

Evaluation of selenium concentrations in water, sediment and fish from the Catatumbo river, Venezuela during the years 2001-2002



Evaluación de las concentraciones totales de selenio en agua, sedimento y tejidos de peces del río Catatumbo, Venezuela durante los años 2001-2002

Torres, Julio; Colina, Marinela; Sanquiz, Miriam; Avila, Hendrick; Barrera, Sandra; Cano, Yulixis; Morales, José; Rivas, Zulay

Julio Torres jtorres11912@yahoo.com
Universidad Técnica de Manabí, Ecuador
Marinela Colina colinamarinela@gmail.com
Universidad del Zulia Maracaibo, Venezuela
Miriam Sanquiz miriamsanquiz@hotmail.com
(I.C.L.A.M), Venezuela
Hendrick Avila hendrickavila@hotmail.com
(I.C.L.A.M), Venezuela
Sandra Barrera sandrabarrera@gmail.com
(I.C.L.A.M), Venezuela
Yulixis Cano yulixis.cano@utm.edu.ec
Universidad Técnica de Manabí Portoviejo, Ecuador
José Morales josemorales@utm.edu.ec
Universidad Técnica de Manabí Portoviejo, Ecuador
Zulay Rivas zulayrivas@institutocontrol.edu.ve
(I.C.L.A.M), Venezuela

ACTA OCEANOGRÁFICA DEL PACÍFICO
Instituto Oceanográfico y Antártico de la Armada, Ecuador
ISSN: 1390-129X
ISSN-e: 2806-5522
Periodicity: Semestral
vol. 2, no. 2, 2020
acta.oceanografica@inocar.mil

Received: 19 June 2019
Accepted: 22 January 2020

URL: <http://portal.amelica.org/amei/journal/648/6482950003/>

Abstract: The Catatumbo river bi-national basin, shared by Venezuelan and Colombian republics in percentages of 70% and 30% respectively, is a water body of vital importance for Lake Maracaibo, because it supplies 60% of the fresh water. The diverse agricultural and industrial activities developed on Venezuelan and Colombian republics, contributes to the contamination process of this water reservoir. Through this study were evaluated the concentration level of selenium in water, sediment and fish muscle tissue from the Catatumbo River and tributaries. During the sampling period from January to November 2001-2002, 48 water, 24 sediment and 87 fish samples were collected. The sequential extraction procedure achieved by the BCR was used in order to determine the selenium in sediment samples. Physicochemical parameters were also measured. The minimum-maximum values in the Catatumbo river and tributaries were: (water) flow 6.61-2701.46 m.s⁻¹, pH 5.99-7.97, dissolved oxygen 3.82-7.29 mg.L⁻¹, conductivity 14.33-296.00 $\mu\text{moh.cm}^{-1}$, temperature 24.17-30.98 °C and Se 0.31-1.33 $\mu\text{g.L}^{-1}$; (sediment) Se 0.14-0.59 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and tissue muscle fish Se <0.54-4.80 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Results indicated that Catatumbo river and tributary station closer to Lake Maracaibo presented the highest values Se.

Keywords: selenium, water, sediment, tissue muscle fish, Catatumbo River.

Resumen: La cuenca binacional del río Catatumbo compartido por las Repúblicas de Colombia (70%) y Venezuela (30%), constituye un cuerpo de agua de vital importancia para el Lago de Maracaibo, debido a que aporta el 60% de agua dulce que este recibe. Las diferentes actividades agropecuarias e industriales que se desarrollan en ambos países, contribuyen con el proceso de contaminación de este reservorio de agua. En este estudio, se evaluó los niveles de concentración de selenio en agua, sedimento y tejidos de peces del río Catatumbo y sus afluentes. Durante el período de muestreo de enero a noviembre de 2001-2002, se capturaron 48 muestras de agua, 24 de sedimento y 87 de peces. Se utilizó el procedimiento recomendado por la BCR para determinar la distribución de selenio en sedimentos. También

se evaluaron los parámetros fisicoquímicos del agua. Los valores mínimos - máximos en el río Catatumbo y sus tributarios fueron: agua caudal 6,61-2701,46 m³.s⁻¹, oxígeno disuelto 3,82-7,29 mg.L⁻¹, conductividad 14,33-296,00 $\mu\text{mhos.cm}^{-1}$, temperatura 24,17-30,98 .C y selenio 0,31-1,33 $\mu\text{g.L}^{-1}$; selenio en sedimento 0,14-0,59 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y tejido muscular de peces Se <0,54-4,80 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Los resultados indicaron que de las 6 estaciones evaluadas en el río Catatumbo y sus afluentes, la más cercana al Lago de Maracaibo presentó los mayores valores de selenio.

Palabras clave: selenio, agua, sedimento, tejidos de peces, río Catatumbo.

Introducción

Las concentraciones naturales de metales en ecosistemas acuáticos dependen de su distribución, meteorización y lixiviación en el área de la cuenca. Las actividades humanas, tanto industriales como urbanas, así como las prácticas agrícolas, pueden incrementar la carga de metales pesados y nutrientes en los ecosistemas acuáticos (Álvarez *et al.* 2012). La mayoría de los metales liberados al ambiente llegan a los sistemas acuáticos a través de descargas directas, precipitación húmeda o seca y erosión. Los sedimentos pueden incorporar y acumular los metales que llegan al ambiente lacustre, y cambios en sus condiciones físico-químicas pueden movilizar y liberarlos a la columna de agua. Estos aportes pueden transferirse a través de la cadena trófica a los peces, otros animales piscívoros y al hombre, e involucrar aspectos sanitarios y de preservación ambiental (Rizzo *et al.* 2010; Torres, 2012).

El selenio es un micronutriente esencial de gran importancia para los seres humanos y animales en diversas funciones metabólicas, sobresaliendo su potente acción antioxidante y su capacidad para regular el mecanismo de la glándula tiroidea (Lavilla *et al.* 2007; Raatz *et al.* 2013; Yamashita *et al.* 2013). La deficiencia de este elemento ha sido implicada en la causa de varias enfermedades que incluyen cáncer, esclerosis y distrofia muscular (Karadas, 2014). Sin embargo, no se habían reportado efectos directos sobre la salud humana hasta principios de los años 70, cuando en China se descubrió que la enfermedad de Keshan (degenerativa del corazón) y la de Kashin-Beck (osteopatía, deformación ósea), las cuales estaban estrechamente asociadas a geoambientes deficientes de selenio (Johnson *et al.* 2000).

Por razones geológicas, Finlandia es un territorio con baja disponibilidad de selenio. Por ello, en la década de los 60 se estableció que la alta incidencia de enfermedades en los animales en ese país era causada por la baja ingesta de este elemento. Luego de establecer una política de suplemento de selenio en los alimentos, al final de los años 70 estas enfermedades fueron eliminadas (Koivistoinen y Huttunen, 1986).

Investigaciones sobre el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) indicaron que la estructura del virus de inmunodeficiencia tiene cuatro genes, tres de los cuales utiliza el selenio para su función (Taylor *et al.* 1994). Se supone que el agotamiento del selenio en el organismo puede accionar el crecimiento del virus,

lo que realza los síntomas del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA) y debilita el sistema inmunológico (Rayman, 2000). El selenio es un constituyente esencial de la enzima glutatióna peroxidasa (GPx) que actúa como antioxidante y previene la degeneración del tejido (Rayman, 2000). La función de esta enzima es mantener los niveles de peróxido de hidrógeno en las células adecuadamente bajos, disminuyendo el daño potencial por parte de los radicales libres (Tosiani, 2008).

En aguas naturales el selenio se encuentra en cuatro estados de oxidación: selenato (VI) como el oxianión selenato (SeO_4^{2-}), selenito (IV) como el anión selenito (HSeO_3^- y SeO_3^{2-}), el selenuro (-II) como biselenuro (HSe^-) y el selenio elemental (Se_0) presente como coloide en una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Las formas orgánicas de selenio son análogas con los sulfuros e incluyen ácidos selenoaminos y sus derivados, metilselenuro, metilselenico, ésteres, metilselenonas, iones metilselenonio, entre otros (Torres, 2004).

Muchas de las transformaciones del selenio, se dan por intervención microbiana y mediante diferentes procesos de metilación, los cuales tienen significancia biológica y ambiental (Torres, 2004). El selenato tiene una baja afinidad de absorción para sólidos inorgánicos comunes, y en consecuencia tiende a exhibir una alta movilidad. El selenito está fuertemente adsorbido, especialmente por óxidos de hierro y manganeso, hay un incremento en la adsorción con decrecimiento del pH, como se esperaría para un oxianión.

Estudios realizados en el reservorio Kesterson (USA) y el Valle de San Joaquín (USA) que están contaminados con selenio, se encontraron concentraciones en las aguas superficiales entre 200 - 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 140 - 1400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (WU,

2004); mientras que las concentraciones reportadas en el Lago Key (Canadá) estuvieron entre 5,2 - 62,2 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en sedimento superficial (Muscatello *et al.* 2008). El intervalo adecuado de concentraciones de selenio en agua para la protección de la vida acuática desarrollado por Estados Unidos, Canadá, Australia, Sudáfrica y Venezuela se encuentra entre 1 - 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ANZECC 1987; CCME 2005; Department of Water Affairs and Forestry 1996; Gaceta Oficial de la República de Venezuela 1998; Lemly 2002; OMS; USEPA 1987). El valor máximo permitido de selenio en sedimento es de 2,00 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lemly 2002), mientras que en suelos está reportado que por debajo de 11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ es deficiente y produce serios trastornos de salud por deficiencia en los alimentos que de allí se derivan, mientras que por encima de 900 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ resulta tóxico (Yang y Xia, 1995).

Existe un número importante de estudios realizados que indican que cuando los niveles de concentración de selenio en tejidos de peces están por encima de 4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ puede producirse inhibición del crecimiento, daño tisular en los principales órganos, alteración de la reproducción o incluso la muerte (Lemly, 2002).

En Venezuela hasta el presente en el río Catatumbo y sus afluentes no se han estudiado las concentraciones totales de selenio en agua, sedimento y tejidos de peces. El río Catatumbo es el principal afluente al Lago de Maracaibo y es refugio de fauna silvestre y aves, reservorio de especies acuáticas y posee valores paisajísticos singulares. En la cuenca del río Catatumbo y sus afluentes se desarrolla una importante producción agrícola, industrial y petrolera. Además el río constituye un valioso recurso en la actividad económica de pesquería artesanal realizada en la localidad, que pudiera ser afectada si la contaminación de selenio

alcanzará a la biota a través de las aguas y los sedimentos contaminados (Romero-González *et al.* 2001; Ledo *et al.* 2004; Rivas *et al.* 2005; Torres *et al.* 2006; Rivas *et al.* 2009). Por lo antes expuesto, se plantearon en este estudio los siguientes objetivos: i) evaluar las concentraciones de selenio total en agua, sedimento y tejidos de peces y ii) Fraccionamiento del selenio en el sedimento aplicando el procedimiento de la BCR (*Bureau Community of Reference*).

Área de estudio

El sistema hidrográfico del río Catatumbo constituye una cuenca binacional, la cual es compartida por la República de Colombia y la República Bolivariana de Venezuela en porcentajes del 70 % y 30 %, respectivamente. Nace al este de la Cordillera Oriental de Colombia, en el Departamento del Norte de Santander y abarca un área de 25.565 Km. hasta la desembocadura del río en el Lago de Maracaibo, de los cuales 16.243 Km., pertenecen a Colombia. Geográficamente se encuentra ubicada entre las coordenadas 72°45'00" y 73°26'19" de longitud este y entre 7°46'30" y 9°31'05" de latitud norte. En el presente estudio se seleccionaron 6 estaciones de muestreo, las cuales reflejan los problemas derivados por aportes de contaminación de la cuenca alta proveniente de Colombia, la explotación agrícola, pecuaria y el aporte del río Catatumbo al Lago de Maracaibo, (Figura 1). Se realizaron 4 campañas para la recolección de las muestras de agua, sedimento y peces en las fechas siguientes: 30/01 al 01/02/2001 (Época de sequía), 22/05 al 24/05/2001 (Época de lluvia), 20/08 al 22/08/2002 (Época de sequía), 6/11 al 08/11/2002 (Época de lluvia).

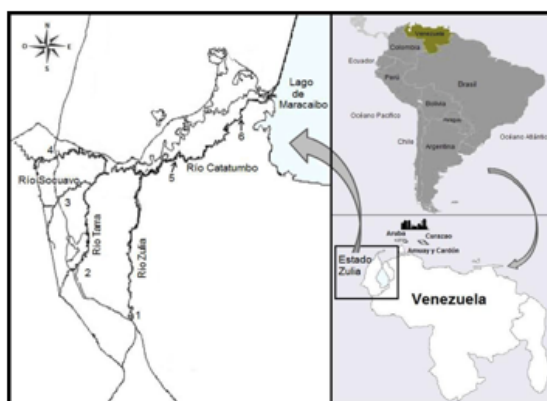


FIGURA 1

Ubicación de las estaciones de recolección de muestras: 1. (RZPV: Río Zulia, Puente Venezuela); 2. (RTPP: Río Tarra, Puente Perú); 3. (RSPP: Río Socuavo, Puente Paraguay); 4. (RCPE: Río Catatumbo, Puente Ecuador) 5. (RCSB: Río Catatumbo, Sector Borrachera) y 6. (RCST: Río Catatumbo, Sector Tasajeras).

Las muestras de agua fueron captadas a nivel superficial del río Catatumbo en botellas de polietileno y preservado con ácido clorhídrico. Las muestras de sedimento superficial se recolectaron con una draga tipo Ekman de dimensiones 15,2 cm x 15,2 cm, con 2 Kg de capacidad. Para la captura de peces se utilizó embarcaciones alquiladas, pescadores de la zona y redes con distintos diámetros de malla (3", 2", 1") a fin de capturar además de organismos comerciales, organismo de talla pequeña y especie no comerciales de valor ecológico tales como: Coty (*Schizodon fasciatum*), Agujeta (*Ctenolucius hujeta*), Paletón (*Sorubim lima*), Bocachico (*Prochilodus reticulatus*), Bagre pintado (*Pimelodus grosskopfinavarroi*), Viejita azul (*Aequidens pulcher*), Armadillo

(*Hypostomus wactwata*), Guabina (*Hoplias malabaricus*), Pampano (*Mylossoma acanthogaster*), Mariana (*Doraops zuloagai*), Corito (*Curimata magdalena*), Manamana (*Potamorhina laticeps*), Dientona (*Cyrtocharax magdalenae*) y Doncella (*Ageneiosis cancanes*). Una vez capturados los peces, sus tejidos musculares fueron extraídos, etiquetados y guardados en bolsas plásticas.

Las muestras de agua, sedimento y tejidos de peces fueron preservadas en refrigeración hasta su traslado al laboratorio. Posteriormente las muestras de sedimento y tejidos de peces se liofilizaron y tamizaron. En total se recolectaron 24 muestras de sedimento, 48 muestras de agua y 87 muestras de tejidos de peces.

Materiales y métodos

La digestión de los tejidos musculares de peces se realizó pesando 0,200 gr, adicionándole 5 mL de ácido nítrico concentrado y 2 mL de agua desionizada en bombas de alta presión por 6 horas a 110 ± 3 .C. El porcentaje de humedad mínimo de los tejidos musculares de peces fue de 60% y la máxima de 82%. En el caso de los sedimentos liofilizados la digestión fue realizada pesando 0,300 gr adicionándole 5 mL de ácido nítrico concentrado y 2 mL de agua desionizada en bombas de alta presión por 4 horas a 110 ± 3 °C. Las muestras de agua se filtran con papel whatman 0,45 μm y se les realizó digestión, adicionándole 10 mL de muestra y 2 mL de ácido nítrico concentrado en bombas de alta presión durante 4 horas a 110 ± 3 .C. Se utilizó el método de la BCR (Community Bureau of Reference) (Davidson *et al.* 1998), que contiene los siguientes pasos:

Fracción 1. Carbonatos, metales intercambiables.

Se pesaron aproximadamente 3 gramos de sedimento liofilizado y se adicionaran 40 mL de ácido acético ($0,11 \text{ mol.L}^{-1}$) en un envase adecuado. El tubo se colocó en agitación por 16 horas a temperatura ambiente sobre un mecanismo de agitación a 40 revoluciones por minuto (rpm). El extracto fue separado del residuo sólido por centrifugación a 4000 rpm. El líquido se decantó en un envase limpio y almacenado a 4 .C para su posterior análisis. El residuo fue lavado con 20 mL de agua desionizada y colocado en agitación por 15 minutos, centrifugado y la solución de lavado fue descartado.

Fracción 2: La fase reducible (óxidos de hierro y manganeso).

Al residuo de la etapa 1, se le agregaron 40 mL de hidroxloruro de amonio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ajustado a pH=2 con ácido nítrico concentrado). El procedimiento de extracción se repite como en la fracción 1.

Fracción 3: La fase oxidable (materia orgánica y sulfuros).

Se adicionaron 10 mL de peróxido de hidrógeno ($8,8 \text{ mol.L}^{-1}$), lentamente en pequeñas alícuotas, al residuo de la fracción 2. El tubo centrifugado es tapado y el contenido digerido a temperatura ambiente por una hora con agitación manual. Se continuó la digestión por calentamiento del tubo a 85 .C en un baño de agua por una hora. La tapa del tubo se removió y el contenido se evaporó a un pequeño volumen (1-2 mL). Se agregaron otros 10 mL de peróxido en gotas y se repitió el procedimiento de digestión. Al enfriar, el residuo de la mezcla se transfirió a la botella y se adicionaron 50 mL de acetato de amonio (1 mol.L^{-1} , ajustado a pH=2 con ácido nítrico concentrado). La muestra se agitó, centrifugó

y el extracto separado como se describió en la fracción 1. El residuo sólido fue retenido para digestión con agua regia.

Fracción 4: Digestión con agua regia

Al residuo sólido de la fracción 3 se le adicionaron 5 mL de agua regia y 1 mL de agua desionizada. Se introducen en las bombas parr y luego en la estufa por 4 horas a 130 ± 5 .C. La muestra resultante se diluyó a 25 mL con agua desionizada.

Análisis de las muestras

Para el análisis de selenio total en tejidos musculares de peces liofilizados se utilizó la técnica analítica de espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP- AES) y la espectrometría de absorción atómica con generación por hidruros (HG-AAS) para evaluar las muestras de agua y sedimento liofilizado. Los equipos utilizados fueron: a) ICP-AES Perkin Elmer, modelo Óptima 3000XL y b) Espectrofotómetro Varían 400 Plus.

Las mediciones en sitio (pH, conductividad y temperatura) se realizaron con un equipo Y SI modelo 33. La estimación del caudal de agua (aforo) se realizó por el método de sección (Rivas *et al.* 2006). Los reactivos que se utilizaron en el análisis químico fueron de grado analítico: Ácido nítrico, marca Riedel-de- Haën al 65% se utilizó para las digestiones y la preparación de las curvas de calibración a partir de patrones certificados de 1000 ± 4 ppm de SeO₂ Merck, agua de alta pureza (Sistema Millipore Milli-Q) para las diluciones de los patrones y muestras.

Análisis estadístico

La correlación entre variables se determinó por análisis de Pearson y la significancia de la diferencia entre medias se realizó mediante la prueba T de Student. La significancia estadística se estableció a un intervalo de confianza del 95% ($p < 0,05$). Se calcularon los promedios, error estándar, valor mínimo y máximo para cada parámetro.

Resultados

Evaluación de la calidad analítica

La precisión del método analítico para la determinación de selenio total fue verificado a través de materiales certificados de referencia: Para sedimento se utilizaron tres materiales certificados de lago (SL-1) y río (GBW-08301 y SRM 2704), mientras que para los tejidos musculares de peces se utilizaron DORM 2 y DOLT 2 y para agua TM-24.2. En la Tabla 1, se presenta el rango aceptado para la evaluación de selenio total utilizando materiales certificados parecidos a las matrices en estudio. Los resultados indican una adecuada exactitud ($p < 0,05\%$) y dentro del rango analítico permitido para selenio.

Tabla 1. Precisión y rango aceptado para la determinación de selenio total utilizando diferentes materiales certificados

Tabla 1

Precisión y rango aceptado para la determinación de selenio total utilizando diferentes materiales certificados

Nombre/Matriz	Valor Certificado	Valor encontrado (Media ± DE, n=5)	Precisión (%)	Rango aceptado
SL-1a (µg/g)	2,90b	2,74 ± 0,04c	1,45	2,76-3,04d
GBW	0,39 ± 0,10	0,39 ± 0,01c	2,56	0,29-0,49
08301a (µg/g)	1,12 ± 0,05	0,98 ± 0,02c	2,04	1,07-1,17
DORM 2e (µg/g)	1,40 ± 0,09	1,38 ± 0,08g	5,79	1,31-1,49
DOLT 2f (µg/g)	6,06 ± 0,49	6,21 ± 0,13g	2,09	5,57-6,55
TM-24.2 (µg/L)h	4,0 ± 1,7	4,7 ± 0,10c	2,13	2,3-5,7

a Material certificado de sedimento; b Valor no certificado; Precisión (%)=(DE/Media)*100; Recuperación (%)=(Media valor encontrado/Media valor certificado)*100; c HG-AAS; d rango aceptado asumiendo 5% de error; e Material certificado tejido de pez; f Material certificado hígado de pez; g ICP-AES; h Agua de Lago Ontario; n=número de muestras.

Al aplicarle el procedimiento de extracción secuencial (Davidson *et al.*, 1998) a las muestras certificadas de sedimentos de río y lagos (Material de referencia no certificada para el contenido extraíble de oligoelementos utilizando el procedimiento BCR) se determinó un porcentaje de recuperación entre 82,48-92,30%.

Estos valores bajos pueden ser consecuencia del procedimiento utilizado, el cual consiste en cuatro etapas de extracción, lo cual puede originar pérdida del analito. Se puede observar bajos valores en la concentración de los materiales certificados y los porcentajes de recuperación. Por otra parte, cuando se aplicó el procedimiento de extracción secuencial BCR a los materiales certificados (SRM 2704; GBW 08301 y SL⁻¹), en general se encontró concentraciones de selenio entre 41%-47% primordialmente en la fracción residual (Tabla 2).

Tabla 2. Fraccionamiento de selenio de las muestras no certificadas para distribución

Tabla 2

Fraccionamiento de selenio de las muestras no certificadas para distribución

Muestra certificada	Fracción 1a (µg/g)	Fracción 2b (µg/g)	Fracción 3c (µg/g)	Fracción 4d (µg/g)	Suma secuencial (µg/g)	Digestión (µg/g)	Recuperación (%)
SRM 2704	0,15	0,11	0,21	0,41	0,88	0,97	90,72
GBW 08301	0,06	0,06	0,09	0,15	0,36	0,39	92,30
SL-1	0,49	0,32	0,43	1,02	2,26	2,74	82,48

aFracción 1 (intercambiable)= Lo que más fácilmente puede pasar al agua; bFracción 2 (Reducible)= Relacionados a los óxidos de Fe y Mn; cFracción 3 (Oxidable)= Materia orgánica y sulfuro; dFracción 4 (Residual)= lo menos disponible; Suma Secuencial = Intercambiable +Reducible+Oxidable +Residual; Recuperación (%)=(Suma Secuencial/Digestión)x100

Parámetros fisicoquímicos en agua y sedimento del río Catatumbo

Se presentan algunos parámetros fisicoquímicos evaluados en agua y sedimento del río Catatumbo en época seca y lluviosa durante los años 2001 y 2002, (Figura 2). Puede notarse que los mayores valores de pH, oxígeno disuelto (OD, mg.L⁻¹), conductividad (μhom.cm⁻¹), temperatura (.C) y selenio se encontraron en la estación ubicada en el Río Catatumbo sector Tasajeras (RCST) con excepción del caudal (m..s⁻¹).

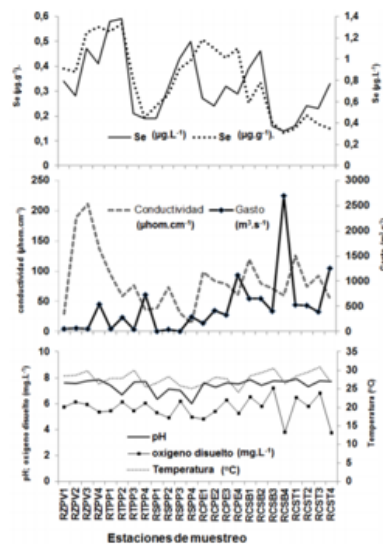


FIGURA 2

Distribución entre las época secas y lluviosa para los sitios de recolección de muestras de los valores de pH, oxígeno disuelto (mg.L⁻¹), temperatura (oC), conductividad (μhom.cm⁻¹), gasto (m³.s⁻¹), Se (μg.L⁻¹) y Se (μg.g⁻¹).

Distribución de selenio en sedimentos

Al aplicar el procedimiento secuencial aprobado por la BCR (Davidson *et al.* 1998) a los sedimentos del río Catatumbo, en general se encontró que está asociado a las etapas en el siguiente orden creciente: residual (15-50%)>oxidable (20-39 %)>reducible (16-31%)>intercambiable (2-25 %), (Figura 3). La fase residual y oxidable es la más importante y el selenio probablemente está relacionado con especies asociados a los silicatos, la materia orgánica y sulfuro. Estas fracciones se consideran no biodisponibles, esto se debe posiblemente a que están asociadas con sustancias húmicas de alto peso molecular que pueden liberar metales, sulfuros y los silicatos son atacados (Okoro *et al.*, 2012).

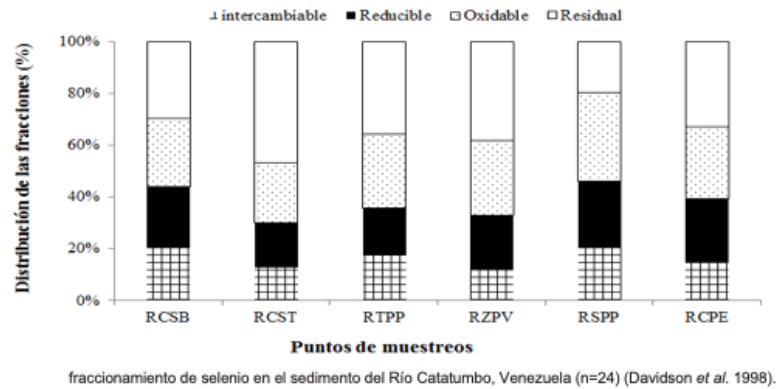


FIGURA 3

Patrón de fraccionamiento de selenio en el sedimento del Río Catatumbo, Venezuela (n=24) (Davidson et al. 1998).

Niveles de selenio en tejido muscular de peces

Se presenta un resumen de las concentraciones medias, mínimas y máximas de selenio en tejidos musculares de 14 especies evaluadas (Tabla 3), de las cuales 8 son consideradas herbívoras y omnívoras: Coty, Bocachico, Bagre Pintado, Armadillo, Pampano, Mariana, Corito y Manamana y 6 carnívoras: Dientona, Doncella, Paletón, Viejita Azul, Agujeta y Guabina. En términos generales se capturaron más de tres especímenes lo cual permite sugerir un número de muestras homogéneas. Las concentraciones medias de concentración de selenio a lo largo de la cuenca del río Catatumbo en orden creciente en las especies: Corito < Bocachico < Doncella < Manamana < Pampano < Dientona < Armadillo < Mariana < Coty < Bagre Pintado < Agujeta < Viejita Azul < Paletón < Guabina. Esta diferencia entre las concentraciones de selenio en las especies evaluadas puede depender a que las mismas tienen diferentes tipos de: alimentación, posición trófica, tiempo de exposición, nutrientes, concentración de otros metales, pH, salinidad, temperatura, entre otros (Holm et al. 2005; Muscatello et al. 2006; Seixas et al. 2007; Karimi et al. 2013).

Tabla 3. Concentraciones medias, mínimas y máximas de selenio en tejidos musculares de 14 especies de peces capturadas en el río Catatumbo y sus afluentes

Tabla 3

Concentraciones medias mínimas y máximas de selenio en tejidos musculares de 14 especies de peces capturadas en el río Catatumbo y sus afluentes

Especies	n	Habito Alimenticio	Media (µg.g ⁻¹)	Mínimo (µg.g ⁻¹)	Máximo (µg.g ⁻¹)
Coty	5	Herbívoros	2,42	<0,54	3,28
Bocachico	10	Detritos y peritito	1,66	<0,54	2,88
Bagre Pintado	3	Coprófago	2,48	<0,54	3,20
Armadillo	11	Detrito y Perifito	2,36	<0,54	3,30
Pampano	5	Herbívoros	2,30	<0,54	3,24
Mariana	6	Omnívoro	2,40	<0,54	3,06
Corito	9	Detrito	1,60	<0,54	2,90
Manamana	12	Detrito	1,88	<0,54	3,52
Dientona	6	Carnívoro	2,34	1,08	3,34
Doncella	4	Carnívoro	1,74	0,97	2,66
Paletón	3	Carnívoro	3,26	2,52	4,64
Viejita Azul	5	Carnívoro	3,20	2,62	4,06
Agujeta	5	Carnívoro	2,82	1,92	3,88
Guabina	3	Carnívoro	3,50	2,40	4,80

Discusión

Las concentraciones encontradas de selenio en los materiales certificados de sedimento (SL-1, GBW 08301 y SRM 2704), tejido de pescado (DORM-2 y DOLT-2) y agua (TM-24.2) no se diferenciaron significativamente de los valores certificados; estos resultados están dentro del rango aceptado de las metodologías y técnicas analíticas utilizadas (Tabla 1). Se presentan los valores promedios encontrados para selenio utilizando digestión ácida y el procedimiento aprobado por la BCR la exactitud estuvo entre 82,48 - 92,30%, que puede ser considerado como adecuado según lo reportado por otros autores (Tessier *et al.* 1979, Rauret *et al.* 1989, Davidson *et al.* 1994, Fiedler *et al.* 1994, Davidson *et al.* 1998, Mester *et al.* 1998, Fernández *et al.* 2004, Silveira *et al.* 2006, Okoro *et al.* 2012), (Tabla 2). Además, al aplicar el procedimiento de la BCR a los materiales de referencia de sedimentos no certificadas para el contenido extraíble de oligoelementos, en general se encontró que el selenio primordialmente está asociado a la etapa residual (41 - 47%).

El gasto o volumen de agua sufre un incremento significativo en las épocas lluviosas y disminución durante las épocas secas. El promedio de gasto para la cuenca del río Catatumbo fue igual a 646,3 m³.s⁻¹, el máximo fue de 2701,46 m³.s⁻¹ y se registró en el segundo año de muestreo en la época de lluvia (6-8/11/2002), mientras que el valor mínimo de 6,61 m³.s⁻¹, se encontró en la época de sequía el primer año. Considerando los valores máximos de gasto se encontró el siguiente orden creciente: RSPP < RZPV < RTPP < RCPE < RCST < RCSB. Con relación al punto de muestreo RCST se observó una disminución del gasto atribuible a los desvíos del mismo a través de algunos caños (Figura 2). Los ríos Zulia, Tarra y Socuavo, presentaron gastos homogéneos, no así para el río Catatumbo- sector Borrachera (RCSB), que presentó el mayor caudal produciendo diferencias significativas (p<0,05). Se observa un comportamiento

similar para todas las estaciones de muestreo, con bajos valores de gasto en la época de sequía y con tendencia a incrementar en la época de lluvia, (Figura 2).

Se encontró en general que existe correlación estadísticamente significativa ($p=0,05$) del selenio en agua captada a nivel superficial y el sedimento con el caudal (Figura 2). La alta turbidez, que se presentó durante la época lluviosa (Noviembre 2002), originó una alta concentración de partículas y metales en suspensión como consecuencia del arrastre de los sedimentos durante el trayecto de los ríos hasta su desembocadura en el Lago de Maracaibo (Rivas *et al.* 2006).

El pH máximo fue de 7,86 en la estación río Zulia Puente Venezuela (RZPV) en la época de sequía y el mínimo de 5,99 en el río Socuavo Puente Paraguay (RSPP) en la época de lluvia. El promedio global de pH encontrado en las 6 estaciones fue de 7,42. Este importante parámetro puede originar resuspensión de metales por la disolución de los carbonatos. En términos generales en el presente trabajo se encontró que existe correlación estadísticamente significativa ($p = 0,05$) del selenio ($r > 0,60$, en agua y sedimento) con el pH (Figura 2). Además, el pH favorece la solubilización de los metales del sedimento al agua, causando variación en la concentración y en la especiación de elementos trazas en las aguas y comúnmente carbón orgánico disuelto (Torres, 2012).

El oxígeno disuelto es esencial para el metabolismo de los organismos acuáticos y la descarga de cualquier contaminante produce un impacto negativo, disminuyendo su concentración en el agua, en tal sentido como se puede observar en la Figura 2 el valor mínimo se presentó en la estación RCST y el máximo en la estación RCSB. Esta menor concentración de oxígeno disuelto puede ser debido a que este río es de corriente lenta, poca pendiente, con vegetación acuática (jacintos de agua y lirios acuáticos) que favorecen que su concentración disminuya. Existe correlación estadísticamente significativa ($p = 0,05$) entre las concentraciones de selenio en agua y sedimento con el oxígeno disuelto (Figura 2). Un aumento del contenido de oxígeno promueve la formación de hidróxidos de metales (Torres, 2012).

Al evaluar los parámetros temperatura y conductividad en la Figura 2 se puede observar que el valor promedio de temperatura del agua fue de $27,40 \pm 2,09$ ($24,17-30,98$.C), estos valores son similares a los reportados (Torres, 2004). El valor promedio de conductividad fue de $96,50 \pm 84,12$ $\mu\text{hom.cm}^{-1}$, mínimo de $14,33$ $\mu\text{hom.cm}^{-1}$ en el río Socuavo y el máximo es de $296,00$ $\mu\text{hom.cm}^{-1}$, en el río Zulia. Existe correlación estadísticamente significativa ($p = 0,05$) entre las concentraciones del selenio con la conductividad y temperatura. La temperatura puede jugar un papel significativo en la producción de compuestos de selenio por los microorganismos, reducciones de temperatura de 20 a 10 .C y de 20 a 4 .C resultó en el decrecimiento de 25 a 90% en la producción de dimetil selenuro (Y.K *et al.* 1976). En el presente estudio se encontró una correlación significativa ($p=0,05$) entre las concentraciones totales de selenio en sedimento superficial y agua, lo cual sugiere que este metal se moviliza a través del sedimento hacia la columna de agua y por consiguiente a los diferentes componentes del ecosistema acuático, (Figura 2).

Al comparar los niveles de selenio en el agua superficial, el sitio RCST presentó el valor más elevado $1,33$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ con respecto al resto de los puntos de recolección de muestras, (Figura 2). El valor promedio de selenio encontrado en aguas del río Catatumbo es menor al valor considerado como criterio

de calidad para la protección de la vida acuática desarrollado por Estados Unidos, Canadá, Australia, Sudáfrica y Venezuela (Tabla 4) (ANZECC 1987; USEPA 1987; Dep. Water 1996; GOV 1998; Lemly, 2002; CCME2005; OMS 2006). Es importante destacar que estos valores deben ser monitoreados constantemente debido a que tienden a bioacumularse, Hoffman *et al.* (1990) encontró bioacumulación significativa de selenio en los sedimentos, insectos y aves en el Refugio Nacional, a pesar que los niveles de concentración en agua superficial y subterránea estuvieron por debajo de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabla 4. Concentracione de selenio en agua ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en otros ecosistemas del mundo

Tabla 4
Concentracione de selenio en agua $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en otros ecosistemas del mundo

Ecosistema	Media	mínimo-máximo	País	Autor
Valle de San Joaquín		140-1400	EEUU	Wu, 2004.
Reservorio Kesterson	300		EEUU	Wu, 2004
Bahía San Francisco		0,09-0,32	EEUU	Abdullah et al., 1995
Río Salomon		<1,0-25,0	EEUU	May et al., 2008
Lago Belews	10		EEUU	Lemly, 1985
Lago Salton		0,5-2,0	EEUU	Beisner et al., 2009
Río Sacramento Río San Joaquín	0,07 0,13		EEUU	Cutter y Cutter, 2004
Aguas Termales	10,7 <2 <2 <6	<2-256 0,1-54,0 1-500 ND-1,66	EEUU México Costa Rica	Floor y Román-Ross, 2012
		ND-2,17 0,6-150,8 0,46-0,83 4,2-23,0	Venezuela África Sur Alemania Hungria España Italia Islandia Indonesia Nueva Zelanda	
Áreas Costeras		0,03-0,11	Japón	Abdullah et al., 1995
Océano Atlántico		0,03-0,14		Abdullah et al., 1995
Océano Pacífico		0,075-0,192		Abdullah et al., 1995
Fiordo de Oslo		0,068-0,131	Noruega	Abdullah et al., 1995
Lago Key		<0,1-2,7	Canadá	Muscatello et al., 2008
Promedio de 8 Lagos		0,07-0,44	Canada	Yang et al., 2010
Lago Kalimanci	90,7	6,8-179,0	Macedonia	Vrhovnik et al., 2013
Rios Africa	0,08	0,04-0,17	Burkina Faso	Ouédraogo y Amyot, 2013
Lago de Maracaibo		4,8-8,1	Venezuela	Colina 2001
Río Catatumbo	0,81	0,31-1,33	Venezuela	Este estudio
Criterio de protección para la vida acuática y silvestre	2 5 10 1 5 5 10		EEUU EEUU EEUU Canadá Australia Sudáfrica Venezuela	Lemly, 2002 USEPA 1987 OMS CCME 2005 ANZECC 1987 Dep. Water 1996 GOV 1998

Los valores de selenio para diferentes ecosistemas acuáticos reportados son inferiores al valor promedio encontrado en el río Catatumbo y algunos criterios de calidad reportados, (Tabla 4).

Como se puede observar en la tabla 4 algunos ecosistemas acuáticos de Estados Unidos, México, Costa Rica, Italia e Indonesia presentan niveles de selenio en agua por encima de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ debido a que presentan una fuente natural antropogénica, como es el caso de las aguas termales de origen

volcánico las cuales debido a los mecanismos: hidrotérmicos, procesos de meteorización y sorción con las rocas, la lluvia, la lixiviación de los suelos y las cenizas volcánicas incrementan los valores de este metal (Floor y Román-Ross 2012). Se presentan otros ecosistemas acuáticos como lo son: Valle de San Joaquín (EEUU), Reservorio Kesterson (EEUU), Río Salomón (EEUU) y Lago Kalimanci (Macedonia) los cuales tienen valores elevados de selenio hasta de más de 1000 veces la concentración máxima reportada en este trabajo en el río Catatumbo, (Tabla 4).

Los niveles de selenio en sedimentos superficiales del río Catatumbo se encontraron por debajo del valor considerado como criterio de calidad para la protección de la vida acuática reportado para la corteza terrestre, (Tabla 5).

Tabla 5. Concentraciones de selenio en sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en otros ecosistemas del mundo

Tabla 5
Concentraciones de selenio en sedimentos $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en otros ecosistemas del mundo

Ecosistema	Media	mínimo-máximo	País	Autor
Lago Treful	0,45		Argentina	Rizzo et al. 2010
Lago Moreno		0,35-0,70	Argentina	Rizzo et al. 2010
Río Pirro		10-22	Costa Rica	Nuñez et al. 2012
Lago Kalimanci	1,96	0,60-4,60	Macedonia	Vrhovnik et al. 2013
Lago Key		5,7-62,2	Canadá	Muscatello et al. 2008
Lago Salton		0,58-11,00	EEUU	Beisner et al. 2009
Bahía Cockle	14		Australia	G. Peters et al. 1999
Lago de Maracaibo		0,28-1,89	Venezuela	Colina 2001
Corteza Terrestre	0,083		Europa	Wedepohl, 1995
Río Catatumbo	0,33	0,14-0,59	Venezuela	Este estudio
Guía de calidad de sedimento	2,00			Lemly, 2002

Los niveles de selenio en sedimentos superficiales del río Catatumbo son comparables a los reportados en el Lago Treful y Lago Moreno (Argentina) y el Lago de Maracaibo (Venezuela), mientras el resto presentó valores superiores al valor Guía de calidad de sedimento, (Tabla 5). El selenio en suelo y sedimentos cumple un importante rol para la determinación de la concentración en peces, granos, vegetales, forrajes y en el agua de consumo humano. Es por ello que los suelos y sedimentos representan la fuente primaria de selenio para la alimentación humana (Lemly, 2002; May *et al.* 2008).

Al aplicar el procedimiento secuencial aprobado por la BCR en general se encontró que el selenio está asociado mayoritariamente a la etapa residual (>40%) en las muestras de sedimentos (n=24) del río Catatumbo evaluadas, (Figura 3).

Las concentraciones de selenio en los peces recolectados en el río Catatumbo y sus tributarios, (Tabla 6), tanto carnívoros y no carnívoros. El valor promedio de selenio más elevado 2,81 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ lo presentó las especies carnívoras (Paletón, Viejita Azul, Guabina y Agujeta, n=26 especímenes capturados) que se encuentran en la parte alta de la cadena alimenticia. Las especies no carnívoras (Mariana, Coty, Bagre Pintado, Pámpano y Armadillo, n=61

especímenes capturados) presentó un valor medio de $2,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, estos niveles de concentración probablemente debido a la manera en que estas especies se alimentan de larvas, insectos, detritus, etc. En el caso del sedimento generalmente los niveles de concentración de metales y nutrientes son superiores a los encontrados en la columna de agua (Torres, 2012). Además, las especies pueden acumular entre 100-30.000 veces más metales que la concentración encontrada en agua cuando este valor es menor a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los patrones de acumulación de selenio en peces son comparables a los reportados por otros autores (Colina, 2001; Holm *et al.* 2005; Seixas *et al.* 2007; Karimi *et al.* 2013). El 96,5 % de los 87 peces capturados en el río Catatumbo y sus tributarios presentaron valores promedios menores que el valor guía de calidad para selenio en tejidos de peces de $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lemly, 2002), lo cual indica que no hay problemas de contaminación, ni posibles efectos a la salud y reproducción de las especies para este ecosistema de agua dulce, (Tabla 6). Solo el 3,5% de las especies capturadas (Paletón, Viejita Azul y Guabina) presentaron valores máximos por encima a $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de selenio en sus tejidos musculares, (Tabla 3). Existe un número importante de estudios realizados por diversos autores que indican que cuando los niveles de concentración de selenio en peces están por encima de $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ puede producirse inhibición del crecimiento, daño tisular en los principales órganos, alteración de la reproducción o incluso la muerte. Por ejemplo, Hamilton *et al.* (1990), observó mortalidad en el pez *Oncorhynchus tshawytscha* cuando las concentraciones en el tejido excedieron $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y el crecimiento fue afectado cuando las concentraciones se encontraron entre $2-3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Los peces pequeños mostraron una inhibición en el crecimiento cuando las concentraciones de selenio se encontraron entre $6-8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Ogle y Knight, 1989) y fallas en la reproducción a los $16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en los embriones y se observó en los ovarios a los $24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Schultz y Hermanutz, 1990).

Tabla 6. Concentraciones de selenio en tejidos musculares de peces ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en diferentes ecosistemas del mundo

Tabla 6

Concentraciones de selenio en tejidos musculares de peces $\mu\text{g/g}$ en diferentes ecosistemas del mundo

Especie	N	Media	mínimo -máximo	Pais	Autor
Pestodes Erumei		0,044	0,006-0,117	golfo	Rezayi et al.
Otolithes ruber		0,060	0,028-0,118	Pérsico	2012.
Anguilla japónica		0,12			
Macruronus novaezelandiae		0,56	0,42-0,56	Japón	Yamashita et al. 2013
Paralichthys Olivaceus		0,62	0,72-0,75		
Euthynnus Pelamis		0,77			
Thunnus alalunga		1,27			
Thunnus orientalis					
Scombrops boops					
Beryx Splendens					
brook trout blacknose dace	15 3		0,7-2,6	Canada	Jardine y Kidd, 2011.
Stizosedion vitreum	80		1,2-10,0	Canadá	Yang et al. 2010
Vimba Melanops	12	1,43	1,30-1,60	Macedonia	Vrhovnik et al. 2013
Carnívoros No carnívoros	33	0,33	0,19-0,67	Burkina Faso	Ouédraogo y Amyot, 2013
Especies carnívoras	54	0,11	0,06-0,29		Este estudio
Especies no carnívoras	26	2,81	0,97-4,80		
Guía de calidad para peces	61	2,14	<0,54-3,52	Venezuela	Lemly, 2002
Coryphaena hippurus	30	0,66		EEUU	Kaneko y Ralston, 2007
Thunnus Albacares	50	1,25		EEUU	Kaneko y Ralston, 2007
Makaira nigricans	13	1,98	0,63-5,32	EEUU	Shultz y Ito, 1979
Tetrapturus Audax	30	2,34		EEUU	Kaneko y Ralston, 2007
Alopias spp	10	4,86		EEUU	Kaneko y Ralston, 2007
Isurus oxyrinchos	10	9,01		EEUU	Kaneko y Ralston, 2007
Makaira mazara	50	11,4		EEUU	Kaneko y Ralston, 2007
Striped Bass	23	0,224		EEUU	Karimi et al. 2013
Bluefish	10	0,276		EEUU	Karimi et al. 2013
Summer Flounder	11	0,361		EEUU	Karimi et al. 2013
Killifish	3	0,436		EEUU	Karimi et al. 2013

Continuación Tabla 6. Concentraciones de selenio en tejidos musculares de peces ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en diferentes ecosistemas del mundo

Tabla 6

Concentraciones de selenio en tejidos musculares de peces $\mu\text{g/g}$ en diferentes ecosistemas del mundo

Especie	N	Media	mínimo -máximo	País	Autor
Scup	14	0,553		EEUU	Karimi et al. 2013
Orangespotted Sunfish	12	12,9	11,0-15,4	EEUU	May et al. 2008
Green Sunfish	16	12,3	6,0-16,1	EEUU	May et al. 2008
White Bass	1	12,2		EEUU	May et al. 2008
Freshwater Drum	6	12,1	10,5-13,2	EEUU	May et al. 2008
Creek Chub	8	11,7	10,4-13,1	EEUU	May et al. 2008
Bluegill	12	11,4	7,9-14,3	EEUU	May et al. 2008
Plains Killfish	1	10,0		EEUU	May et al. 2008
Common Carp	33	9,7	5,8-13,3	EEUU	May et al. 2008
Black Crappie	3	9,5	6,6-11,8	EEUU	May et al. 2008
Black Bullhead	7	9,07	5,5-11,1	EEUU	May et al. 2008
Fathead Minnow	8	8,79	6,2-10,6	EEUU	May et al. 2008
Flathead Catfish	5	8,68	6,5-10,8	EEUU	May et al. 2008
Sand Shiner	5	8,6	7,1-10,3	EEUU	May et al. 2008
River Carpsucker	11	8,31	4,9-11,1	EEUU	May et al. 2008
White Crappie	2	7,52	7,0-8,1	EEUU	May et al. 2008
Central Stoneroller	4	7,45	5,5-12,4	EEUU	May et al. 2008
Channel Catfish	27	7,42	2,8-16,4	EEUU	May et al. 2008
Gizzard Shad	1	6,81		EEUU	May et al. 2008
Longnose Gar	2	3,12	2,7-3,6	EEUU	May et al. 2008
Carp, bullheads, green sunfish			5-10	EEUU	Lemly, 1985
P. glauca	38	0,10	0,02-0,20	México	Sánchez, 2010.
I. oxyrinchus	26	0,14	0,05-0,22	México	Sánchez, 2010.
A. pelagicus	5	0,17	0,15-0,21	México	Sánchez, 2010.
T. audax	6	0,22	0,17-0,28	México	Sánchez, 2010.
C. hippurus	11	0,25	0,16-0,50	México	Sánchez, 2010.
M. nigricans	4	0,29	0,19-10,36	México	Sánchez, 2010.
S. Zygaena	37	0,34	0,11-1,63	México	Sánchez, 2010.
T. Albacares	68	0,50	0,20-1,01	México	Sánchez, 2010.
C. limbatus	8	1,52	0,67-6,06	México	Sánchez, 2010.
Sphyrna Zygaena	10	1,28		Australia	Paul et al. 2003
Pez herbívoro		3,4		Australia	Seixas et al. 2007
Pez carnívoro		9,3		Australia	Seixas et al. 2007
Pez planctívoro		1,08	1,64	India	Seixas et al. 2007
Pez Onívoro		0,07		Brazil	Seixas et al. 2007
		0,29			
Labeo senegalensis	10	0,004	0,001-0,006	Ghana	Kwaansa-Ansah et al. 2013
Clarias Anguillanis	5	0,23	0,092-0,322		
Conservas Mar Negro	4	0,96	3,64	Turquía	Karadas, 2014
Conservas Truchas					

El robalo rayado (*M. saxatilis*) que se alimentó de carpitas rojas de una zona contaminada por selenio del Lago Belews se encontró concentraciones en sus tejidos musculares de $15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que originó su muerte en 78 días (Coughlan y Velte, 1989).

Lemly, (1985 y 2002) encontró en el Lago Belews una concentración de selenio en músculo entre $12-16 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ lo que ocasiono efectos teratógenicos en 20 especies de peces y que 16 especies se extinguieran. Coyle *et al.* (1993) reportó una reducción drástica en la supervivencia de la especie bluegill cuando las concentraciones están entre $16-18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Lemly, (2002) observó que cuando las concentraciones de selenio en los huevos de los peces son superiores a $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ se puede producir alteraciones en la reproducción. May *et al.* (2008) estudio 20 especies de peces del Río Salomón y encontró que el 97% de los 195 peces evaluados tenían concentraciones por

encima de $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Este estudio realizado de manera integral en agua, sedimento y peces indicó que la cuenca del río Salomón (EEUU) se encuentra contaminado con selenio (May *et al.* 2008). Los máximos valores encontrados en tejidos de peces en orden decreciente reportado por algunos autores por países es el siguiente: EEUU > Canadá > Australia > Venezuela > Turquía > India > Macedonia > México > Japón > Burkina Faso > Brasil > Ghana > Golfo Pérsico, (Tabla 6). En el caso particular de Estados Unidos y Canadá presentan los máximos valores de selenio en peces y la causa es que existen problemas de contaminación antropogénica reportados por diversos autores (Kaneko y Ralston, 2007, May *et al.* 2008, Yang *et al.* 2010). Se muestran que los estudios realizados por diferentes autores en más de 940 peces capturados el 33,1% presentan concentraciones de selenio por encima del valor guía de calidad de $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y donde las especies carnívoras presentan valores superiores a las no carnívoras, (Tabla 6).

Conclusiones

El selenio total en agua y sedimento del río Catatumbo se encontró por debajo de los valores reportados para algunos ecosistemas acuáticos y criterios de calidad.

El selenio en el sedimento se encontró mayoritariamente en la etapa residual (<40%) lo que lo hace poco disponible en la interfase sedimento-agua del río Catatumbo.

Solo el 3,5% de las especies capturadas (Paletón, Viejita Azul y Guabina) presentaron valores por encima a $4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que supone un peligro al éxito reproductivo de estas especies, evidenciando bioacumulación en la cadena alimentaria y un posible peligro a la salud pública.

Los resultados indicaron que la estación más cercana al Lago de Maracaibo presentó las mayores concentraciones de selenio en agua, sedimento y tejidos de peces.

Los resultados de este estudio sugieren que debe continuar realizando el monitoreo de selenio en agua, sedimento y peces del río Catatumbo ya que a pesar que el medio ambiente no se ha visto afectado de manera significativa y se debe controlar para garantizar la salud pública a los residentes de la zona.

Referencias

- Abdullah M., Shiyu Z. and Mosgren K. 1995. Arsenic and Selenium Species in the Oxic and Anoxic Waters of the Oslofjord, Norway. *Mar. Pollut. Bull.* 31 (1-3): 116-126.
- Álvarez M., Aru R., Barrero M., González E., González Y. y Sepúlveda G. 2012. Estudio biogeoquímico del embalse Suata, Venezuela, de acuerdo al contenido metálico de sus sedimentos de fondo, aguas y peces. *Av. Cienc. Ing.* 3: 103-114.
- ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council). 1987. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Vol. 1: The Guidelines. Australian Water Association, Artarmon, NSW.
- Beisner K., Naftz D., Johnson W., Diaz X. 2009. Selenium and trace element mobility affected by periodic displacement of stratification in the Great Salt Lake, Utah. *Sci. Total Environ.* 407: 5263-5273.

- CCME 2005. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Colina M. 2001. Determination of nutrients and Heavy metal species in samples from Lake Maracaibo. PhD Tesis. Sheffield Hallam University, Sheffield, Inglaterra. 195 pp.
- Coughlan D.J., and Velte J.S. 1989. Dietary toxicity of selenium-contaminated red shiners to striped bass. *Trans. Am. Fish. Soc.* 118: 400-408.
- Coyle J.J., Bucker D.R. and Ingersoll C.G. 1993. Effect of dietary selenium on the reproductive success of bluegills (*Lepomis macrochirus*). *Environ. Contam. Toxicol.* 12: 551-565.
- Cutter G., Cutter L. 2004. Selenium biogeochemistry in the San Francisco Bay estuary: changes in water column behavior. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 61 (3): 463-476.
- Davidson C., Thomas R., McVey S., Perala R., Littlejohn D., and Ure A. 1994. Evaluation of sequential extraction procedure for speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta* 291: 277-286.
- Davidson C., Duncan A., Littlejohn D., Ure A. and Garden L. 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially- contaminated land. *Anal. Chim. Acta* 363: 45- 55.
- Department of Water Affairs and Forestry 1996. *South African Water Quality Guidelines*. Vol. 7: Aquatic Ecosystems. Government Printer, Pretoria.
- Fernández E., Jiménez R., Lallena A.M., and Aguilar J. 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ. Poll.* 131: 355-364.
- Floor G., & Román-Ross G. 2012. Selenium in volcanic environments: A review. *Appl. Geochem.* 27: 517-531.
- Fiedler H., López-Sánchez J., Rubio R., Rauret G., Quevauviller Ph., Ure A., and Muntau H. 1994. Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst* 119: 1109-1114.
- Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Febrero de 1998, Nro. 36.395.
- González-Moreno M.J. 2006. Estimación de la ingesta de nutrientes mediante los estudios de dieta total *Endocrinol Nutr.* 53: 300-308.
- G. Peters, W. Maher, F. Krikowa, A. Roach, H. Jeswani, J. Barford, V. Gomes, and D. Reible. 1999. Selenium in sediments, pore waters and benthic infauna of Lake Macquarie, New South Wales, Australia. *Mar. Environ. Res.* 47: 491- 508.
- Hamilton S.J., Buhl K.J., Faerber N.L., Wiedmeyer R.H., and Bullard F.A. 1990. Toxicity of organic selenium in the diet of Chinook salmon. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 347-358.
- Holm J., Palace VP., Siwik P., Sterling G., Evans R., Baron C., Werner J. and Wautier K. 2005. Development effects of bioaccumulated selenium in eggs and larvae of two salmonid species. *Environ. Toxicol. Chem.* 24: 2373-2381.
- Hoffman R.J., Hallock R.J., Row T.G., Lico M.S., Burge H.L. and Thompson S.P. 1990. Reconnaissance investigation of water quality, bottom sediment, and biota associated with irrigation drainage in and near Stillwater Wildlife Management Area, Churchill County, Nevada, 1986–1987. USGS Water-Resources Investigations Report 89-4105.
- Jardine T., Kidd K. 2011. Low concentrations of selenium in stream food webs of eastern Canada. *Sci. Total Environ.* 409: 785-791.

- Johnson C., Ge X., Green K., Liu X. 2000. Selenium distribution in the local environment of selected villages of the Keshan Disease belt, Zhangjiakou District, Hebei Province, People's Republic of China. *Appl. Geochem.* 15: 385- 401.
- Kaneko J.J. & N.V.C. Ralston. 2007. Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. *Biol. Trace Elem. Res.* 119: 242-254.
- Karadas Filiz. 2014. Scientific data on selenium status in Turkey. *Agricultural Sciences* 5 (2):87-93. <http://dx.doi.org/10.4236/as.2014.52011>
- Karimi R., Frisk M., & Fisher N.S. 2013. Contrasting Food Web Factor and Body Size Relationships with Hg and Se Concentrations in Marine Biota. *PLOS ONE* 8: 1-10.
- Koivistoinen P., Huttunen J. 1986 Selenium in food and nutrition in Finland. An overview on research and action. *Ann. Clin. Res.* 18: 13-17.
- Kwaansa-Ansah E., Asare-Donkor N., Adimado A., Nam D. 2013. Evaluation of mercury and selenium concentrations in the edible tissue of freshwater fish from the Volta Lake in Ghana. *J. Environ. Occup. Sci.* 2(3): 109-118.
- C. 2007. Improved microwave-assisted wet digestion procedures for accurate Se determination in fish and shellfish by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 591: 225–230.
- Ledo H., Rivas Z., Gutiérrez J., Gutiérrez E., Ojeda J. and Avila H. 2004. Baseline of Ca, Mg, Fe, Mn and Al concentrations in Catatumbo river superficial sediments. *Water Air Soil Pollut.* 155: 117-135.
- Lemly A.D. 1985. Toxicology of selenium in a freshwater reservoir: Implications for environmental hazard evaluation and safety. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 10: 314-338.
- Lemly A.D. 2002. Procedure for Setting Environmentally Safe Total Maximum Daily Loads (TMDLs) for Selenium. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 52: 123-127.
- May T., Fairchild J., Petty J., Walther M., Lucero J., Delvaux M., Manring J., and Armbruster M. 2008. An evaluation of selenium concentrations in water, sediment, invertebrates, and fish from the Solomon River Basin. *Environ. Monit. Assess.* 137: 213-232.
- Mester Z., Cremisini C., Ghiara E., and Morabito R. 1998. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Anal. Chim. Acta* 359: 133-142.
- Muscattello J.R., Bennett P.M., Himbeault K.T., Belknap A.M. y Janz D.M. 2006. Larval deformities associated with selenium accumulation in northern pike (*Esox lucius*) exposed to metal mining effluent. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6506-6512.
- Muscattello J.R., Belknap A.M., Janz D.M. 2008. Accumulation of selenium in aquatic systems downstream of a uranium mining operation in northern Saskatchewan, Canada. *Environ. Pollut.* 156: 387-393
- Núñez J., Corrales J., Campos J., Silva V., Alpizar H. 2011. Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Tecnología en Marcha.* 26 (1): 27-36.
- Ogle R.S., & Knight A.W. 1989. Effects of elevated foodborne selenium on growth and reproduction of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 18: 795-803.
- Okoro H.K., Fatoki O.S., Adekola F.A., Ximba B.J., and Snyman R.G. 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. 1:181. doi:10.4172/scientificreports.181.

- Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición. Página 157.
- Ouédraogo O., Amyot M. 2013. Mercury, arsenic and selenium concentrations in water and fish from sub-Saharan semi-arid freshwater reservoirs (Burkina Faso). *Sci. Total Environ.* 444: 243–254.
- M.J. 2013. Review: Issues of Fish Consumption for Cardiovascular Disease Risk Reduction. *Nutrients* 5: 1081-1097.
- Rackley D., Clark P., & Craig M. 2006. Review: Complementary and Alternative Medicine for Advanced Prostate Cancer. *Urol. Clin. North. Am.* 33: 237–246.
- Rauret G., Rubio R., & Lopez-Sanchez J. 1989. Optimization of tessier procedure for metals solid speciation in river sediments. *Int. Environ. Anal. Chem.* 36: 69-83.
- Rayman M. 2000. The importance of selenium to human health. *Lancet* 356: 233-24.
- Rezayi M., Esmali A., Valinasa T., Alavi J. 2012. Selenium Health Benefit Value (SEHBV) in Selected Fish from Persian Gulf (Khuzestan Shores). *International Journal of Environmental Protection* 2 (9): 30-35.
- Rivas Z., Márquez R., Troncone F., Sánchez J., Colina M., and Hernandez P. 2005. Contribución de principales ríos tributarios a la contaminación y eutrofización del Lago de Maracaibo. *Ciencia* 13: 68-77.
- Rivas Z., Sánchez J., Troncone F., Márquez R., Colina M. and Ledo H. 2006. Evaluación físico química y bacteriológica del agua del río Catatumbo y sus afluentes, estado Zulia- Venezuela. *Ciencia* 14: 252-262.
- Rivas Z., Sánchez J., José, Troncote F., Márquez R., Ledo H., Colina M., and Gutiérrez E. 2009. Nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema Lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia* 34: 308-314.
- Rizzo A., Daga R., Arcagni M., Catán S.P., Bubach D., Sánchez R., Guevara S.R. and Arribére M.A. 2010. Concentraciones de metales pesados en distintos compartimentos de lagos andinos de Patagonia Norte. *Ecol. Austral* 20: 155-171.
- Romero-Gonzalez M.E., Zambrano E., Mesa J., and Ledo H. 2001. Fractional phosphate composition in sediments from a tropical river (Catatumbo River, Venezuela). *Hydrobiologia* 450: 47–55.
- Sánchez O. 2010. Bioacumulación y biomagnificación de mercurio y selenio en peces pelágicos mayores de la costa occidental de baja California sur, México. Tesis Doctoral. Instituto Politécnico Nacional, México, 105 pp.
- Schultz R., and Hermanutz R. 1990. Transfer of toxic concentrations of selenium from parent to progeny in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45: 568-573.
- Silveira M.L., Alleoni L.R.F., O'Connor G.A., and Chang A.C. 2006. Heavy Metal Sequential Extraction Method - A Modification for Tropical Soils. *Chemosphere* 64: 1929–1938.
- Taylor E., Ramanathan C., Jalluri R., Nadimpalli R. 1994. Basis for new approaches to the chemotherapy of AIDS: Novel genes in HIV-1 potentially encode selenoproteins expressed by ribosomal frameshifting and termination suppression. *J. Med. Chem.* 37: 2637-2654.
- Tessier A., Campbell P., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-849.
- Torres J., Colina M., Rivas Z. y Cano Y. 2006. Distribución de As, Pb, Se y V en muestras de sedimento del río Catatumbo, Venezuela. *Ciencia* 14: 273-282.

- Torres J. 2004. Especiación Química de As, Pb, Se y V en muestras de agua y Sedimento del Río Catatumbo. 135 pp.
- Torres J. 2012. Flujo de nutrientes en la interfase agua-sedimento del sistema acuático tropical: Lago de Maracaibo. Tesis Doctoral. Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 190 pp.
- Tosiani T. 2008. Patologías asociadas a la distribución natural de Se, Ca y Mg sobre la corteza terrestre. *Interciencia* 33 (3): 172-178.
- USEPA 1987. Ambient Water Quality Criteria for Selenium. EPA-440/5-87-006. Office of Water, Office of Science and Technology, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Vrhovnik P., Arrebola J., Serafimovski T., Dolenc T., Smuc N., Dolenc M., Mutch E. 2013. Potentially toxic contamination of sediments, water and two animal species in Lake Kalimanci, FYR Macedonia: Relevance to human health. *Environ. Pollut.* 180 (2013) 92e100
- Wedepohl K. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7): 1217-1232.
- Wu L. 2004. Review of 15 years of research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 57: 257-269.
- Yamashita Y., Yamashita M. and Iida H. 2013. Selenium Content in Seafood in Japan. *Nutrients* 5: 388-395.
- Yang D., Ye X., Chen Y., and Belzile N. 2010. Inverse relationships between selenium and mercury in tissues of young walleye (*Stizosedion vitreum*) from Canadian boreal lakes. *Sci. Total Environ.* 408: 1676-1683.
- Y.K Chau., P.T.S Wong., Silverberg B.A., P.L. Luxon., and G.A Bengert. 1976. Methylation of selenium in the aquatic environment. *Science* 192: 1130-1131.