoplankton *Dunaliella tertiolecta*. *Deep Sea Research Part B. Oceanographic Literature Review* 28(12): 895. [https://doi.org/10.1016/0198-0254\(81\)91661-7](https://doi.org/10.1016/0198-0254(81)91661-7)
- Xu, R., Xie, Y., Tian, J., Chen, L. 2021. Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: A review of sources and removal technologies. *Journal of Cleaner Production* 283: 124645. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124645>
- Yannicelli, B., Castro, L.R., Valle-Levinson, A., Atkinson, L., Figueroa, D. 2006. Vertical distribution of decapod larvae in the entrance of an equatorward facing bay of central Chile: Implications for transport. *Journal of Plankton Research* 28(1): 19-37. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbi098>
- Zhang, P., Chen, Y., Peng, C., Dai, P., Lai, J., Zhao, L., Zhang, J. 2020. Spatiotemporal variation, composition of DIN and its contribution to eutrophication in coastal waters adjacent to Hainan Island, China. *Regional Studies in Marine Science* 37: 101332. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101332>

Received: 06.11.2023

Accepted: 02.07.2024

Editor: Fulgencio Lisón