



Vol 15, N° 2
Abril - Junio 2015

ISSN: 1317-2255
Deposito Legal: pp 20002FA828
Dep. legal ppi 201502ZU4642

Multiciencias

Universidad del Zulia
Revista Arbitrada Multidisciplinaria

R M C_s

LUZ
NF



LUZ Punto Fijo

Núcleo LUZ-Punto Fijo
Programa de Investigación y Posgrado
Falcón-Venezuela

MULTICIENCIAS, Vol.15, N° 2, 2015 (163 - 171)

ISSN: 1317-2255 / Deposito Legal: pp 20002FA828 / Dep. legal ppi 201502ZU4642

Concentración de selenio en agua y en fracciones de sedimentos del río Catatumbo

Julio Cesar Torres¹, Marinela Colina¹, Yulixis Nohemi Cano¹, Zulay Rivas² y Charity Andrade¹

1 Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Química Ambiental. Maracaibo 4011. Zulia. Venezuela.

2 Laboratorio Ambiental del Instituto para el Control y la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (I.C.L.A.M), Maracaibo, Venezuela.

jtorres11912@yahoo.com; colinamarinela@gmail.com; yulixiscano@gmail.com;

zrivas@iclam.gov.ve; charityandrade@hotmail.com

Resumen

En el presente estudio, se evaluaron los niveles de concentración de selenio en agua y sedimento del río Catatumbo y sus afluentes. Durante el período de muestreo se recolectaron 48 muestras de agua y 24 de sedimento. El promedio del caudal, oxígeno disuelto, conductividad, pH, sólidos disueltos totales, temperatura y concentraciones de selenio en agua fue de 474,55 m³.s⁻¹; 5,65 mg.L⁻¹; 0,00828 S.m⁻¹; 7,42; 107,13 mg.L⁻¹; 27,82 °C y 0,81 µg.L⁻¹, respectivamente. Las concentraciones promedio de Se en sedimentos fueron 0,32 µg.g⁻¹. Se utilizó el procedimiento elaborado por la CBR (Community Bureau of Reference) para determinar la distribución de selenio en sedimentos. La fracción intercambiable (2-25 %) indica que existe una alta movilidad y biodisponibilidad del selenio representando un riesgo para este importante ecosistema acuático. La concentración de selenio en agua y sedimentos no sobrepasan los valores máximos permisibles reportados.

Palabras clave: selenio; agua; sedimento; río Catatumbo.

Selenium concentrations in water and its sediment fractions in Catatumbo river

Abstract

In this study, there were evaluated the concentrations of selenium in water and sediment of the river Catatumbo and its tributaries. 48 water samples and 24 of sediment were collected during the period of sampling. The flow average, dissolved oxygen concentration, conductivity, pH, total dissolved solids, temperature and concentrations of selenium in water were 474.55 m³.s⁻¹; 5.65 mg. L⁻¹; 0.00828 S.m⁻¹; 7.42; 107.13 mg. L⁻¹; 27.82 °C and 0.81 µg. L⁻¹, respectively. The average concentrations in sediments were 0.32 µg.g⁻¹. The procedure brought by the CBR (Community Bureau of Reference) is used to determine the distribution of selenium in sediments. The exchangeable fraction (2-25 %) indicates that a high mobility exists and bio-availability of the selenium representing a risk for this important aquatic ecosystem. The concentration of selenium in water and sediment do not exceed the maximum permissible values.

Key words: selenium; water; sediment; Catatumbo river.

Introducción

La concentración natural de metales en ecosistemas acuáticos depende 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 y nutrientes en los ecosistemas acuáticos [20]. La mayoría de los metales y no 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 y no metales que llegan al ambiente lacustre, y los cambios en sus condiciones físico-químicas pueden movilizar y liberar elementos a la columna de agua. Estos aportes pueden transferirse a través de la trama trófica a los peces, otros animales piscívoros y al hombre, e involucrar aspectos sanitarios y de preservación ambiental [20,26]. El selenio (Se) biológicamente es tanto esencial como tóxico [24,25].

En aguas naturales, se encuentra en cuatro estados de oxidación: Se (VI) como oxianión selenato (SeO₄²⁻), Se (IV) como anión selenito (HSeO₃⁻ y SeO₃²⁻), el Se (-II) como biselenuro (HSe⁻) y como una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos y el selenio elemental, Se (0), siendo este último un coloide. Las formas orgánicas de selenio son análogas para estos sulfuros e incluyen ácidos seleno aminos y sus derivados, metilselenuro, metilselénico, ésteres, metilselenonas, e iones metilselenio.

Muchas de las transformaciones del selenio, se dan por intervención microbiana y su metilación tiene significancia biológica y ambiental. 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 Fe y Mn. Los óxidos de Fe tienen gran afinidad para el selenito, se ha encontrado un incremento en la adsorción cuando ocurre un decrecimiento del pH, como es de esperarse para un oxianión. Estudios realizados en el reservorio Kesterson, California (USA) contaminado con selenio, se encontraron concentraciones en las aguas superficiales entre 200 y 300 µg.L⁻¹; mientras que las concentraciones encontradas en el Lago Macquarie, Australia estuvieron entre 0,1 y 12 mg Se.g⁻¹ en sedimento superficial. La concentración máxima de Se permitida en aguas de consumo por la EPA (Environmental Protector Agency) es 50 µg.L⁻¹ [12]. El selenio es un elemento que no ha sido estudiado anteriormente en el río Catatumbo.

En Venezuela y Colombia a los márgenes del río Catatumbo y sus afluentes se desarrolla una importante producción pesquera, agropecuaria, industrial y petrolera causando un incremento en la concentración de elementos contaminantes entre ellos el selenio que provoca alteraciones en la calidad de las aguas y sedimentos [13,21,23,31-33]. Lo antes mencionado podría estar produciendo cambios en las estructuras de las comunidades animales, vegetales y consumidores presentes las zonas, por lo que es necesario establecer

un programa de monitoreo ambiental. En tal sentido en esta investigación se plantearon los siguientes objetivos: 1) Evaluar las concentraciones de selenio total en agua y sedimento y 2) Realizar el fraccionamiento del selenio en sedimentos aplicando el procedimiento de la CBR (Community Bureau of Reference).

Materiales y Métodos

Selección y ubicación de los sitios de muestreo

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 16.243 Km² pertenecientes a Colombia, mientras que a Venezuela le corresponden 9.322 Km² hasta la desembocadura del río en el Lago de Maracaibo. El sistema del río Catatumbo se encuentra ubicado 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 (Figura 1). En el presente estudio, se seleccionaron 6 estaciones de muestreo (Figura 1), las cuales reflejan los problemas derivados por aportes de contaminantes de la cuenca alta proveniente de Colombia, la actividad agrícola y pecuaria en la misma y el aporte del río Catatumbo al Lago de Maracaibo. La recolección de muestras se realizó durante 4 eventos en las siguientes fechas: 30/01 al 01/02/2001 (sequía); 22/05/2001 al 24/05/2001 (lluvia); 19/06 al 21/06/2002 (lluvia) y del 20/08 al 22/08/2002 (sequía). En cada evento se captó un total de 12 muestras de agua y 6 de sedimento. Las muestras de agua fueron captadas por duplicado en botellas de polietileno, preservada con 0,5 mL de ácido nítrico y conservado en frío hasta llegar al laboratorio donde se refrigeraron. Las muestras de sedimento se recolectaron con una draga tipo Ekman de dimensiones 15,2 cm x 15,2 cm x 15,2 cm, con 2 Kg de capacidad. El sedimento colectado se trasladó en bolsas negras, las cuales fueron preservadas en frío hasta su traslado a los laboratorios, donde se refrigeraron, liofilizaron y tamizaron.

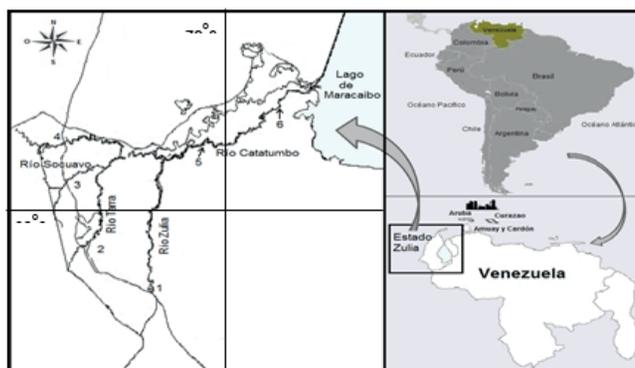


Figura 1. Ubicación de las estaciones de recolección de muestras: 1. (RZPV: Río Zulia, Puente Venezuela); 2. (RTPP: Río Tarra, Puente Perú); 3. (RSPP: Río Socuavo, Puente Paraguay); 4. (RCPE: Río Catatumbo, Puente Ecuador); 5. (RCSB: Río Catatumbo, Sector Borrachera) y 6. (RCST: Río Catatumbo, Sector Tasajeras) [23].

Procedimiento experimental

La digestión del sedimento fue realizada pesando 0,30 g de sedimento liofilizado, luego adicionándole 5 mL de ácido nítrico y 2 mL de agua desionizada en bombas de alta presión y posteriormente se digirieron durante 4 horas a 110 ± 3 °C. La digestión de las muestras de agua se realizó adicionando 5 mL y 3 mL de ácido nítrico concentrado en bombas de alta presión a una temperatura de 110 ± 3 °C durante 4 h y diluyendo a 10 mL con agua desionizada. Se utilizó el método de la CBR (Community Bureau of Reference) [9] para realizar el fraccionamiento de selenio en sedimentos del río Catatumbo, atendiendo los siguientes pasos:

Fracción 1, Carbonatos, metales intercambiables: Se pesó aproximadamente 3 gramos de sedimentos liofilizados y se adicionó 40 mL de ácido acético ($0,11 \text{ mol.L}^{-1}$) en un envase. 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 fue almacenado a 4 °C para su posterior análisis. El residuo fue lavado con 20 mL de agua desionizada, colocado en agitación por 15 minutos, centrifugado y la solución de lavado fue descartada.

Fracción 2, La fase reducible (óxidos de hierro y manganeso): Al residuo de la etapa 1, se le agregaron 40 mL de hidroxilcloruro de amonio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ajustado a $\text{pH} = 2$ 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 fue tapado y el contenido digerido a temperatura ambiente por una hora con agitación manual. Se continuó la digestión por calentamiento del tubo a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{pH} = 2$ con ácido nítrico concentrado). La muestra se agitó, centrifugó y el extracto fue 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 introdujeron en bombas parr y en la estufa por 4 horas a $130 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. La muestra resultante se diluyó a 25 mL con agua desionizada.

Resultados y discusión

Evaluación del método analítico

La precisión y exactitud del método analítico se verificó a través de materiales certificados de referencia (Tabla 1).

Tabla 1. Evaluación de la exactitud y precisión utilizando diferentes materiales certificados ($\mu\text{g.g}^{-1}$) por HG-AAS (Media de concentración \pm Desviación estándar, $n=5$).

Nombre/Matriz	Valor Certificado	Valor encontrado	Precisión ^b (%)	Recuperación ^c (%)
SL-1 ^d	2,90 ^a	2,74 \pm 0,04 ^a	1,45	94,50
GBW 08301 ^d	0,39 \pm 0,10	0,39 \pm 0,01 ^a	2,56	100,00
SRM 2704 ^d	1,12 \pm 0,05	0,98 \pm 0,02 ^a	2,04	87,50
TM-24.2 ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ^e	4,00 \pm 1,70	4,10 \pm 0,10 ^a	2,43	102,50

^a Valor no certificado; ^b precisión (%) = $(\text{DE}/\text{Media}) * 100$; ^c recuperación (%) = $(\text{Media valor encontrado}/\text{Media valor certificado}) * 100$; ^d material certificado de sedimento solo para el metal total; ^e Material certificado agua del Lago Ontario.

Para el sedimento, se utilizaron tres materiales certificados para lagos (SL-1) y ríos (GBW-08301 y SRM 2704), y para el agua el material fue el TM-24.2. En la Tabla 1, se presenta la evaluación de la

Para el análisis de selenio total en agua y sedimento, se utilizó la técnica de espectrometría de absorción atómica con generación por hidruros (HG-AAS). El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Varian 400 Plus. Las mediciones de pH, oxígeno disuelto (OD, mg L^{-1}), conductividad (S.m^{-1}) y temperatura ($^\circ\text{C}$) se realizaron con un equipo YSI modelo 33. La estimación del caudal de agua (aforo) se realizó por el método de sección [32].

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El ácido acético marca Aristar al 99%, peróxido de hidrógeno al 30%, acetato de amonio (Riedel-de-Haën) al 98%, cloruro de hidroxilamonio (Analar) al 99%. El ácido nítrico (HNO_3) marca Riedel-de-Haën al 65% se utilizó para las digestiones y para la preparación de las curvas de calibración, las cuales se construyeron a partir de patrones certificados de $1000 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$ de SeO_2 Merck, agua de alta pureza (Sistema Millipore Milli-Q) para las diluciones de los patrones y muestras.

Análisis estadístico

Las evaluaciones estadísticas se realizaron por métodos convencionales tales como: correlación lineal, t de student, análisis de varianza y con la ayuda de programas estadísticos comerciales, tales como Excel. Las diferencias se consideraron significativas a $p < 0,05$.

exactitud y precisión para el método utilizado. Los resultados indican una adecuada exactitud ($p < 0,05 \%$) y recuperación para selenio, dentro del rango analítico permitido (95 -105 %).

Parámetros fisicoquímicos en agua y sedimento del río Catatumbo

En Venezuela, se presenta un régimen de lluvia que se extiende desde abril hasta noviembre, el mismo exhibe una distribución bimodal, con máximos en mayo, septiembre a octubre y un mínimo a finales de julio [27]. En la Figura 2 se presentan algunos parámetros fisicoquímicos evaluados durante los años 2001-2002 en época seca y lluviosa en agua y sedimento del río Catatumbo. Los mayores valores tanto en época seca como lluviosa, de: Se (en agua, $\mu\text{g.L}^{-1}$; en sedimento, $\mu\text{g.g}^{-1}$), pH, oxígeno disuelto (OD, mg.L^{-1}), conductividad (S.m^{-1}) y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) se encontraron en la estación ubicada en el río Catatumbo sector Tasajeras (RCST). Esto podría deberse a que esta estación se encuentra ubicada en la desembocadura de la cuenca del río Catatumbo y por lo tanto recibe el aporte del resto de las estaciones evaluadas. Aunado al hecho de que en esta estación se encontraron los niveles más bajos de caudal ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) y sólidos disueltos totales (SDT, mg.L^{-1}), indicando que el caudal ejerce un papel importante en la acumulación de contaminantes en los sedimentos y la columna de agua, debido a que menor valor mayor concentración de los analitos y parámetros evaluados.

En la cuenca del río Catatumbo, el valor promedio de selenio en agua fue de $0,81 \pm 0,34 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,31-1,33 \mu\text{g.L}^{-1}$), mientras que en sedimento fue $0,32 \pm 0,13 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($0,14-0,59 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Figura 2). Al comparar las concentraciones encontradas de selenio en agua con las de sedimento se presentó una correlación significativa durante la época seca ($r = 0,89$; $p = 0,05$), lo cual sugiere liberación del analito a la columna de agua (Tabla 2). Este comportamiento ha sido reportado por diferentes autores debido a que los sedimentos actúan como una trampa, acumulando grandes cantidades de nutrientes y metales, los cuales pueden ser liberados a la columna de agua dependiendo de algunos parámetros fisicoquímicos, tales como: oxígeno disuelto, pH, temperatura, capacidad iónica, salinidad, entre otros [1,3,7,8,16,25,26,28].

Tabla 2. Coeficiente de correlación Pearson (r) de parámetros fisicoquímicos en agua y sedimento del río Catatumbo en diferentes épocas.

Época seca								Época lluviosa								
C ¹	pH	OD ²	Co ³	T ⁴	Se ⁵	Se ⁶	SDT ⁷	C ¹	pH	OD ²	Co ³	T ⁴	Se ⁵	Se ⁶	SDT ⁷	
C ¹	1							1								
pH	0,51	1						0,57	1							
OD ²	0,10	0,16	1					0,74	0,37	1						
Co ³	0,46	0,61	0,34	1				-0,17	0,49	0,01	1					
T ⁴	0,34	0,35	0,40	0,40	1			0,53	0,70	0,27	0,34	1				
Se ⁵	0,26	0,05	0,50	0,42	0,64	1		-0,07	0,48	-0,06	0,28	0,01	1			
Se ⁶	0,59	0,16	0,41	0,42	0,68	0,89	1	0,47	0,34	0,40	-0,23	0,41	0,20	1		
SDT ⁷	0,09	0,54	0,07	0,76	0,03	-0,14	-0,1	1	0,04	0,60	0,23	0,93	0,52	0,34	0,06	1

¹C=caudal ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$); ²OD=oxígeno disuelto (mg.L^{-1}); ³Co=conductividad (S.m^{-1}); ⁴T=temperatura ($^{\circ}\text{C}$); ⁵Se=selenio en agua ($\mu\text{g.L}^{-1}$); ⁶Se=selenio en sedimento ($\mu\text{g.g}^{-1}$); ⁷SDT=sólidos disueltos totales (mg.L^{-1}).

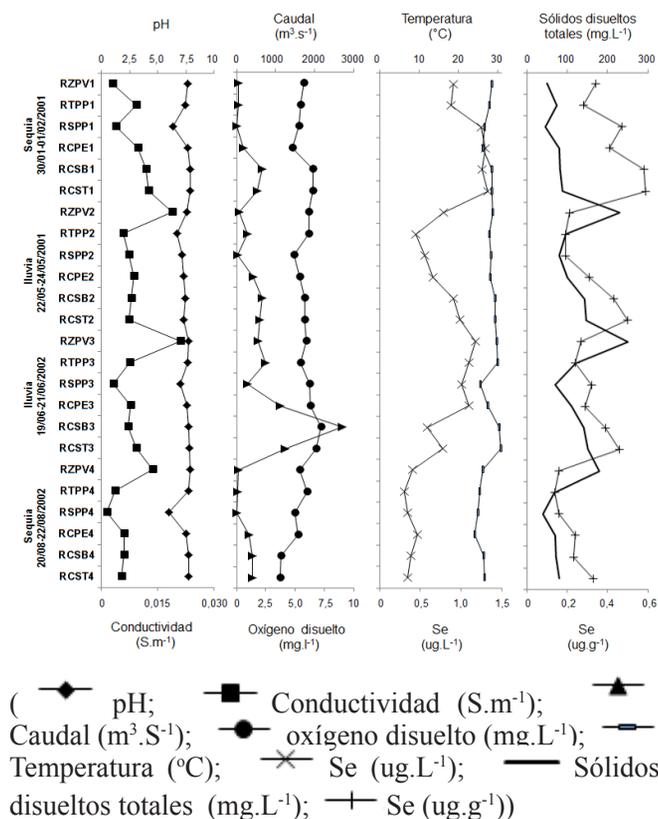


Figura 2. Variación entre épocas y sitios de muestreo de las concentraciones promedio de algunos parámetros fisicoquímicos en agua y sedimento del río Catatumbo durante los años 2001 y 2002

El caudal o volumen de agua sufrió un incremento significativo en la época lluviosa y una disminución durante la época seca. Se encontró el valor mínimo de caudal para la cuenca del río Catatumbo igual a $6,61 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ y se registró en la época de sequía como era de esperarse, en la estación RSPP. El valor máximo fue de $2701,46 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (estación RCSB) en la época de lluvia, mientras que el valor promedio se encontró igual a $646,3 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (Figura 2). Los valores máximos de caudal en este estudio se encontraron en la época lluviosa, en orden creciente: $\text{RSPP} < \text{RZPV} < \text{RTPP} < \text{RCPE} < \text{RCST} < \text{RCSB}$. Con relación al punto de muestreo RCST hubo una disminución del caudal atribuible a los desvíos del mismo río a través de algunos caños (Figura 2).

El selenio presentó correlación estadísticamente significativa ($r = 0,59$; $p = 0,05$) en el sedimento con el

caudal durante la época seca (Tabla 2). La correlación que presentó el sedimento Se con el caudal C se debe probablemente, a que a que este actúa como una trampa, acumulando grandes cantidades de elementos, los cuales pueden ser liberados al agua como se mencionó anteriormente [26]. Además, la alta turbiedad, que se presentó durante la época lluviosa (Abril-Junio), originó una alta concentración de partículas en suspensión como consecuencia del arrastre de los sedimentos durante el trayecto de los ríos hasta su desembocadura en el Lago de Maracaibo [32].

El pH promedio fue de 7,42, observándose un valor máximo 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 aumento en la concentración del ión hidronio $[H_3O^+]$ en la época de lluvia en el río Catatumbo podría ser causado por un incremento de los niveles naturales de los ácidos (HCl, HNO_3 y H_2SO_4) y por los cambios en el equilibrio del CO_2 que permite la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) asociados a la lluvia ácida [4]. Cano (2012) indicó que en la cuenca del Lago de Maracaibo, se ha encontrado niveles de pH ácidos en las lluvias $\sim 4,0$ en las zonas evaluadas.

Se encontró que existe correlación positiva ($p = 0,05$) del selenio en agua y sedimento con el pH (Tabla 2). El pH ácido 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 [26].

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, en la Figura 2 se puede observar que la mínima concentración fue de $3,74 \text{ mg.L}^{-1}$ y la máxima de $7,20 \text{ mg.L}^{-1}$ la presentó la estación río Catatumbo Sector Tasajeras (RCST). La menor concentración de oxígeno disuelto en la estación RCST se atribuye a las fincas ubicadas a lo largo del cauce del río, las cuales realizan actividades de ganadería, cría de porcinos y aves. Existe correlación estadísticamente significativa ($r = 0,50$, $p = 0,05$) del selenio en agua con el oxígeno disuelto durante la época seca (Tabla 2). Un aumento del contenido de oxígeno promueve la formación de hidróxidos de metales, carbonatos y otros metales precipitados [26].

Al evaluar los parámetros temperatura y conductividad en la Tabla 2, se puede observar que el valor mínimo - máximo para la temperatura fue de $24,17 - 30,98 \text{ }^\circ\text{C}$, con un valor promedio de $27,40 \pm 2,09 \text{ }^\circ\text{C}$ estos niveles son normales y característicos de ecosistemas tropicales [26,32]. La temperatura puede jugar un papel significativo para la formación de

compuestos de selenio por los microorganismos. Se ha determinado que reducciones de la temperatura de 20 a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ y de 20 a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ han resultado en el decrecimiento de 25 a 90% en la producción de dimetil selenuro [6]. Existe correlación significativa ($r > 0,64$, $p = 0,05$) del selenio en agua y sedimento con la temperatura en la época seca (Tabla 2). Adicionalmente, en el presente estudio se encontró una correlación estadísticamente significativa ($r > 0,89$, $p = 0,05$) entre las concentraciones totales de selenio en sedimento superficial del fondo del río y agua (Tabla 2), indicando esto que hay un mayor aporte de este elemento.

Comparación de los niveles de selenio en agua y sedimento con otros ríos.

Las aguas del río Catatumbo están por debajo de los criterios de calidad desarrollado por Estados Unidos, Canadá, Australia y Sudáfrica (Tabla 3) [2,5,11,14] para el contenido de selenio. Los valores de selenio encontrados para diferentes ríos [1,3,8,10,16,19,22,30] son inferiores al valor promedio del río Catatumbo y para algunos criterios de calidad (Tabla 3), con excepción de los ríos Guanajuato (México) y Colorado (EEUU).

Los sedimentos del río Catatumbo presentaron una concentración de selenio por debajo del valor considerado como criterio de calidad para la protección de la vida acuática y silvestre de $2 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ [14] pero 4 veces superior al encontrado en la corteza terrestre [29]. El río Pirro (Costa Rica) presentó valores de selenio en sedimento hasta 66 veces superior al valor medio del río Catatumbo [17]. El selenio almacenado en suelos y sedimentos cumple un importante rol para proveer la concentración a peces, granos, vegetales, forrajes y al agua de consumo humano, entre otros. Es por ello que los suelos y sedimentos representan la fuente primaria de selenio para la alimentación humana [14,16].

Tabla 3. Comparación de las concentraciones de selenio en agua ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de ríos de Venezuela y el mundo.

Río	Media	mínimo-máximo	País	Autor
Amazonas	0,21		Brazil	
Thames		0,13-0,41	Inglaterra	
Rhine	0,14		Alemania	
Asahi	0,02		Japon	[22]
Mississippi	0,11		EEUU	
Michigan		0,8-10,0	EEUU	
Colorado	30		EEUU	
Guanajuato	200		Mexico	
Changjiang	0,28	0,17-0,44	China	[30]
Rhône	0,18	0,11-0,33	Francia	[10]
Salomon		<1,0-25,0	EEUU	[16]

Sacramento	0,07		EEUU	[8]
San Joaquín	0,13			
Africa	0,08	0,04-0,17	Burkina Faso	[19]
Catatumbo	0,81	0,31-1,33	Venezuela	Este estudio
Criterio de protección para la vida acuática y silvestre	2		EEUU	[14]
	1		Canadá	[5]
	5		Australia	[2]
	5		Sudáfrica	[11]

Fraccionamiento del selenio en sedimentos del río Catatumbo

En la figura 3 se muestra el fraccionamiento del selenio en 24 muestras de sedimentos del río Catatumbo. Las concentraciones oscilaron entre $0,031 \mu\text{g.g}^{-1}$ (15 %) y $0,210 \mu\text{g.g}^{-1}$ (50 %) para la fracción asociada a los materiales residuales, entre $0,073 \mu\text{g.g}^{-1}$ (20 %) y $0,083 \mu\text{g.g}^{-1}$ (39 %) para la fracción oxidable, entre $0,064 \mu\text{g.g}^{-1}$ (16 %) y $0,105 \mu\text{g.g}^{-1}$ (31 %) fracción reducible y $0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$ (2 %) y $0,065 \mu\text{g.g}^{-1}$ (25 %) fracción intercambiable o biodisponible. La fase residual y oxidable fueron las más importantes para el selenio (35-89 %) y probablemente está relacionada con especies asociados a los silicatos, la materia orgánica y sulfuro.

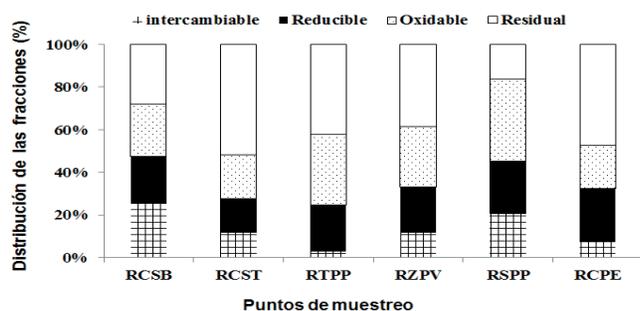


Figura 3. Patrón de fraccionamiento de selenio en el sedimento del río Catatumbo, Venezuela (n=24, número de muestras).

Estas fracciones se consideran no biodisponibles y supone un origen litogénico [15,18], pero debido a procesos físicos, químicos y biológicos en los sedimentos pudieran dejar de ser inmóviles. La asociación del selenio a la fase residual en los sedimentos del río Catatumbo probablemente sea favorecido por las altas concentraciones de silicio entre $300.000-400.000 \mu\text{g.g}^{-1}$ [25]. Por otro lado la fracción intercambiable (2-25 %) indica que existe una alta movilidad y biodisponibilidad del selenio representando un riesgo potencial para este importante ecosistema acuático. Estudios realizados por Colina (2001) en sedimentos del Lago de Maracaibo, determinaron que el selenio está distribuido mayoritariamente en la fase oxidable.

Consideraciones finales

1. La estación más cercana al Lago de Maracaibo presentó los mayores valores de oxígeno disuelto, conductividad, temperatura, selenio en agua y sedimento.
2. El río Catatumbo no presentó problemas de contaminación en el agua y sedimento, al no superarse los límites permitidos para la protección de la vida acuática.
3. La distribución de selenio en sedimentos del río Catatumbo mostró que la mayor proporción está asociado a los minerales refractarios (15 - 50 %), pero existe un selenio disponible o intercambiable (2-25 %) que presenta alta movilidad y biodisponibilidad, representando un riesgo para la biota marina de este importante ecosistema acuático en caso de que se presentara como selenito o selenato.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) por el financiamiento de esta investigación y al Instituto para la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM).

Referencias

- [1] ABDULLAH, M; SHIYU, Z; 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.
- [2] ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council). (1987). Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. 1: The Guidelines. Australian Water Association, Artarmon, NSW. Pp. 161.
- [3] BEISNER, K; NAFTAZ, 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.
- [4] CANO, Y (2012). Estudio sobre los niveles de Ozono, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y la composición de los iones solubles en

- la atmósfera de Maracaibo. Tesis Doctoral. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 101-110 pp.
- [5] CCME (2007). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. Pp. 6.
- [6] CHAU, Y.K; WONG, P.T.S; SILVERBERG, B.A; LUXON, P.L; BENGERT, G.A (1976). Methylation of selenium in the aquatic environment. *Science* 192: 1130-1131.
- [7] COLINA, M (2001). Determination of nutrients and heavy metal species in samples from Lake Maracaibo. PhD Tesis. Sheffield Hallam University, Sheffield, Inglaterra. 195 pp.
- [8] CUTTER, G; CUTTER, L (2004). Selenium biogeochemistry in the San Francisco Bay estuary: changes in water column behavior. : **Estuar. Coast. Shelf Sci.** 61: 463-476.
- [9] DAVIDSON, C; DUNCAN, A; LITTLEJOHN, D; URE, A; 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.
- [10] DAO, G; JEAN-MARIE, M (1991). Selenium distribution in the Rhône delta and the Gulf of Lions **Mar. Chem.** 36: 303-316.
- [11] Department of Water Affairs and Forestry (1996). South African Water Quality Guidelines. Vol. 7: Aquatic Ecosystems. Government Printer, Pretoria. Pp. 117.
- [12] EPA (Environmental Protection Agency). National Primary Drinking Water Regulations, List of Contaminants and their (MCLs). [En línea] Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/> [Consulta: 2015, 14 de Junio].
- [13] LEDO, H; RIVAS, Z; GUTIERREZ, J; GUTIERREZ, E; OJEDA, J; AVILA, H (2004). Baseline of Ca, Mg, Fe, Mn and Al concentrations in Catatumbo river superficial sediments. **Water air soil Pollut.** 155: 117-135.
- [14] LEMLY, A.D (2002). Procedure for Setting Environmentally Safe Total Maximum Daily Loads (TMDLs) for Selenium. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 52: 123-127.
- [15] MARTÍNEZ, G; RODRÍGUEZ, L; SENIOR, W (2002). Especiación de Cd, Zn, Cr y Pb en núcleos de sedimentos de la bahía de bergantín, Estado Anzoátegui, Venezuela. **Interciencia** 27 (4): 173-179.
- [16] MAY, T; FAIRCHILD, J; PETTY, J; WALTHER, M; LUCERO, J; DELVAUX, M; MANRING, J; 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.
- [17] NÚÑEZ, J; CORRALES, J; CAMPOS, J; SILVA, V; ALPIZAR, H (2012). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. **Tecnol. Marcha** 26: 27-36.
- [18] OKORO, H.K; FATOKI, O.S; ADEKOLA, F.A; XIMBA, B.J; 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.
- [19] 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.
- [20] RIZZO, A; DAGA, R; ARCAGNI, M; CATÁN, S.P; BUBACH, D; SÁNCHEZ, R; GUEVARA, S.R; ARRIBÉRE, M.A (2010). Concentraciones de metales pesados en distintos compartimentos de lagos andinos de Patagonia Norte. **Ecol. Austral** 20: 155-171.
- [21] ROMERO-GONZALEZ, M.E; ZAMBRANO, E; MESA, J; LEDO, H (2001). Fractional phosphate composition in sediments from a tropical river (Catatumbo River, Venezuela). **Hydrobiologia** 450: 47-55.
- [22] ROBBERECHT, H; VAN GRIEKEN, R (1982). Selenium in environmental waters: determination, speciation and concentration levels. **Talanta** 29: 823-844.
- [23] SÁNCHEZ, JM; ETTIENE, G; RIVAS, Z (2005). Determinación de glifosato en muestras de agua en la Cuenca del Río Catatumbo. **Ciencia** 113: 211-217.
- [24] SUN, H; RATTHINASABAPATHI, B; WU, B; LUO, J; PU, L; MA, L (2014). Review: Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans. **Environ. Int.** 69: 148-158

- [25] TORRES, J (2004). Especiación química de As, Se, Pb y V en muestras de agua y sedimento del río Catatumbo. Tesis de Maestría. Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 69-76 pp.
- [26] 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, 114-118 pp.
- [27] VELÁSQUEZ, R (2003). Algunos mecanismos físicos de la distribución anual de las precipitaciones en Venezuela. **Rev. Aula y Ambiente** 34-45.
- [28] VRHOVNIK, P; ARREBOLA, J.P; SERAFIMOVSKI, T; DOLENEC, T; ŠMUC, N.R; DOLENEC, 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: 92-100.
- [29] WEDEPOHL, K (1995). The composition of the continental crust. **Geochim. Cosmochim. Acta** 59: 1217-1232.
- [30] YAO, Q; ZHANG, J; WU, Y; XIONG, H (2007). Hydrochemical processes controlling arsenic and selenium in the Changjiang River (Yangtze River) system. **Sci. Total Environ.** 377: 93-104.
- [31] ZULAY, R; MÁRQUEZ, R; TRONCONE, F; SÁNCHEZ, J; COLINA, M; HERNÁNDEZ, P (2005). Contribución de principales ríos tributarios a la contaminación y eutrofización del Lago de Maracaibo. **Ciencia** 13: 68-77.
- [32] ZULAY, R; SÁNCHEZ, J; TRONCONE, F; MÁRQUEZ, R; COLINA, M; LEDO, H (2006). Evaluación físico química y bacteriológica del agua del río Catatumbo y sus afluentes, estado Zulia-Venezuela. **Ciencia** 14: 252-262.
- [33] ZULAY, R; SÁNCHEZ, J; TRONCOTE, F; MÁRQUEZ, R; LEDO, H; COLINA, M; GUTIÉRREZ, E (2009). Nitrógeno y fósforo totales de los ríos tributarios al sistema Lago de Maracaibo, Venezuela. **Interciencia** 34: 308-314.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

Multiciencias

Vol 15, N° 2

Edición por el Fondo Editorial Serbiluz.

Publicada en junio de 2015.

Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela

www.luz.edu.ve

www.serbi.luz.edu.ve

produccioncientifica.luz.edu.ve