

## Hierro y cobre en *Plagioscion squamosissimus* (Piscis: Sciaenidae) del río Orinoco, Venezuela

A. R. González S.<sup>1</sup>, A. Márquez<sup>1</sup> & K. S. Chung<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Limnológico, Universidad de Oriente, Caicara del Orinoco, Estado Bolívar, Venezuela.

<sup>2</sup> Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná 6101, Estado Sucre, Venezuela. Telefax (58) 93-516790;

Recibido 29-VI-2000. Corregido 3-VII-2000. Aceptado 6-VIII-2000.

**Abstract:** Bauxite exploitation of the Orinoco River in recent years is an important source of heavy metals discharge in the ecosystem, changing the natural biochemical flow of these elements and their concentrations in water, sediment and organisms. Iron and copper concentrations were measured in the fish *Plagioscion squamosissimus* in the Orinoco river, by sampling the fish population for three months (September-November 1998) in the main channel of the middle Orinoco (07° 38' 21.2'' N; 66° 19' 10.9'' W) and in Castillero lagoon (7° 39' 09'' N; 66° 09' 00'' W) with 2 and 4 cm mesh sizes. The internal organs of 30 fishes per month and site were stove-dried at 80° C, pulverized and dried in disecator for 30 min to use as indicators with the acid digestion method for predicting the effect of heavy metals. We found relatively high values of iron and copper concentrations in fishes of the lagoon, and high seasonal variations in the iron concentration.

**Key words:** Ecophysiology of fishes, heavy metal pollution, Orinoco River.

La presencia de metales pesados en concentraciones relativamente bajas es una condición normal en ambientes naturales como el Río Orinoco, sin embargo debido a descargas de efluentes residuales urbanos, industriales y en menor grado agrícolas, ha habido una tendencia al aumento de los niveles de concentración de estos metales en ciertas regiones del río, como las áreas cercanas a Ciudad Bolívar y Ciudad Guayana en el Estado Bolívar (Sánchez 1990). Estas descargas generalmente llevan gran cantidad de metales pesados y de otros elementos no biodegradable. En el Orinoco las concentraciones de metales pesados a niveles considerados como naturales, generalmente se

encuentran aguas arriba de Ciudad Bolívar (Sánchez 1990) incluyendo el Medio Orinoco, el cual a pesar de estar recibiendo durante los últimos años desechos mineros productos de la explotación de la bauxita, los resultados de este trabajo demostraron que sus concentraciones de cobre y de hierro por ejemplo, aún se mantienen en los niveles naturales de concentración señaladas por Sanchez (1990) para el propio Orinoco y Rodríguez y Betancourt (1999) para la misma laguna utilizada en el estudio, no existiendo señales de contaminación que alteren la concentración de estos metales en peces como *Plagioscion squamosissimus*. Esta especie está considerada como buena indicadora de

ales pesados tal como se demostró para el mercurio en el reservorio hidroeléctrico Tucurui y en el río Moju de la Amazona, del estado de Para, Brasil (Porvari 1997). El presente trabajo consistió en la determinación de la concentración de hierro y cobre en *P. squamosissimus* de la región del Orinoco Medio incluyendo el canal principal del Orinoco y una de sus laguna de inundación así como las variaciones estacionales de esa concentración, como contribución en la predicción de los efectos de los metales pesados sobre la biota del Orinoco Medio, principalmente en los peces. El hierro junto con el cobre están incluidos entre los metales conocidos como esenciales para los organismos pero principalmente en el caso del cobre, este puede resultar tóxico bajo ciertos niveles de concentración (Chung 1978, 1980). El hierro a pesar de ser menos contaminante a altas concentraciones, incluye un proceso de sorción que afecta la biodisponibilidad de otros metales que sí son contaminantes (Amyot *et al.* 1994).

La contaminación por metales pesados de las operaciones mineras es ampliamente reconocida como un importante problema ambiental en muchos países occidentales, incrementándose a nivel mundial estudios para determinar el grado de contaminación a que han sido sometidos ambientes naturales como ríos y lagunas de inundación (Clements *et al.* 1997, Gamboa *et al.* 1986).

## MATERIALES Y METODOS

Se realizaron muestreos por tres meses de *P. squamosissimus* entre septiembre y noviembre de 1998 en el canal principal del Orinoco Medio (07° 38' 21.2" N y 66° 19' 10.9" W) y en la laguna de Castillero (7° 39' 09" N y 66° 09' 00" W) utilizando chinchorros de enmalle trama 2 y 4 cm. Para la determinación de los metales pesados se utilizaron las vísceras de 30 ejemplares capturados por mes y sitios de muestreos. Estas vísceras fueron completamente secadas en una estufa a 80° C, pulverizadas y colocadas en un

deseCADador por 30 minutos. Los análisis de los tejidos se realizaron por duplicado, tomando aproximadamente 1 g para cada análisis y obteniendo un promedio en la concentración por ejemplar. El método utilizado para la determinación de la concentración de Cu y Fe fue el de la digestión ácida (Anónimo 1994). Las submuestras fueron digeridas primeramente con 5ml de HNO<sub>3</sub> sobre una plancha de calentamiento, aumentando lentamente la temperatura de reflujo y repitiendo nuevamente la operación en caso de digestión incompleta. El proceso de digestión se intensificó posteriormente añadiendo 5 ml de una mezcla de HNO<sub>3</sub>, HCL y CHClO<sub>4</sub>, en la proporción 3: 1: 1. Las submuestras fueron filtradas y diluidas con agua destilada hasta un volumen de 25 ml, procediéndose luego a la lectura de las absorbancias en un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER 3100. Para la determinación de las concentraciones de hierro y cobre en el sedimento (µg/g) y en el agua (µg/l) del río y la laguna se procedió de manera igual, sólo que para la digestión del agua se utilizó HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La comparación de los resultados de las concentraciones de hierro y cobre en *P. squamosissimus* entre áreas y meses de muestreo se hizo mediante pruebas de análisis de varianza (ANOVA), mientras que las comparaciones de las concentraciones en el agua y el sedimento del río y la laguna se hicieron utilizando pruebas t-estudiante, aplicando en ambos el programa SGPLUS.

## RESULTADOS

Las concentraciones de hierro en *Plagiogscion squamosissimus* del río, estuvieron comprendidas entre 88.9 µg/g y 467.3 µg/g tejido seco, mientras que en los peces de la laguna estas concentraciones variaron entre 413.9 µg/g y 507.9 µg/g (Cuadro 1). El rango de las concentraciones de cobre en *P. squamosissimus* del río, estuvo entre 1.6 µg/g y 2.0 µg/g mientras que en los peces de la laguna las concentraciones variaron entre 3.3 µg/g y 6.3 µg/g (Cuadro 1). Se observaron

## CUADRO 1

Concentración promedio de cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) y hierro ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Plagioscion squamosissimus* por área geográfica y meses de muestreo (n: número de muestras).

TABLE 1

Mean concentration of copper ( $\mu\text{g/g}$ ) and iron ( $\mu\text{g/g}$ ) in *Plagioscion squamosissimus* by geographical areas and months of sample (n: sample size).

Meses	Cobre		Hierro	
	Río n	Laguna n	Río n	Laguna n
Septiembre	1.7 $\pm$ 0.04	6.1 $\pm$ 0.21	467.3 $\pm$ 9.4	507.9 $\pm$ 97.5
Octubre	1.6 $\pm$ 0.05	6.3 $\pm$ 0.08	214.8 $\pm$ 28.1	487.9 $\pm$ 21.3
Noviembre	2.0 $\pm$ 0.11	3.3 $\pm$ 0.39	88.9 $\pm$ 4.6	413.9 $\pm$ 66.0

diferencias muy significativas en la concentración de Fe ( $\mu\text{g/g}$ ) entre *P. squamosissimus* de la laguna y la del río (Cuadro 2), con los mayores valores correspondiendo a los peces de la laguna, así como también diferencias mensuales significativas (Cuadro 2) con la formación de dos grupos homogéneos, uno correspondiente al mes de noviembre con los menores valores en la concentración y otro al mes de septiembre con los mayores valores. Valores intermedios en la concentración de hierro se observaron durante el mes de octubre (Cuadro 3). La variación mensual en la concentración de Fe se observó principalmente en los peces del río, ya que en los peces de la laguna la variación no fue tan marcada.

Las concentraciones de cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) en *P. squamosissimus* también presentaron diferencias muy significativas entre las del río y las de la laguna (Cuadro 4), con los mayores val-

ores correspondiendo a los peces de la laguna. No se observaron variaciones mensuales significativas en la concentración de cobre (Cuadro 4).

En el cuadro 5, se encuentran representados los promedios de las concentraciones de hierro y cobre en el agua ( $\mu\text{g/l}$ ) y en el sedimento ( $\mu\text{g/g}$ ) del Orinoco y en la laguna de inundación durante el mes de sequía (Noviembre), observándose principalmente en el sedimento, una concentración sumamente alta de hierro (entre 1 488.2  $\mu\text{g/g}$  y 2 137.9  $\mu\text{g/g}$ ) y en menor grado, de cobre (entre 9.1  $\mu\text{g/g}$  y 29.7  $\mu\text{g/g}$ ). En el agua las concentraciones fueron mucho más bajas que en el sedimento. Se observaron diferencias significativas en las concentraciones de hierro en el agua del río y de la laguna ( $p < 0.05$ ), con una mayor concentración en el agua de la laguna. No hubo diferencias significativas en

## CUADRO 2

ANOVA para la concentración de hierro ( $\mu\text{g/g}$ ) en *Plagioscion squamosissimus* por área geográfica y meses de muestreo ( $p < 0.01^{**}$ ;  $p < 0.05^*$ ).

TABLE 2

ANOVA for the concentration of iron ( $\mu\text{g/g}$ ) in *Plagioscion squamosissimus* by geographical areas and months of sample ( $p < 0.01^{**}$ ;  $p < 0.05^*$ ).

Fuentes	g.l.	SC	MC	F
Áreas	1	141 359.24	141 359.24	14.839**
Meses	2	106 934	53 467.02	5.613*
Residuo	8	76 210.305	4 573.4917	
Total	11	324 503.58		

CUADRO 3

Comparación (Duncan) de los promedios mensuales de la concentración de hierro ( $\mu\text{g/g}$ ) ( $F=5.613^*$ ;  $p<0.05$ ) en *Plagioscion squamosissimus* del Río Orinoco y la laguna Castellero.

TABLE 3

Comparation (Duncan) of mean monthly concentration of iron ( $\mu\text{g/g}$ ) ( $F=5.613^*$ ;  $p<0.05$ ) in *Plagioscion squamosissimus* of the Orinoco River and Castellero Lagoon.

Mes	Promedios	Grupos
Noviembre	251.762.5	
Octubre	351.455.0	
Septiembre	487.620.3	

las concentraciones de hierro ( $\mu\text{g/g}$ ) entre el sedimento del río y el de la laguna.

En cuanto al cobre no se observaron diferencias significativas en la concentración de este elemento entre el agua del río y la de la laguna ( $p > 0.05$ ), pero sí en el sedimento, con una mayor concentración en el sedimento de la laguna ( $p < 0.05$ ).

## DISCUSION

El hierro y el cobre se encuentran entre los metales esenciales para los seres vivos debido a la intervención en una gran variedad de funciones fisiológicas y bioquímicas (Andrade *et al.* 1997), sin embargo al igual que todos los elementos naturales conocidos hasta ahora, estos elementos esenciales pueden hacerse

tóxicos cuando se encuentran en altas concentraciones (Gambóa *et al.* 1986), principalmente el cobre (Chung 1978, 1980, Woodward *et al.* 1994, Amyot *et al.* 1994).

En las aguas del Orinoco Medio Sánchez (1990), encontró concentraciones de hierro y cobre en niveles considerados como naturales (alrededor de  $3 \mu\text{g/l}$  para el hierro y de  $5 \mu\text{g/l}$  para el cobre), muy inferiores a las que reportó para otras regiones cercanas a la desembocadura, donde señaló haber signos de contaminación debido principalmente, al crónico vertimiento de efluentes residuales urbanos e industriales. Igualmente Rodríguez y Betancourt (1999) caracterizaron por primera vez las condiciones físico-químicas de las aguas de la laguna Castellero, encontrando valores en la concentración de hierro de entre  $0.62 \mu\text{g/l}$  y  $13.61 \mu\text{g/l}$  y en la concentración de cobre de entre  $0.01 \mu\text{g/l}$  y  $0.051 \mu\text{g/l}$ , no encontrando señales de contaminación por metales pesados. En este trabajo las concentraciones de hierro y de cobre en las aguas del Orinoco Medio tanto en el canal principal del río ( $0.786 \mu\text{g/l}$  para el hierro y  $0.016 \mu\text{g/l}$  para el cobre) como en la laguna ( $1.897 \mu\text{g/l}$  para el hierro y  $0.012 \mu\text{g/l}$  para el cobre), se mantuvieron entre los niveles y aún por debajo, de las concentraciones señalados por Sánchez (1990) y Rodríguez y Betancourt (1999), no existiendo por lo tanto ningún indicio de contaminación que altere la concentración de estos metales en peces como *P. squamosissimus*. Las concentraciones de cobre encontradas en esta especie son muy

CUADRO 4

ANOVA para la concentración de cobre ( $\mu \text{g/g}$ ) en *Plagioscion squamosissimus* por áreas geográficas y meses de muestreo

TABLE 4

ANOVA for copper concentration ( $\mu \text{g/g}$ ) in *Plagioscion squamosissimus* by geographical areas and months of sample

Fuentes	g.l.	SC	MC	F
Areas	1	36.592669	36.592669	38.028**
Meses	2	4.079629	2.039815	2.120 Ns
Residuo	8	7.697750	0.9622469	
Total	11	48.370273		

( $p<0.01^{**}$ ; Ns: no significativa).

( $p<0.01^{**}$ ; Ns: not significant)

## CUADRO 5

Concentración promedio de hierro y cobre en el agua ( $\mu$  g/l) y en el sedimento ( $\mu$  g/g) del río y la laguna durante la época de sequía (Números de muestreos = 30).

TABLE 5

Mean concentration of iron and copper in the water ( $\mu$ g/l) and the bottom soil ( $\mu$ g/g) of the river and lagoon during the dry season (Sample size = 30).

Metales	Río	Sedimento	Laguna	Sedimento
	Agua		Agua	
Hierro	0.786 $\pm$ 0.061	2137.9 $\pm$ 166	1.897 $\pm$ 0.037	1488.2 $\pm$ 3.39
Cobre	0.016 $\pm$ 0.003	9.1 $\pm$ 0.5	0.012 $\pm$ 0.001	29.7 $\pm$ 1.2

inferiores a las reportadas por Amyot *et al.* (1994) para algunos organismos del río St. Lawrence (Canadá), el cual sí está contaminado por desechos mineros. En condiciones naturales las concentraciones de hierro y de cobre son de por sí muy altas debido a su origen terrígeno, manifestándose esas concentraciones en peces como *P. squamosissimus*. Estos asimilan esos metales a través de las vías respiratorias y alimenticias, dependiendo su acumulación de la capacidad de los tejidos para retenerlos, transformarlos metabólicamente y desintoxicarse. Algunos organismos netamente marinos como *Pennaeus brasiliensis* y *Americomphis magna*, de la parte oriental del mar Venezolano donde desemboca el Orinoco, presentan concentraciones de hierro aproximadas a las encontradas en *P. squamosissimus*, relacionadas con la influencia de las descargas de las aguas del Orinoco ricas en hierro (Andrade *et al.* 1997).

Las concentraciones de hierro y cobre en los peces de la laguna fueron significativamente superiores a la de los peces del río, relacionadas con la mayor concentración de esos metales en dicha laguna. Estas superiores concentraciones en la laguna se debe a la mayor tranquilidad de sus aguas en comparación con las relativamente fuertes corrientes del río, ocurriendo así una mayor deposición de metales en el fondo de la laguna y una menor disolución en el agua. En el alto Mississippi y sus tributarios, los sedimentos de algunos cuerpos de aguas tranquilas como lagunas, son ricos en metales, constituyendo importantes fuentes de contaminación para

peces como *Lepomis macrochirus* (Cope 1994). En los peces el tamaño está considerado entre los factores que influyen en el consumo y en la regulación de los metales (Lemus *et al.* 1997) sin embargo este no pudo haber influido en las diferencias de las concentraciones de hierro y cobre entre los peces del río y de la laguna, ya que la diferencia entre los promedios del peso de los peces de ambas regiones no fue significativa.

Las variaciones mensuales en la concentración de hierro principalmente en los peces del río, posiblemente se deba a cambios considerables en el nivel del agua, con una mayor concentración durante la época de aguas altas debido a una mayor disponibilidad de hierro en el ambiente, como consecuencia del efecto del lavado de los suelos ricos en hierro de la región por las aguas durante las inundaciones. Aunque en este trabajo sólo se midieron las concentraciones de hierro en el agua y el sedimento del río y la laguna durante la época de sequía, Sánchez (1990) reportó valores en la concentración de hierro para la época de aguas altas (3  $\mu$ g/l - 7  $\mu$ g/l), superiores a las señaladas en este trabajo durante la época de sequía (0.786  $\mu$ g/l).

La concentración de cobre en *P. squamosissimus*, no presentó variaciones mensuales significativas debido a la no muy bien marcada variación estacional en la disponibilidad de cobre en el Orinoco Medio, aunque Sánchez (1990) reportó valores en la concentración de cobre (5  $\mu$ g/l) durante los meses de aguas altas superiores a los señalados en este trabajo para la época de aguas bajas (0.016

µg/l). En la laguna Rodríguez y Betancourt (1999) no encontraron variaciones estacionales en la concentración de cobre, pero sí en la concentración de hierro.

Las concentraciones de hierro y de cobre en el río y en la laguna, fueron significativamente mayores en el sedimento que en el agua, coincidiendo con lo señalado por Woodward *et al.* (1994) para el río Clark Fork de Montana y Sánchez (1990) para el mismo Orinoco. En particular los sedimentos de agua dulce actúan como un importante reservorio de metales con concentraciones que alcanzan niveles de 1 000 a 5 000 veces mayores que las concentraciones del agua, siendo estas altas concentraciones ecotoxicológicamente importantes en algunos peces de agua dulce (Amyot *et al.* 1994) a través del consumo en forma disuelta por medio de las branquias o por asimilación a través de la cadena alimenticia (Woodward *et al.* 1994). La estrecha relación de *P. squamosissimus* con el sedimento a través de la cadena alimenticia, posiblemente influye en sus altas concentraciones de hierro y en menor grado de cobre, ya que como se trata de una especie bentónica y fuertemente depredadora, sus principales alimentos son organismos de fondo como camarones (*Macrobrachium* sp.) y peces como la guavina *Hoplias malabaricus* (Nico y Taphorn 1984). Estos organismos ocupan niveles tróficos inferiores en la cadena alimenticia, por lo que probablemente sus concentraciones de metales pesados en ambientes de altas concentraciones sean más altos, como sucede para la cadena alimenticia marina (Andrade *et al.* 1997).

Las concentraciones de hierro y cobre en las aguas y sedimentos del Orinoco Medio aún se encuentran en los niveles considerados por Sánchez (1990) como naturales, no existiendo indicios de contaminación para algunas especies de peces como *P. squamosissimus*, cuyas concentraciones en hierro y cobre se encuentran muy por debajo de las indicadas para otros organismos de agua dulce que viven en ambientes contaminados de otras regiones mineras del mundo; sin

embargo existe la necesidad de implementar programas que incluyan este tipo de biomonitorio y que contribuyan con la eliminación de un alto porcentaje de las descargas tóxicas de las industrias más contaminantes de la región, para los cuales estos resultados podrían servir como puntos de referencias en la predicción de efectos de algunos contaminantes como el cobre.

### AGRADECIMIENTOS

A Juan Infante y Carlos Cardozo del Instituto Limnológico, por su colaboración en los muestreos de los peces. Al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el financiamiento parcial del trabajo (CI: 5-1803-0791/98-99).

### RESUMEN

La explotación de la bauxita en la región del Orinoco Medio durante los últimos años, posiblemente se esté convirtiendo en una importante fuente de descarga de metales pesados en los ecosistemas del Río Orinoco, agua dulce de dicha región, alterando el flujo bioquímico natural de esos elementos y concentrándose en el agua, sedimento y organismos vivos. En el presente trabajo se determinaron las concentraciones de hierro y cobre en *Plagioscion squamosissimus* en el Orinoco Medio, como indicadores para predecir el efecto de los metales pesados en estos organismos. El método utilizado fue el de la digestión ácida. Nosotros encontramos altos valores en las concentraciones de hierro y cobre en peces de la laguna, y altas variaciones estacionales en la concentración de hierro.

### REFERENCIAS

- Amyot, M., B. Pinell-Alloul & P.G.C. Cambell 1994. Abiotic and seasonal factors influencing trace metal level (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) in the freshwater Amphipod *Gammarus fasciatus* in two fluvial lakes of the St. Lawrence River. Can. J. Fish. Aquatic. Sci. 5: 2003-2016.
- Andrade, J., C. Martins, L. Charzeddine & G. Martínez. 1997. Metales pesados en el poliqueto tubícula *Americomphis magna* (Andrew, 1891) (Annelida: Polichaeta). Saber. Consejo de Investigación, Univ. Oriente 9(1): 12-16.
- Anónimo. 1994. Analytical methods for atomic absorption spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, copy right. 299 pp.
- Chung, K.S. 1978. Efectos letales de cadmio, cobre y

- zinc en *Negrita fulgurans*. Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela 17(1-2): 31-33.
- Chung, K.S. 1980. Effects of selected heavy metals on the survival of tropical grass shrimp (*Palaemon nothropi*). Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela 19: 53-57.
- Clements, W.H & D.E. Rees. 1997. Effects of heavy metals on prey abundance, feeding habits and metal uptake of brown trout in the Arkansas River Colorado. Trans. Amer. Fish. Soc. 126: 774-785.
- Cope, W.G. 1994. Cadmium, metal-binding proteins and growth in bluegill (*Lepomis macrochirus* exposed to contaminated sediments from the upper Mississippi River basin. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 51: 2678-2687.
- Gamboa, B.R., J. Bonilla & G. Cedeño. 1986. Concentración de algunos metales pesados en sedimentos superficiales de la Bahía de Pozuelos y áreas adyacentes, Edo. Anzoátegui, Venezuela. Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela 25: 233-240.
- Lemus, M.J., K.S. Chung & A. Chopite. 1997. Efecto de la temperatura sobre la acumulación y depuración del cobre en tejidos de juveniles de *Petenia kraussii* (Steinhdachner, 1978) (Pisces: Cichlidae). Saber. Consejo de Investigación, Univ. Oriente 4: 24-31.
- Nico, L.G & D.C. Taphorn. 1984. Biología de la curvina *Plagioscion squamosissimus* en el módulo Fernando Corrales, Apure. UNELLEZ. 2: 31-39.
- Porvari, P. 1997. Mercury levels of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and River Moju in Amazonia, in the State of Para, Brazil. Sci. Total. Environ. 175: 109-117.
- Rodríguez, J.C. & J.A. Betancourt. 1999. Caracterización físico-química de una laguna de inundación del tramo Orinoco Medio y su relación con la biomasa de la cobertura de bora (*Eichhornia crassipes*). Interciencia 24: 243-250.
- Sánchez, M.C. 1990. La calidad de las aguas del río Orinoco. En El río Orinoco como Ecosistema. EDELCA. Acta Cient. Venezolana. CAVN. Universidad Simón Bolívar. 430 pp.
- Woodward, D.F., W.G. Brumbaugh, A.J. DeLonay, E.E. Little & C. E. Smith. 1994. Effects on rainbow trout fry of a metals-contaminated diet of benthic invertebrates from the Clark Fork River, Montana. Trans. Amer. Fish. Soc. 123: 51-62.