

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA**



**EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS EN AGUA Y PECES DEL  
LAGO DE VALENCIA**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. María Gabriela  
Palma Pulido para optar al título de  
Licenciado en Química.

**Caracas, Octubre, 2009**

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Evaluación del contenido de metales pesados en agua y peces del Lago de Valencia". Presentado por la *Br. María Gabriela Palma Pulido* certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

-----  
Profa. Maria A. Álvarez

-----  
Prof. Williams Meléndez

-----  
Prof. José Chirinos

-----  
Profa. Raiza Fernandez

Yo, Profesora María A. Álvarez, Investigadora del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Williams Meléndez Investigador del Laboratorio de Geoquímica de los Ambientes Tropicales de la Escuela de Geoquímica de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS EN AGUA Y PECES DEL LAGO DE VALENCIA”.**

Que presenta la Br. María Gabriela Palma Pulido, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, 30 de Octubre del 2009

---

(Tutora)

---

(Tutor)

## **AGRADECIMIENTOS**

---

A Dios, por siempre estar ahí dentro de mí y ser mi voz interior que me ayuda a mejorar y mantenerme firme en las situaciones más difíciles.

A mis padres, por ser mis protectores y mi mayor apoyo espiritual y económico. A mis hermanos, por ser los mejores ejemplos a seguir, intelectual y emocionalmente....tienen mi mayor admiración.

A Juancho, quien ha sido y seguirá siendo una de las personas más importantes que ocupa un lugar en mi vida, por haber sido un gran amor y ahora un excelente amigo...como tú dices... “para toda la vida”.

A mis mejores amigas Kari, Beldry, Narlha, Mariak, Carla, Emme y Joa por saber sacar siempre lo mejor de mí. Y por supuesto a LuisDa “the best of the best”, a mi pana inseparable Vic, a mis hermanas Chuchu y Jeans y al confidente y co-autor de nuestro libro...Edu.

A mis compañeros del Lab, Juan Pablo por pelear siempre conmigo, a mi ángel de la guarda Manu, al no tan antipático Rafa y al mejor ex-cuñi, Vic...por ser mi salida y salvación en momentos de angustia durante la tesis.

A mi tutora, María de los Ángeles, por ser como una segunda madre, que me dió todo el empuje, ánimo y sabiduría a lo largo de este año de trabajo....Este éxito es suyo también!!!. A mi tutor y casi jefe durante mi pasantía, Williams Melendez, que a pesar de todo confió en mí, en mi esfuerzo y estuvo en el momento justo para apoyarme.

Gracias a todos.... Los quiero muchote!

---

---

## RESUMEN

En éste trabajo se llevó a cabo un estudio ambiental en el Lago de Valencia, Venezuela, basado en el contenido de metales pesados presentes en sus aguas y peces. Este estudio se realizó de manera bimensual entre los meses de junio y octubre de 2009 en cinco sectores del lago caracterizados por las principales influencias de tipo industrial, urbano y agrícola. El muestreo de las aguas en cada sector se realizó a tres profundidades: superficie-intermedio-fondo.

Los elementos determinados fueron Cd, Cu, Cr, Ni y Pb mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS) y Hg por Espectrometría de Fluorescencia Atómica con generación de vapor frío CV-AFS. Para ello, se optimizó la metodología de análisis de Hg por CV-AFS para las muestras de tejidos de peces (músculo e hígado) y para el resto de los análisis se emplearon las metodologías reportadas y validadas en trabajos previos.

Los resultados obtenidos mostraron que las aguas del Lago de Valencia, cuyo destino es el riego, no representan ningún riesgo ambiental ya que las concentraciones máximas de metales disueltos obtenidos (Cd  $0,56 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Cr  $4,91 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Cu  $7,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Hg  $0,316 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Ni  $6,20 \mu\text{g L}^{-1}$  y Pb  $4,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no superan los límites máximos permitidos por el Decreto 3.219 de la Gaceta extraordinaria de Venezuela para las aguas con fines de riego y los de la Organización Internacional EPA para agua dulce. Asimismo, se determinó que la concentración de los metales en el lago es estadísticamente homogénea, no encontrándose diferencias entre los sectores y profundidades analizados, lo cual se atribuye a procesos de mezclado de las aguas por los vientos. Adicionalmente, se determinaron variaciones significativas de las concentraciones de los metales con la fecha de muestreo, disminuyendo significativamente del mes de junio a octubre, debido al aumento de nutrientes que aportan las lluvias el cual aumenta la actividad fotosintética y en consecuencia el pH de

las aguas, provocando la disminución de la solubilidad de las especies metálicas en el agua. Los metales se encontraron correlacionados entre sí por lo que se presume provengan de un origen común, bien sea natural o antrópico.

Por otra parte se determinó que el contenido metálico en las muestras en el músculo de peces no superan los límites máximos permitidos por las normas COVENIN. En el hígado de peces el contenido metálico fue significativamente mayor que el encontrado en las muestras de músculo, siendo el Cu el elemento en mayor concentración (6,7 mg kg<sup>-1</sup> en la especie *Tilapia* y de 28 mg kg<sup>-1</sup> en la especie *Guabinas*), lo cual es de esperarse por ser un elemento esencial en los procesos biológicos del pez y los seres vivos. Asimismo, el contenido metálico del Hg en el hígado, sobrepasa los valores máximos permitidos alcanzando valores de 0,3 mg kg<sup>-1</sup> tanto en la especie *Tilapia* como en *Guabina*. Adicionalmente, el elemento con mayor concentración en el músculo de peces fue el Pb, donde los valores determinados son cercanos a los valores máximos permitidos por las normas COVENIN, por lo que el consumo de estos peces puede representar un riesgo para la salud en un futuro. Adicionalmente, no se observaron indicios de bioacumulación ya que las concentraciones encontradas en los tejidos de peces no mostraron correlación con la talla o el peso del pez.

**INDICE GENERAL**

---

---

<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Metales pesados en ambientes acuáticos .....	4
2.1.1 Metales pesados en aguas .....	5
2.1.2 Metales pesados en tejidos de peces .....	7
2.1.3 Metales pesados en sedimentos.....	8
2.2 Toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados en un sistema acuático .....	9
2.3 Determinación del contenido de metales en un sistema acuático.....	11
2.4 Estudio ambiental a partir del contenido metálico en agua y peces.....	13
2.5 Estudios realizados en Venezuela sobre el contenido de metales en agua y peces .....	17
2.6 Estudios previos realizados en la Cuenca del Lago de Valencia .....	19
2.7 Descripción de la zona de estudio .....	21
<b>III. OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
3.1 Objetivo General .....	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
<b>IV. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
4.1 EQUIPOS.....	26
4.2 REACTIVOS .....	27
4.3 METODOLOGÍA .....	28
4.3.1 Muestreo .....	28
4.3.2 Preservación de las muestras de agua y peces .....	29
4.3.3 Tratamiento de las muestras .....	30

4.4 LUGAR DE TRABAJO .....	37
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>38</b>
5.1 Validación y optimización de la metodología para el análisis de Hg en músculo e hígado de peces a través de la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica por vapor frío (CV-AFS) .....	38
5.2 Figuras de mérito obtenidas en las diferentes metodologías de análisis .....	44
5.3 Análisis de las muestras de agua recolectadas en el Lago de Valencia .....	44
5.3.1 Estudio de correlaciones.....	47
5.4 Metales pesados en muestras de de peces en el Lago de Valencia.....	58
<b>VI. CONCLUSIONES .....</b>	<b>66</b>
<b>VII. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>68</b>
<b>VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>
<b>IX. APÉNDICES .....</b>	<b>74</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Principales elementos considerados metales pesados.....	3
<b>Tabla 2.</b> Principal origen antrópico de algunos metales.....	4
<b>Tabla 3.</b> Influencia de los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos .....	10
<b>Tabla 4.</b> Métodos de digestión parcial o total de muestras sólidas .....	12
<b>Tabla 5.</b> Técnicas analíticas utilizadas en la determinación de metales de muestras ambientales .....	12
<b>Tabla 6.</b> Clasificación de la aguas en Venezuela (Decreto 883,1995).....	14
<b>Tabla 7.</b> Contenido máximo permitido para aguas Tipo 2 según el Decreto 3.219.....	15
<b>Tabla 8.</b> Valores máximos permitidos para aguas dulces según la EPA .....	16
<b>Tabla 9.</b> Valores máximos permitidos para peces de pequeño y gran tamaño según las Normas COVENIN .....	17
<b>Tabla 10.</b> Estudios realizados en embalses y lagos de Venezuela sobre el contenido de metales en muestras de sedimentos, agua y peces.....	18
<b>Tabla 11.</b> Estudios de metales pesados realizados en el Lago de Valencia.....	19
<b>Tabla 12.</b> Programa de digestión de las muestras de agua cruda en el Horno Microondas.....	31
<b>Tabla 13.</b> Programa de digestión de las muestras de peces en el Horno Microondas ..	33
<b>Tabla 14.</b> Condiciones de operación del CV-AFS.....	35
<b>Tabla 15.</b> Programa de temperaturas para ETAAS en la determinación multielemental de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb en muestras de agua, músculo e hígado de peces.....	35
<b>Tabla 16.</b> Condiciones instrumentales empleadas para las medidas en ETAAS.....	36
<b>Tabla 17.</b> Factores estudiados en el diseño Box Behnken .....	41
<b>Tabla 18.</b> Resultado del análisis con el diseño Box Behnken .....	43
<b>Tabla 19.</b> Límites de detección LOD y masas características $m_c$ .....	44

<b>Tabla 20.</b> Comparación de las concentraciones obtenidas con los valores máximos permitidos a nivel nacional e internacional.....	47
<b>Tabla 21.</b> Principal origen antrópico de algunos metales.....	57
<b>Tabla 22.</b> Concentraciones en el músculo de peces.....	60
<b>Tabla 23.</b> Concentraciones obtenidas para las muestras de hígado .....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Clasificación de las partículas en el agua.....	5
<b>Figura 2.</b> Ubicación del Lago de Valencia en Venezuela .....	22
<b>Figura 3.</b> Mapa geológico de la Cuenca del Lago de Valencia.....	24
<b>Figura 4.</b> Sitios de toma de las muestras en el Lago de Valencia .....	29
<b>Figura 5.</b> Esquema de digestión total para la disolución de las muestras de peces .....	30
<b>Figura 6.</b> Esquema descrito para el análisis de Hg en aguas.....	31
<b>Figura 7.</b> Esquema de digestión total para la disolución de las muestras de peces .....	33
<b>Figura 8.</b> Efecto de la oxidación de las muestras en la señal.....	40
<b>Figura 9.</b> Efecto del tipo y concentración de ácido .....	41
<b>Figura 10.</b> Diagrama de Pareto para el diseño Box Behnken.....	42
<b>Figura 11.</b> Superficies de respuestas estimadas por el diseño Box Behnken .....	42
<b>Figura 12.</b> Concentraciones obtenidas para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb para las muestras de agua. ....	46
<b>Figura 13.</b> Dendograma obtenido para las muestras de aguas .....	48
<b>Figura 14.</b> Correlaciones asociadas a parámetros fisicoquímicos.....	49
<b>Figura 15.</b> Temperaturas registradas para las diferentes estaciones entre los meses junio-agosto-octubre (a) superficie del Lago, (b) fondo del Lago .....	50
<b>Figura 16.</b> Correlación entre la profundidad, pH y OD en las aguas del Lago de Valencia .....	50
<b>Figura 17.</b> Valores de pH registrados para las diferentes estaciones en los meses de junio-agosto-octubre. (a) superficie del Lago (b) fondo del Lago .....	51
<b>Figura 18.</b> Valores de oxígeno disuelto (OD) registrados para las diferentes estaciones en los meses de junio-agosto-octubre. (a) superficie del Lago (b) fondo del Lago .....	52
<b>Figura 19.</b> Conductividades registradas para las diferentes estaciones entre los meses de junio-agosto-octubre (a) superficie del Lago, (b) fondo del Lago .....	54

<b>Figura 20.</b> Correlaciones entre las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Ni y Pb en las aguas del Lago de Valencia.....	55
<b>Figura 21.</b> Variación de las concentraciones de los metales con respecto a la fecha de muestreo .....	56
<b>Figura 22.</b> Correlaciones encontradas entre metales en aguas del Lago de Valencia ..	56
<b>Figura 23.</b> Concentraciones obtenidas en músculo de peces del Lago de Valencia .....	59
<b>Figura 24.</b> Concentraciones obtenidas para hígado de peces del Lago de Valencia ....	62
<b>Figura 25.</b> Concentraciones encontradas en las muestras de tejidos de peces .....	64
<b>Figura 26.</b> Correlaciones obtenidas entre la concentración de los metales en el músculo con respecto a la talla del pez .....	65

## I. INTRODUCCIÓN

---

A medida que aumenta el poder del hombre sobre la naturaleza y aparecen nuevas necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el medio ambiente que lo rodea se deteriora cada vez más.

El acelerado y desordenado crecimiento urbano e industrial produce la alteración del medio, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio ecológico de la tierra. Es importante que el hombre sepa armonizar el desarrollo tecnológico, el avance de la civilización y el mantenimiento del equilibrio en el ecosistema, protegiendo los recursos renovables y no renovables y tome conciencia de que el saneamiento del ambiente es fundamental para la vida en el planeta.

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro planeta y surge cuando se produce un desequilibrio, como resultado de la adición de cualquier sustancia al medio ambiente, en cantidad tal, que cause efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos a dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza <sup>[1]</sup>.

Las aguas vertidas (industriales o urbanas), desechos sólidos y productos químicos utilizados en la agricultura, contienen gran cantidad de metales. Si bien algunos metales tienen una necesidad vital en los organismos vivos como el zinc (en la síntesis del ADN y ARN) y el cobre (absorción del hierro y síntesis de la hemoglobina), existen otros metales que tienen una actividad tóxica a altas concentraciones, ejemplo de esto son el plomo, mercurio y cadmio entre otros <sup>[2]</sup>.

En las últimas tres décadas, el equilibrio ecológico de la cuenca del Lago de Valencia se ha visto perturbado provocando una serie de problemas ambientales, siendo decretado un área crítica con prioridad de tratamiento <sup>[3]</sup>.

A los alrededores del lago existen numerosas industrias, tales como textiles, metalúrgicas, químicas, procesadoras de alimentos, ensambladores etc., los cuales vierten sus aguas al lago o a sus tributarios. Aunado a esto, se encuentran las desembocaduras de las cloacas urbanas, lo cual imposibilita el uso de este importante cuerpo de agua para el consumo humano, agropecuario o recreacional.

Para poder desarrollar medidas preventivas y de saneamiento es necesario conocer el estado actual y grado de contaminación que tiene el Lago de Valencia, realizando así análisis químicos de sus diversos constituyentes como son el agua, los sedimentos, peces y plantas.

El trabajo que se presenta a continuación tiene como finalidad realizar una evaluación del estado ambiental del Lago de Valencia, Edo Carabobo, de acuerdo al contenido de metales en sus aguas y peces.

Este estudio forma parte del proyecto CDCH (PG.03.00.6495.2006) en el cual se estudia adicionalmente al Lago de Valencia desde el punto de vista limnológico y a los peces desde el punto de vista genético. Para ello, se contará con la colaboración del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTA), Instituto de Biología Experimental (IBE), Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) y el Centro de Química Analítica (CQA) de la Universidad Central de Venezuela.

## II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos cuya densidad es cinco veces mayor a la del agua y algunos de ellos son tóxicos para los seres vivos. En la Tabla 1 se muestran los principales elementos considerados como metales pesados, entre ellos se encuentra un elemento no metálico (Se) y otro que se comporta como metal y no metal (As).

**Tabla 1.** Principales elementos considerados metales pesados <sup>[4]</sup>

<b>Elemento</b>	<b>N° atómico</b>	<b>Elemento</b>	<b>N° atómico</b>
Berilio (Be)	4	Arsénico (As)	33
Aluminio (Al)	13	Selenio (Se)	34
Vanadio (V)	23	Molibdeno (Mo)	42
Cromo (Cr)	24	Plata (Ag)	47
Manganeso (Mn)	25	Cadmio (Cd)	48
Hierro (Fe)	26	Estaño (Sn)	50
Cobalto (Co)	27	Bario (Ba)	56
Níquel (Ni)	28	Mercurio (Hg)	80
Cobre (Cu)	29	Talio (Tl)	81
Zinc (Zn)	30	Plomo (Pb)	82

Los metales pesados que se encuentran en el ambiente, pueden tener origen natural o antrópico. Cuando se habla de origen natural, se entiende que no existe influencia del hombre, por lo que depende de la composición de la roca original y de los procesos de erosión y meteorización sufridos por la misma. En cambio, cuando los metales son introducidos por acción antrópica, se entiende que el hombre intervino mediante actividades industriales, agricultura, ganadería, minería o simplemente por

actividad urbana. En la Tabla 2 se muestran las principales fuentes de metales pesados según el tipo de industria.

**Tabla 2.** Principal origen antrópico de algunos metales <sup>[5,6,7]</sup>

<b>Origen industrial</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
Batería eléctricas			x	X			X	x	
Cementos y amiantos					x				
Fertilizantes		x	x	X	x	x	X	x	x
Minería	x	x	x	X	x	x	X	x	x
Motores de vehículos			x	X	x				
Pesticidas		x		X	x	x	X		x
Papeleras y similares		x		X	x	x	X		x
Pigmentos, tintes	x		x	X	x		X	x	x
Plásticos	x		x		x				x
Textiles	x			X	x				x
Cerveceras				X					x
Alimentos diversos				X	x			x	x

## 2.1 Metales pesados en ambientes acuáticos

Los sistemas acuáticos, por ser receptores directos e indirectos de los desechos que el hombre genera por su propia actividad, se ven afectados por grandes cargas contaminantes. En un tiempo atrás, se confiaba en su carácter autodepurador, pero que con el crecimiento urbano e industrial, dicha capacidad se perdió agravándose la calidad de las aguas.

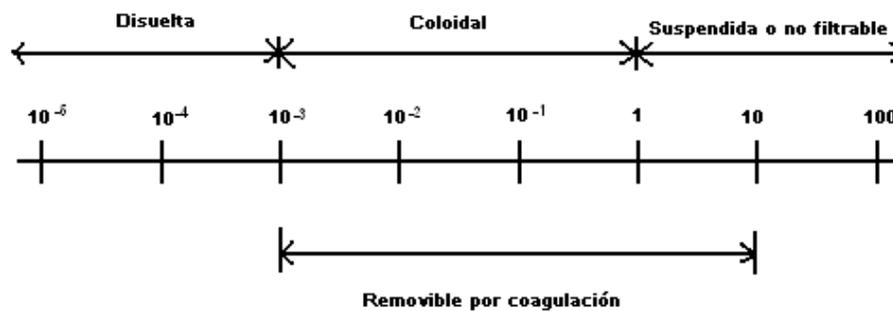
Al contrario de muchos contaminantes orgánicos, los metales pesados no se eliminan de los ecosistemas por procesos naturales, por lo que son sumamente contaminantes y persistentes, sirviendo como indicadores de la calidad ecológica del agua debido a su toxicidad y su comportamiento bioacumulativo [8].

### 2.1.1 Metales pesados en aguas

Para evaluar la toxicidad de los metales en el agua, es necesario conocer los parámetros físicos y químicos que la caracterizan y analizar la calidad de éstas, la cual se va a encontrar relacionada a las características geoquímicas del área y a los usos del suelo en las cuencas de drenaje.

Entre los parámetros físicos de las aguas se describe, el color, olor temperatura, conductividad, salinidad, turbidez y sólidos.

Los sólidos son uno de los parámetros físicos de gran importancia y comprende la materia flotante, suspendida, coloidal y disuelta. En la Figura 1 se presenta la clasificación de las partículas encontradas en el agua de acuerdo a su tamaño.



**Figura 1.** Clasificación de las partículas en el agua [9].

Desde el punto de vista analítico, se define los sólidos totales o sólidos suspendidos totales (SST) como toda la materia remanente después de evaporar una muestra a temperaturas de 103-105 °C. Los sólidos sedimentables, representan el material que sedimenta en 45-60 min en un cono Imhoff al dejar reposar el agua. Por último, los sólidos disueltos (SD) comprenden las partículas de tamaño de iones y de coloides, que pasan a través de un filtro no mayor a una micra <sup>[9,10]</sup>. Los sólidos suspendidos totales al igual que los sólidos disueltos afectan las actividades agrícolas taponando el suelo, disminuyendo la infiltración o por acumulación de sales en el perfil de los suelos disminuyendo la productividad <sup>[10]</sup>, por lo que estas aguas son poco aptas para el riego.

Los parámetros químicos como oxígeno disuelto (OD), dureza, alcalinidad, pH, Eh, nutrientes, etc, influyen directamente en el grado de toxicidad de los metales. Es así como el oxígeno disuelto puede afectar tanto la distribución como el estado fisiológico de la biota en el sistema acuático y el pH influir en la solubilidad de algunos metales <sup>[11]</sup>.

Según González *et al.* (1983) <sup>[12]</sup> las precipitaciones es una de las variables que afectan en mayor grado la concentración de metales pesados solubles, lo cual dedujeron por el aumento drástico de los niveles de Cd, Pb, Zn y Cu observado en el otoño en las aguas del Parque Nacional de Doñana (España) tras una fuerte sequía. Lo que ocurre en las épocas de lluvia, es que las aguas de escorrentía se enriquecen en metales, los cuales son drenados hasta los sistemas acuáticos, aumentando potencialmente las concentraciones de los mismos. De igual manera, el pH del agua varía y el sistema, en general, cambia.

### 2.1.2 Metales pesados en tejidos de peces

Los metales, sean esenciales biológicamente como el Al, As, Cr, Se, Cu, Fe, Mn, V, Sn y Zn, o no esenciales como Cd, Au, Pb, Hg y Ag, se caracterizan por ser potencialmente dañinos para los organismos en altas concentraciones y conlleva a efectos tóxicos en la biota.

En general, los metales son incorporados a los organismos acuáticos a través de la ingesta de agua y mediante el alimento, proceso que se conoce con la denominación de bio-acumulación (donde el metal es tomado desde la dieta y es acumulado en su organismo a lo largo de su vida) y bio-magnificación (incorporación de metales traza a niveles tróficos superiores) <sup>[13,14,15,16,17,18]</sup>.

La acumulación y toxicidad que tienen los metales sobre los peces se ve influenciada por ciertos factores como la vía de captación, edad, tamaño y sexo.

Cuando los metales son captados a través del agua, los órganos que principalmente tienden a acumular en mayor proporción los metales son las branquias; en cambio, si la vía de captación es a través de la alimentación, el hígado y el riñón son los órganos que van a acumular mayor concentración de metales <sup>[2]</sup>. Por último, el músculo o tejido es el órgano que menos cantidad de metales contiene.

La edad también se puede considerar un factor importante al momento de considerar la toxicidad de los metales, siendo más dañinos cuando los peces se encuentran en las primeras etapas de desarrollo y crecimiento. El tamaño está ligado directamente con la edad, ya que a medida que el pez crece existe una menor proporción de vísceras y la dieta alimenticia cambia, provocando que los peces sean más sensibles a la acumulación de metales en las primeras etapas de desarrollo <sup>[2]</sup>.

Las diferencias en el ritmo de crecimiento y las condiciones fisiológicas de ambos sexos influyen de alguna manera en la acumulación de metales. Algunos autores como Bobori y Economidis (1996) <sup>[19]</sup> encontraron que los machos de la perca (*Perca fluviatilis*) tenían niveles de Cd, Pb y Zn significativamente más altos que las hembras, no ocurriendo lo mismo con el Cu, el cual no tenía diferencias. Resultados similares fueron encontrados por Chernoff y Dooley (1979) <sup>[20]</sup> para el Zn y Cu, no así para el Cd, atribuyéndolo al efecto de dilución causado por la masa de huevos de las hembras.

### **2.1.3 Metales pesados en sedimentos**

En los cuerpos de agua, los metales pesados pueden encontrarse tanto en sedimentos como en el agua, y por su consumo, introducirse en la cadena trófica y por consiguiente en los peces. Ésta es la razón por la cual el estudio de los sedimentos es de especial relevancia en los programas ambientales relacionados con cambios climáticos regionales y en los programas de control de contaminación acuática.

En la última década, el estudio de los metales traza en sedimentos se ha convertido en un foco de interés debido a la toxicidad, persistencia y natural acumulación de los metales en sedimentos donde no se encuentran necesariamente ligados permanentemente a ellos <sup>[21]</sup>, pudiendo pasar al medio acuoso mediante agentes químicos y biológicos. Adicionalmente, la composición de los sedimentos suministra información sobre el origen de los elementos, siendo un reflejo de la calidad del agua en donde se encuentran <sup>[22]</sup> y además utilizarse como indicador paleo-ambiental.

La concentración de los metales pesados en los sedimentos no solo depende de las fuentes antrópicas y litogénicas, sino también de las características texturales,

contenido de materia orgánica, composición mineralógica y ambiente deposicional de los sedimentos <sup>[8]</sup>.

Al momento de evaluar el grado de contaminación metálica en los sedimentos es importante tomar en cuenta el tamaño de grano a analizar, las vías de entrada y el origen de los metales en los sistemas acuáticos, así como los factores que pueden modificar su bio-acumulación.

En general, en los sedimentos, los metales traza están asociados a tamaños de partícula pequeños. Ésta tendencia es atribuida principalmente a la adsorción, co-precipitación y acomplejamiento de los metales en las capas superficiales de dichas partículas. Por ser partículas pequeñas, el área superficial con respecto a su volumen es mucho mayor y por consiguiente la concentración de metales aumenta <sup>[8]</sup>.

## **2.2 Toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados en un sistema acuático**

El grado de toxicidad potencial y biodisponibilidad de los metales pesados en un sistema natural depende de una serie de factores que han sido clasificados como abióticos y bióticos <sup>[8]</sup>.

Los factores abióticos, a su vez, se pueden subdividir en:

- *Factores inherentes al metal*, entre los cuales se menciona la naturaleza del metal, su estado químico, su abundancia, estabilidad y biodisponibilidad en el sistema natural.
- *Factores fisicoquímicos ambientales*, los cuales pueden modificar las características inherentes del metal. Dichos factores son: potencial iónico,

disponibilidad de protones (pH), disponibilidad de electrones (Eh), fenómenos de fijación, temperatura, contenido de oxígeno disuelto, materia orgánica, etc. <sup>[8,23]</sup>.

La influencia que tienen los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos, se resumen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Influencia de los factores abióticos sobre la biodisponibilidad y movilidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos <sup>[8,23]</sup>

Factores abióticos	Influencia en los metales pesados
Naturaleza del metal	Las condiciones ambientales y fisicoquímicas determinan la especie química y tiempo de residencia que tenga el metal en el sistema acuático, siendo las formas inorgánicas más solubles.
pH	El pH controla la solubilidad de las especies químicas y a su vez influye fuertemente en la adsorción y desorción por las especies orgánicas.
Eh	La disponibilidad de los electrones en el medio acuático determina las condiciones oxidantes o reductoras del mismo. En condiciones reductoras algunos elementos como Cd, Fe, Hg, Cu, Mn, Zn se reducen a sulfuros y precipitan.
Fenómenos de fijación	Involucra la capacidad de intercambio iónico que presentan las arcillas, oxi-hidróxidos y materia orgánica para adsorber especies metálicas, variando su bioasimilación y toxicidad en el sistema acuático.
Materia orgánica	Controla la movilidad de las especies metálicas debido al efecto quelatante que tiene la materia orgánica, como las sustancias húmicas y fúlvicas.

Los factores bióticos o biológicos, como la actividad metabólica de los microorganismos, intervienen a su vez en la solubilización e insolubilización de los elementos inorgánicos, en la alteración de minerales y en la formación de depósitos, jugando así un papel importante en la movilidad de los elementos en el ambiente. De

esta manera, la acumulación de algunos metales puede asociarse a la biodegradación de ligandos orgánicos que forman complejos organometálicos solubles <sup>[8]</sup>.

### 2.3 Determinación del contenido de metales en un sistema acuático

El estudio ambiental del contenido metálico de un sistema acuático involucra el análisis de muestras de sedimento, agua, peces y plantas. El tratamiento analítico para el estudio de metales requiere de diversos procedimientos y técnicas, cuya elección está basada en el tipo de muestra, concentración de los metales, y por supuesto, el objetivo que se desea con dicho análisis.

El análisis mediante técnicas atómicas de absorción y/o emisión en el UV-Visible requiere que las muestras sean homogeneizadas y disueltas previamente. Los métodos empleados frecuentemente para la disolución de muestras sólidas como sedimentos, tejidos u órganos de peces y plantas, pueden involucrar la digestión ácida, la extracción, la combustión y/o la fusión alcalina <sup>[24]</sup>.

La digestión ácida es el procedimiento convencional utilizado para disolver muestras sólidas. Actualmente, la digestión asistida con hornos de microondas es más usada debido a su alta eficacia y menor consumo de tiempo y reactivos.

La Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos ha propuesto diversas metodologías para la **digestión parcial y total** de muestras. Entre las más usadas se encuentra la Norma EPA N° 3052 <sup>[25]</sup> la cual se especifica en la Tabla 4. Esta norma es apropiada para la digestión completa de muestras de tejido.

**Tabla 4.** Métodos de digestión parcial o total de muestras sólidas

<b>Norma</b>	<b>Metodología</b>
EPA N° 3052 (1996) <sup>[26]</sup>	Método de digestión total: 0,5 g de muestra digerida en 9 mL de HNO <sub>3</sub> (c) y 3 mL de HF (c) en un horno microondas a 180 ± 5 °C durante 15 min.
EPA N° 3051 (1994) <sup>[27]</sup>	Método de digestión parcial: 0,5 g de muestra es digerida con 10 mL HNO <sub>3</sub> (c) en un horno microondas durante 10 min. Luego de enfriar se centrifuga, filtra y se lleva a un volumen conocido para su análisis. La temperatura podría ser elevada a 175 °C en menos de 5,5 min y luego mantenerse entre 170-180 °C. La presión podría alcanzar 6 atm.
EPA N° 3051 (1998) <sup>[28]</sup>	Método de digestión parcial: 0,5 g de muestra se disuelve en 10 mL HNO <sub>3</sub> (c) o alternativamente en 9 mL de HNO <sub>3</sub> (c), y 3 mL HCl (c), por 10 min empleando un horno microondas. Luego se centrifuga, filtra y se lleva a un volumen conocido para su análisis. La temperatura podría ser elevada a 175 ± 5 °C en los primeros 5,5 ± 0,25 min. y permanecer así por los 4,5 min restantes.

La selección de la técnica analítica para la determinación de metales pesados en muestras ambientales se realiza en función del elemento a determinar y su concentración. En la Tabla 5 se muestran comparativamente las ventajas y desventajas de algunas de las técnicas de absorción y emisión atómica en el UV-Visible comúnmente empleadas.

**Tabla 5.** Técnicas analíticas utilizadas en la determinación de metales de muestras ambientales <sup>[28,29,30]</sup>

<b>Técnica</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
Espectrometría de Absorción Atómica con llama (FAAS)	Instrumentación simple. Pocos efectos de matriz. Bajo costo. LOD > 50 µg L <sup>-1</sup>	Baja sensibilidad Elevado consumo de muestra.
Espectrometría de Emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	Permite el análisis multielemental. Intervalo dinámico lineal entre 4-6 órdenes de magnitud. LOD 100-0,1 µg L <sup>-1</sup> . Precisión 0,5-2,0 %.	Interferencias espectrales y no espectrales. Menor sensibilidad que ICP-MS y ETAAS.

**Tabla 5-continuación.** Técnicas analíticas utilizadas en la determinación de metales de muestras ambientales <sup>[28,29,30]</sup>

Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS)	Intervalo dinámico lineal de hasta 2 órdenes de magnitud. LOD 0,5-0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ . Volumen de muestra 0.5-20 $\mu\text{L}$ .	Interferencias espectrales y no espectrales. Tiempo de análisis elevado.
Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) de fluorescencia atómica (AFS) con generación de Vapor frío (CV) y generación de hidruros (HG)	Instrumentación sencilla. Separa el analito de la matriz. Bajo fondo. LOD (CV-AAS) en el orden de 0,01-0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ . LOD (HG-AAS) de 10 a 100 veces mejor en los elementos As, Sb, Sn, Se, Bi, y Pb, en contraste a otras técnicas. LOD (CV-AFS) sin amalgama 1 $\text{ng L}^{-1}$ y con amalgama 0,1 $\text{ng L}^{-1}$	Limitado a un pequeño grupo de elementos.

## 2.4 Estudio ambiental a partir del contenido metálico en agua y peces

Principalmente, el criterio más utilizado para el estudio ambiental de un sistema natural a partir del contenido metálico en el agua y los peces, es la comparación con los valores máximos permitidos, los cuales son establecidos por organismos nacionales e internacionales.

En Venezuela, la contaminación de los cuerpos de agua ha sido un tema muy importante. El Ministerio del Poder Popular para el Ambiente (MinAmb) ha establecido una serie de normas donde se clasifica a las aguas en varios tipos de acuerdo a su uso, estableciéndose para cada una de ellas sus características como: oxígeno disuelto, pH, color, turbidez, fluoruros, organismos coliformes totales, etc., así como contenido de metales.

De acuerdo al Artículo 6° del Decreto 3219, 1999 <sup>[31]</sup> de la Gaceta Extraordinaria, las aguas del Lago de Valencia son consideradas como aguas del Tipo 1 (Sub-tipo 1C), Tipo 2 (Sub-tipo 2B), Tipo 4 (Sub-tipo 4A y 4B), Tipo 5 y Tipo 6 cuyas características aparecen detalladas en la Tabla 6. Los tributarios de la cuenca se encuentran clasificados según el Artículo 7° del mismo Decreto.

**Tabla 6.** Clasificación de la aguas en Venezuela (Decreto 883,1995) <sup>[32]</sup>

<b>Tipo</b>	<b>Definición</b>	<b>Sub-tipo</b>	<b>Definición</b>
<b>1</b>	Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él.	<b>1A</b>	Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.
		<b>1B</b>	Aguas que pueden ser acondicionadas con tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.
		<b>1C</b>	Aguas que pueden ser acondicionadas por proceso de potabilización no convencional.
<b>2</b>	Aguas destinadas a usos agropecuarios.	<b>2A</b>	Aguas para riego de vegetales destinados al consumo humano.
		<b>2B</b>	Aguas para el riego de cualquier otro tipo de cultivo y para uso pecuario.
<b>3</b>	Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.		
<b>4</b>	Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia.	<b>4A</b>	Aguas para el contacto humano total.
		<b>4B</b>	Aguas para el contacto humano parcial.
<b>5</b>	Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable.		

**Tabla 6-continuación.** Clasificación de la aguas en Venezuela (Decreto 883,1995) <sup>[32]</sup>

<b>6</b>	Aguas destinadas a la navegación y generación de energía.
<b>7</b>	Aguas destinadas al transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente

De acuerdo al decreto mencionado, las aguas deben cumplir con ciertos valores máximos de metales y parámetros fisicoquímicos. Las aguas de Tipo 1, Sub Tipo 1C deben tener un pH comprendido entre 3,8 y 10,5, las de Tipo 2 Sub Tipo 2A y 2B no deberán exceder los límites de concentración de metales los cuales se especifican en la Tabla 7. Por último, las aguas de Tipo 5 y 6 no deberán contener sólidos flotantes o sedimentables que puedan interferir con la navegación o generación de energía <sup>[32]</sup>.

**Tabla 7.** Contenido máximo permitido para aguas Tipo 2 según el Decreto 3.219 <sup>[31]</sup> \*

<b>Contaminante</b>	<b>Concentración</b>
As	0,050
Cd	0,005
Cu	0,200
Cr	0,050
Fe	1,000
Mn	0,500
Hg	0,010
Ni	0,500
Pb	0,050
Zn	5,000

\* Concentraciones en mg L<sup>-1</sup>

Igualmente, la Environmental Protection Agency (EPA) <sup>[33]</sup> de Estados Unidos ha estimado los valores máximos permitidos de algunos metales para aguas dulces, tal como se muestra en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Valores máximos permitidos para aguas dulces según la EPA <sup>[33]</sup> \*

<b>Contaminante</b>	<b>Concentración</b>
As	0,340
Cd	0,002
Cu	0,013
Cr	0,016
Fe	----
Mn	----
Hg	0,001
Ni	0,470
Pb	0,065
Zn	0,120

\* Concentraciones en mg L<sup>-1</sup>

A fines de reducir los contaminantes en peces que son destinados para el consumo humano, se han implantado normas que controlan el contenido metálico. En Venezuela las Normas COVENIN 1087 <sup>[34]</sup> y 1766 <sup>[35]</sup> establecen valores máximos para sardinas y atún en conserva las cuales equivalen a peces pequeños y peces de gran tamaño respectivamente. Dichos valores se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Valores máximos permitidos para peces de pequeño y gran tamaño según las Normas COVENIN \*

Norma COVENIN 1087 <sup>[34]</sup>		Norma COVENIN 1766 <sup>[35]</sup>	
Contaminante	Límites máximos	Contaminante	Límites máximos
Cu	10	Cu	10
Sn	100	Sn	100
Pb	2	Pb	2
As	0,1	As	0,1
Cd	0,5	Cd	0,1
Hg	0,1	Hg	0,5

\*Concentración en mg Kg<sup>-1</sup> en peso seco

Asimismo, el estudio de las correlaciones inter-elementales, como con los parámetros fisicoquímicos de las aguas y otros datos de muestreo, permite establecer como los metales son introducidos al sistema y sus variaciones temporales y espaciales.

## 2.5 Estudios realizados en Venezuela sobre el contenido de metales en agua y peces

En Venezuela se han realizado estudios sobre el contenido de metales en aguas y peces de diversos cuerpos de agua del territorio nacional, empleando diversas técnicas analíticas. En la Tabla 10 se muestran algunos de estos estudios realizados en embalses y lagos.

**Tabla 10.** Estudios realizados en embalses y lagos de Venezuela sobre el contenido de metales en muestras de sedimentos, agua y peces

Autor	Tipo de muestra	Procedencia de las muestras	Técnica analítica	Elementos analizados	Resultados
Guzmán R. y col (1993) <sup>[36]</sup>	Tejidos de coporo ( <i>Prochilodus mariae</i> ) y caribe ( <i>Serrasalmus rhombeus</i> )	Laguna Grande, Estado Monagas	FAAS	Cu	Los valores de concentración encontrados oscilan entre 1,66 $\mu\text{g g}^{-1}$ y 13,10 $\mu\text{g g}^{-1}$ . En el hígado de ambas especies se encontró la mayor cantidad de Cu
Marcano V. y Troconis A. (1997) <sup>[37]</sup>	Doce especies de peces	Lago de Maracaibo, costa noroccidental y nororiental	CVAAS	Hg	Los valores de concentración de Hg obtenidos (0,79 $\text{mg Kg}^{-1}$ ) exceden el límite establecido por la OMS (0,50 $\text{mg Kg}^{-1}$ )
Benzo D. (2001) <sup>[38]</sup>	Sedimentos y almejas	Lago de Maracaibo	ICP-AES y FAAS	Fe, Al, Mn, Cr, Ni, Pb, V y Zn	Las muestras con mayor influencia antrópica en términos de Zn, Pb y Cu, se ubicaron cerca de las costas del lago. La concentración de metales en las conchas marinas fue inferior a la encontrada en los sedimentos.
Castillo I. y col (2005) <sup>[39]</sup>	Tejido de mejillón marrón ( <i>Perna perna</i> )	Golfo de Cariaco, Edo. Sucre	FAAS	Cu, Cr, Fe, Pb, Zn, Cd, Ni y Mn	Los metales pesados Cr y Ni presentaron valores de concentración elevados, sobrepasando los niveles estándares establecidos. Los metales esenciales fueron acumulados en mayor proporción que los no esenciales: Zn>Fe>Cr>Cu>Pb>Cd>Ni.
Aru R. (2008) <sup>[40]</sup>	Agua y Guabinas ( <i>Hoplias malabaricus</i> )	Embalse Suata (Edo Aragua)	ETAAS y CVAAS	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Ni	Se encontraron concentraciones de Cu en músculo de peces (34 $\text{mg Kg}^{-1}$ ) superiores al nivel máximo permitido (10 $\text{mg Kg}^{-1}$ ). Las concentraciones en hígado fueron superiores a las obtenidas en el músculo. Las concentraciones del resto de los metales en aguas y peces fueron inferiores a los valores máximos permitidos.

**Tabla 10-continuación.** Estudios realizados en embalses y lagos de Venezuela sobre el contenido de metales en muestras de sedimentos, agua y peces

Sepúlveda G., (2009) <sup>[41]</sup>	Sedimentos, aguas y Guabinas (Hoplias malabaricus)	Embalse Suata (Edo. Aragua)	ETAAS, FAAS, ICPOES CVAAS y CVAFS	Fe, Ti, Ca, Mg, Al, Si, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, V, Hg y Mn	Los valores encontrados no sobrepasan los máximos permitidos para este tipo de aguas según MARNR y EPA. Las concentraciones de metales en peces no superan los valores permitidos según las normas COVENIN sin embargo los valores en hígado superan los encontrados en tejido de peces. Las concentraciones de los metales en los sedimentos no representan ningún riesgo para la columna mientras se mantengan las condiciones fisicoquímicas.
--------------------------------------	--	-----------------------------	-----------------------------------	--	--

## 2.6 Estudios previos realizados en la Cuenca del Lago de Valencia

Entre los estudios ambientales realizados en la Cuenca del Lago de Valencia, se pueden destacar los mostrados en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Estudios de metales pesados realizados en el Lago de Valencia

Autor y año	Tipo de análisis	Resultados
Espiño R., (1989) <sup>[42]</sup>	Estudio de contaminación de metales pesados (Pb, Cu, Cd y Ni) en núcleos de sedimentos del Lago de Valencia.	La contaminación por Pb ( $0,639 \text{ mg g}^{-1}$ ) y Cu ( $0,0153 \text{ mg g}^{-1}$ ) es anterior al año 1960 estabilizándose, mientras que la de Ni ( $0,0569 \text{ mg g}^{-1}$ ) y Cd ( $0,0194 \text{ mg g}^{-1}$ ) comenzó en 1980 y sigue en aumento de forma exponencial.
Infante A. (1990) <sup>[43]</sup>	Estudio Limnológico del Lago de Valencia. Estudio del contenido de Hg en la musculatura de cuatro especies de peces.	Se obtuvieron valores por debajo de los establecidos por la OMS ( $0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) y la FDA ( $1 \text{ mg g}^{-1}$ ). Para <i>Oreochromis mossambicus</i> se obtuvo un promedio de ( $16,2 \text{ ng g}^{-1}$ ), para <i>Astyanax bimaculatus</i> ( $19,09 \text{ ng g}^{-1}$ ), <i>Craquetai kraussii</i> ( $73,24 \text{ ng g}^{-1}$ ) y <i>Xenomelaniris venezuelae</i> ( $24,74 \text{ ng g}^{-1}$ ).

**Tabla 11-continuación.** Estudios de metales pesados realizados en el Lago de Valencia

Mogollón J., y Bifano, C., (1990) <sup>[44]</sup>	Estudio geoquímico de los elementos Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr, Co y Cd en los suelos, afluentes y el propio Lago de Valencia.	Se establecieron criterios de selección de los métodos para establecer las líneas bases en sedimentos. Se determinaron que las principales fuentes de contaminación son las actividades doméstico- industriales de las ciudades Maracay y Valencia, y las vías de entrada son los ríos que atraviesan esas ciudades. Ninguno de los elementos estudiados presentó tendencia a acumularse en los sedimentos de grano fino, salvo en los encontrados en las bocas de los ríos.
López L., y col, (1998) <sup>[45]</sup>	Proceso de desorción y sorción de los metales Cr, Zn, Cu, Mn y Cd, así como C <sub>org</sub> sobre sedimentos del Lago de Valencia.	La concentración de Cu, Zn, Cd y Cr son mayores en la desembocadura de los ríos Güey y Los Guayos. Experimentalmente encontraron que las descargas ácidas incrementan la concentración de Mn y Ba, mientras que la básica aumenta la del Cu.
MARNR-JICA, (2000) <sup>[46]</sup>	Estudio integral para evaluar el grado de contaminación de 13 tributarios de la cuenca del Lago de Valencia.	La concentración de los elementos Cr, Ni, Cu, Cd y Pb es baja siendo en algunos casos por debajo de los límites de detección (Cu<0,0001, Cd<0,0001, Ni<0,0005, Pb<0,0001, Cr<0,125 mg L <sup>-1</sup> ). Mientras que Fe, Mn y Zn presentaron altos valores en muestreo puntual pero que no sobrepasa aun los valores máximos permitidos con fines de riego.
Mogollón J., y Bifano, C., (2000) <sup>[47]</sup>	Seguimiento de la distribución de metales en la cuenca del Lago de Valencia	Encontraron que el Cr, Fe, Mn, Ni, Na y Zn, seguían las tendencias esperadas de litología carbonática predominantes en la zona.
Pinto y Valderrama., (2005) <sup>[48]</sup>	Análisis de Hg en tilapia ( <i>Oreochromis Mossambicus</i> ) del Sector Punta Cabito, Guacara, Edo Carabobo.	Se encontró una elevada concentración de mercurio en todas las muestras sobrepasando los valores establecidos por la Organización Mundial de la Salud (1,6 mg Kg <sup>-1</sup> ). Los valores obtenidos se encontraban entre (4,00 -5,98 mg Kg <sup>-1</sup> )
Luna M. (2006) <sup>[49]</sup>	Estudio de Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Na <sup>+</sup> y K <sup>+</sup> . HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> en 16 muestras de aguas subterráneas y 1 muestra del Lago. Ubicadas en el Sector Güigüe.	Encontraron tres tipos de aguas, bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas y aguas sulfatadas cloruradas cálcicas o magnésicas. El valor de pH para la muestra superficial del lago fue de 8,49, lo cual suponen es debido a la presencia de conchas y restos calcáreos que se encuentran en el fondo del Lago.

Es importante destacar, que no se han encontrado estudios más recientes del estado ambiental del Lago de Valencia en relación al contenido de metales por lo que, dado a el elevado crecimiento poblacional e industrial en la zona su estudio es pertinente.

## **2.7 Descripción de la zona de estudio**

### ***Información General***

El Lago de Valencia o Lago de Tacarigua es el segundo lago de agua dulce natural en importancia de Venezuela después del Lago de Maracaibo. Se sitúa en Venezuela entre los estados Aragua y Carabobo, como se muestra en la Figura 2 y está delimitado entre las coordenadas 67°07' y 68°12' de longitud oeste y los 09°57' y 10°26' de latitud norte.

La cuenca cubre 3150 Km<sup>2</sup> y en la actualidad el lago tiene una extensión de 344 Km<sup>2</sup> y una profundidad máxima de 39 metros. En sus orillas se levantan importantes centros urbanos de Venezuela como son: Valencia, Maracay, Mariara y San Joaquín. La cuenca del Lago de Valencia es de tipo endorreica (la única de Sudamérica) con 16 ríos tributarios distribuidos a lo largo de la cuenca y la mayoría de ellos son de menos de 30 kilómetros, entre las que destacan los ríos Güigüe, Turmero, Maracay, Cabriales, Los Guayos y el Aragua, que es el más importante.



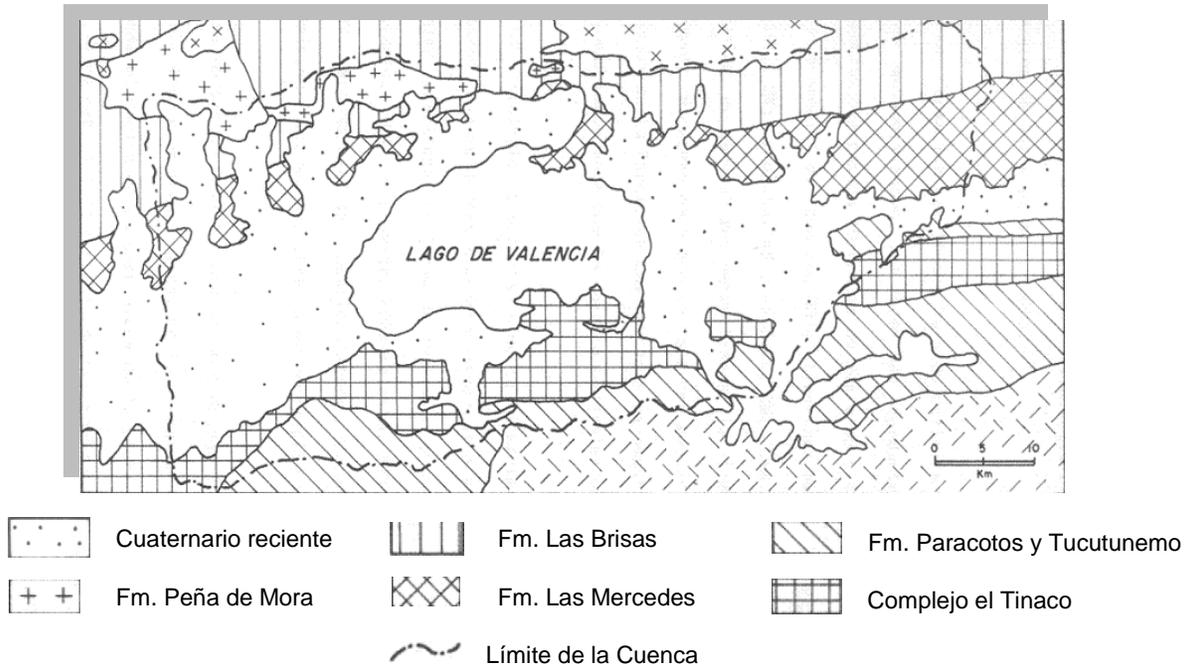
promedio es de cuarzo 25%, oligoclasa 25%, moscovita 15%, biotita 5%, clorita 4% y epidoto 2%. Las rocas poseen una alta friabilidad producto de ser muy meteorizadas.

**Formación Las Mercedes** <sup>[44]</sup>: su litología predominante consiste en esquistos cuarzo-muscovíticos-grafitoso-calcáreos con intercalaciones de mármoles grafitosos en forma de lentes. Su composición mineralógica promedio es de cuarzo 40%, muscovita 20%, calcita 23%, grafito 5%, óxidos de hierro, escaso epidoto y ocasionalmente plagioclasa. La composición calcárea facilita la meteorización química.

**Formación Peña de Mora** <sup>[44]</sup>: complejo ígneo-metamórfico, constituida por gneises de grano fino a medio, augengneises y gneises bandeados caracterizados por cuarcitas delgadas, esquistos cuarzo muscovíticos y ocasionalmente anfibolitas. La composición mineralógica de los gneis de grano fino promedio es plagioclasa (albita a oligoclasa sódica) 40%, cuarzo 25%, muscovita 10%, epidoto 8%, biotita 8%, mientras que los augengneises se componen de cuarzo 35%, plagioclasa (albita a oligoclasa sódica) 25%, microclino 20%, muscovita 8%, epidoto 5%.

En el área sur afloran las formaciones Tucutunemo, Paracoto y el Complejo El Tinaco, de edades mesozoicas a excepción del Complejo el Tinaco que pertenece a las edades del paleozoico:

**Formación Tucutunemo** <sup>[44]</sup>: secuencia sedimentaria de filitas carbonáceas con intercalaciones arenosas y limosas. En general, consiste en mármoles y filitas intercaladas y esquistos calcáreos cuarzo muscovíticos, filitas, metaareniscas y cuarcitas casi puras.



**Figura 3.** Mapa geológico de la Cuenca del Lago de Valencia <sup>[44]</sup>

**Formación Paracotos** <sup>[44]</sup>: se distinguen tres conjuntos representados por calizas microcristalinas, conglomerados líticos y rocas volcánicas como bloques dentro de una matriz filítica.

**El complejo el Tinaco** <sup>[44]</sup>: formado por un conjunto de gneises hornblendicos y rocas asociadas que forman un basamento cristalino y por dos unidades metasedimentarias. La primera, gneises probablemente de origen volcánico-sedimentario. La segunda, una secuencia de esquistos cuarzo-albítico, muscovítico.

### III. OBJETIVOS

---

#### 3.1 Objetivo General

Determinar el contenido de metales pesados en aguas y peces del Lago de Valencia, Estado Carabobo, Venezuela.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Determinar la concentración total de los metales Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb en las muestras de agua y músculo e hígado de peces recolectados en el Lago de Valencia.
- Comparar las concentraciones totales, obtenidas para los metales pesados en las diferentes muestras, con los valores considerados base y/o establecidos como máximos permitidos en normas locales e internacionales.
- Establecer las posibles correlaciones inter-elementales.

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

---

### 4.1 EQUIPOS

La liofilización de las muestras de hígado y músculo de peces se realizó empleando un equipo Marca LABCONCO, modelo FREEZONE 6, con capacidad para liofilizar 16 muestras simultáneamente, operando a una temperatura de  $-50^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 0,293 mbar.

La digestión de muestras sólidas se realizó en un horno microondas marca CEM modelo MDS 2000, el cual cuenta con un controlador de presión y temperatura (máximo 200 psi y  $200^{\circ}\text{C}$ ), con una potencia de 630 watts. Se emplearon recipientes de teflón para altas presiones (ACV-50).

La concentración de los metales se realizó empleando los siguientes equipos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica, Marca Perkin Elmer, Modelo SIMAA 6000. El espectrofotómetro está equipado con un corrector de fondo basado en el efecto Zeeman longitudinal, emplea hornos calentados transversalmente y un detector CMOS, con capacidad de detectar hasta seis elementos simultáneamente.
- Espectrofotómetro de Fluorescencia Atómica con vapor frío, Marca Analytikjena, Modelo Mercur. Este espectrómetro posee un automuestreador AS-52 y doble amalgama de oro, de empleo optativo.

## 4.2 REACTIVOS

Se emplearon estándares unielementales de:

- Cu 1000 mg L<sup>-1</sup>, Marca Fluka Chemical
- Ni y Pb 1000 mg L<sup>-1</sup>, Marca Riedel de Haên
- Cd y Cr 1000 mg L<sup>-1</sup>, Marca Merck
- Hg, 1000 mg L<sup>-1</sup>, Marca Fluka Chemical

Los reactivos que se utilizaron para la digestión total de las muestras de peces y agua, así como para el tratamiento previo a su análisis por CV-AFS fueron los siguientes:

- Clorhidrato de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl) al 98% p/p, Marca Scharlau
- Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30%, Marca Riedel de Haên
- Ácido Fluorhídrico (HF) al 48% p/p, Marca Riedel de Haên, tetradestilado en un destilador de teflón.
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 65% p/p, Marca Riedel de Haên, tetradestilado en un destilador de teflón.
- Ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) al 99.5% p/p, Marca Riedel de Haên
- Ácido Clorhídrico (HCl) AL 35% p/p. Marca Riedel de Haên
- Cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) Marca Fisher Chemicals (Certificado T142-500, Hg ≤ 0.005 ppm)
- Bromuro de potasio (KBr) Marca Fisher Chemicals (Certificado P205-500, Hg ≤ 0.005 ppm)
- Bromato de potasio (KBrO<sub>3</sub>), Marca Dowell

## 4.3 METODOLOGÍA

### 4.3.1 Muestreo

El muestreo se realizó durante seis meses (junio-octubre, 2009) de manera bimensual en colaboración con el Laboratorio de Limnología del Instituto de Biología Experimental (IBE) de la UCV.

Se ubicaron cinco sectores para la toma de muestras, identificados como Estación 1 (E1), Estación 2 (E2), Estación 3 (E3), Estación 4 (E4) y Estación 5 (E5) (E1: 10°10'46" N - 67°43'25" W; E2: 10°07'23" N - 67°44'48" W; E3: 10°09'02" N - 67°49'46" W; E4: 10°14'00" N - 67°45'02" W; E5: 10°10'52" N - 67°38'20" W) tal como se muestra en la Figura 4.

Las muestras de agua se recolectaron en cada una de las estaciones a tres profundidades diferentes (superficial-intermedia-fondo), tomándose un volumen de 1 L y almacenándose en envases plásticos tratados previamente con  $\text{HNO}_{3(c)}$  al 10%, para garantizar su limpieza.

Durante el muestreo se tomaron, adicionalmente, otros datos como temperatura, pH, conductividad del agua y oxígeno disuelto.

Los peces a considerar en el estudio fueron capturados el mismo día del muestreo en colaboración con efectivos de la Guardia Nacional adscritos a la vigilancia costera del Lago de Valencia. Una vez recolectadas las muestras se mantuvieron refrigeradas hasta su llegada al laboratorio. Las muestras de músculo e hígado de peces se obtuvieron mediante la disección de los peces en el laboratorio del ICTA.



**Figura 4.** Sitios de toma de las muestras en el Lago de Valencia <sup>[50]</sup>

#### 4.3.2 Preservación de las muestras de agua y peces

Las muestras de agua fueron filtradas empleando un filtro de membrana de Nylon de 0,45  $\mu\text{m}$ , de 25 mm de diámetro, marca Millipore Analítica y fueron almacenadas en envases plásticos y acidificadas con  $\text{HNO}_{3(c)}$  tetradestilado hasta llevarlas a  $\text{pH} < 2$ . Con este tratamiento, las muestras de agua refrigeradas a  $4^\circ\text{C}$  pueden mantenerse hasta un lapso de tres meses para el análisis de la mayoría de los elementos, excepto el Hg para el cual se preservan por 28 días.

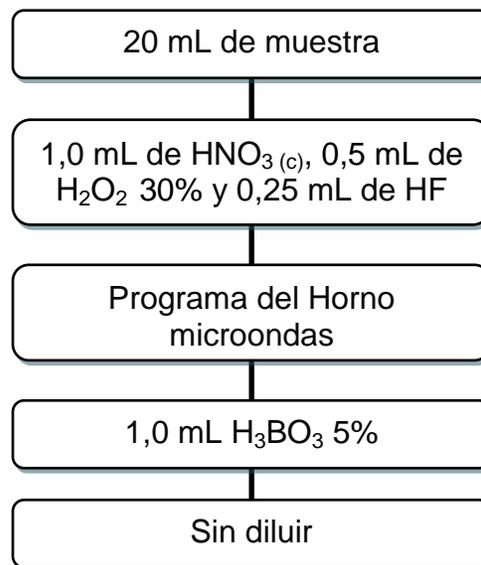
Para las muestras de peces, se identificó la especie, sexo, peso y talla. Posteriormente, estos fueron disectados para tomar las muestras de músculo e hígado, los cuales se preservaron a  $-30^\circ\text{C}$  hasta su liofilización y digestión ácida.

### 4.3.3 Tratamiento de las muestras

Para el tratamiento químico de las muestras se emplearon metodologías optimizadas previamente <sup>[40,41]</sup> y que se describen a continuación.

#### *a. Muestras de agua*

Las aguas no requieren tratamiento adicional para el análisis mediante ETAAS. Sin embargo, para la determinación de Hg mediante CV-AFS se requirió de un tratamiento de oxidación previo. Adicionalmente, se digestaron las muestras de agua completas sin filtrar la cual fue asistida por horno microondas y cuyo procedimiento se muestra en el esquema de la Figura 5.



**Figura 5.** Esquema de digestión total para la disolución de las muestras de peces

El programa de digestión utilizado se describe en la Tabla 12. Este programa esta adaptado para un número de 6 envases.

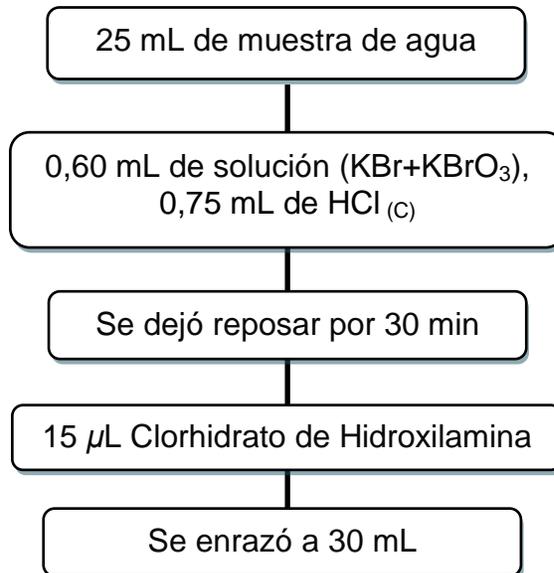
**Tabla 12.** Programa de digestión de las muestras de agua cruda en el Horno Microondas <sup>[51]</sup>

ETAPA	(1)
POTENCIA (%)	60
PRESIÓN (PSI)	15
TIEMPO (min)	15:00
TAP* (min)	5:00
FAN SPEED, %	100

\*TAP: tiempo que permanece la muestra a la presión indicada.

### ***Tratamiento de las aguas para el análisis de Hg en CV-AFS***

Para la determinación de mercurio total en las muestras de aguas se utilizó la técnica de CV-AFS. Para ello, las muestras de agua fueron tratadas según el procedimiento descrito en el manual de aplicaciones del equipo y que se especifica en la Figura 6.



**Figura 6.** Esquema descrito para el análisis de Hg en aguas

La solución de KBr y  $\text{KBrO}_3$  se preparó a partir de la mezcla de 0,278 g de  $\text{KBrO}_3$  en 50 mL de agua y 1,190 g de KBr en 50 mL. Para la solución de clorhidrato de hidroxilamina al 12 % se requirió de 6 g de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en 50 mL de agua.

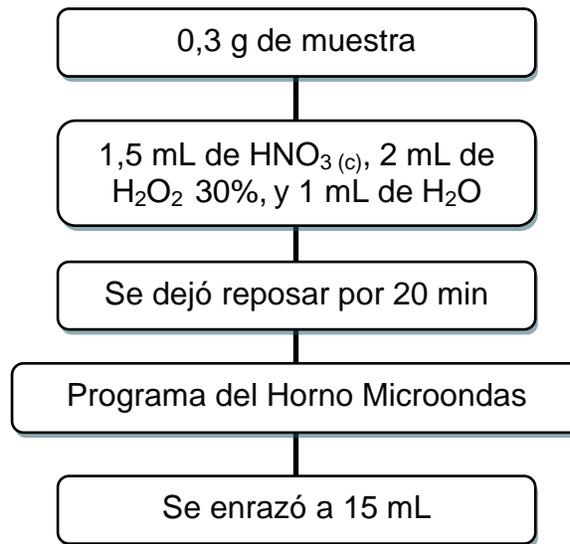
Debido a la elevada sensibilidad del equipo, fue necesario destilar el  $\text{HCl}_{(c)}$  por lo menos una vez y así evitar posibles contaminaciones.

### ***b. Muestras de peces (músculo e hígado)***

Una vez diseccionados los peces y separados el hígado y el músculo se procedió a la liofilización, en el cual las muestras se cortaron en trozos y se llevaron a un balón de 250 mL, donde se congelaron con nitrógeno líquido y llevados al equipo de liofilización. Las muestras se dejaron en vacío por 24 horas a  $-50^\circ\text{C}$  y 0,293 mbar hasta deshidratarse por completo.

Una vez liofilizadas, fueron pulverizadas y almacenadas en bolsas plásticas rotuladas dentro de un desecador hasta su posterior disolución.

El procedimiento de digestión total utilizado (Figura 7) fue optimizado por Aru, R<sup>[40]</sup>



**Figura 7.** Esquema de digestión total para la disolución de las muestras de peces

El programa de digestión del horno microondas empleado para las muestras de peces se muestra en la Tabla 13. Este programa está adaptado para 6 envases. Las adaptaciones para 4 y 9 envases se muestran en el Apéndice 1.

**Tabla 13.** Programa de digestión de las muestras de peces en el Horno Microondas <sup>[51]</sup>

ETAPA	(1)	(2)	(3)
POTENCIA (%)	65	90	90
PRESIÓN (PSI)	40	85	135
TIEMPO (min)	15:00	15:00	10:00
TAP* (min)	10:00	10:00	10:00
FAN SPEED, %	100	100	100

\* TAP: tiempo que permanece la muestra a la presión indicada.

### ***Tratamiento de las muestras de peces para la determinación de Hg en CV-AFS***

Para las muestras de músculo e hígado de peces fue necesaria la optimización de la oxidación previa, ya que se observó que al usar las condiciones empleadas en las aguas no se generaron resultados cuantitativos que pudiesen ser validados.

Para ello, se estudio el efecto de la etapa de oxidación de las muestras y la concentración de los ácidos  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  en las muestras sobre la señal atómica de fluorescencia.

Adicionalmente, se realizó una optimización de las concentraciones de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  y clorhidrato de hidroxilamina empleando un diseño Box Behnken.

#### ***c. Análisis químico de las muestras***

Las muestras, una vez en solución, fueron analizadas para determinar el contenido de metales. Para el análisis de Cd, Cr, Cu, Ni y Pb se empleó la técnica de ETAAS, mientras que para el análisis de Hg se empleó la técnica de CV-AFS.

Las condiciones operacionales empleadas en CV-AFS se encuentran resumidas en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Condiciones de operación del CV-AFS \*

CV-AFS	Flujo de argón	5 (L h <sup>-1</sup> )
	Carga (loop) de muestra	1000 (μL)
	Reductor	( SnCl <sub>2</sub> ) 2-6%
	Solución de transporte	(HCl) 1,8%

\* De acuerdo a los resultados de optimización.

La determinación mediante ETAAS se realizó en modo multielemental para el análisis de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb. Para ello se empleó la metodología optimizada por Azualde, Z<sup>[52]</sup> y Aru, R<sup>[40]</sup> donde se emplea como modificador químico 5 μg de Pd + 3 μg de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El volumen de inyección fue de 20 μL. En el Apéndice 2 se muestra la validación realizada por Azualde, Z<sup>[52]</sup> y Aru, R<sup>[40]</sup> y en la Tabla 15 se muestra el programa general de calentamiento.

**Tabla 15.** Programa de temperaturas para ETAAS en la determinación multielemental de Cd, Cu, Cr, Ni y Pb en muestras de agua, músculo e hígado de peces<sup>[52]</sup>

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)	Flujo de Ar (mL min <sup>-1</sup> )
Secado I	110	1	20	250
Secado II	130	5	10	250
Calcinado	550	10	20	250
Enfriamiento	30	1	2	250
Atomización	2300	0	6	*
Limpieza	2450	1	3	250

\* Tiempo de lectura: entre 2,0 y 5,0 s de acuerdo a cada analito

En la Tabla 16 se muestran los intervalos de concentración de los patrones utilizados para la determinación multielemental de los elementos junto con las longitudes de onda y tiempos de integración de la señal empleados para cada analito.

**Tabla 16.** Condiciones instrumentales empleadas para las medidas en ETAAS <sup>[52]</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Intervalo (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Tiempo lectura (s)</b>
<b>Pb</b>	3,75 - 15	283,3	3,0
<b>Cd</b>	0,5 – 2,0	228,8	2,5
<b>Ni</b>	3,75 – 15	232,0	3,5
<b>Cr</b>	2 – 8	357,9	4,0
<b>Cu</b>	6,25 – 25	324,8	5,5

***d. Validación de la metodología para la determinación de Hg por CV-AFS en músculo e hígado de peces***

El análisis de Hg en músculo e hígado de peces se realizó a través de la técnica de CV-AFS, cuya metodología se optimizó y validó mediante el análisis por triplicado de la muestra certificada de NIST-1566b de tejido de ostras y BCR-185R para el hígado de bovino. La validación de la metodología para el análisis de las muestras de hígado de bovino se realizó a través del porcentaje de recuperación ya que no se dispuso del material certificado apropiado que validara el contenido de Hg.

***e. Estudio ambiental de las muestras***

El estado ambiental de aguas y peces de acuerdo al contenido de metales pesados se determinó mediante la comparación de las concentraciones obtenidas con

los valores máximos establecidos por las Normas COVENIN 1087 <sup>[34]</sup> y 1766 <sup>[35]</sup> en peces y el Decreto 3.219, 1999 <sup>[37]</sup> que clasifica las aguas del Lago de Valencia como aguas de riego con fines agropecuarios, así como los de la EPA para aguas dulces. Asimismo, se realizaron estudios de correlaciones múltiples utilizando el coeficiente de Spearman, el cual es poco sensible a los datos anómalos, para determinar los elementos que provengan de una fuente común y las dependencias de dichas concentraciones con ciertas condiciones específicas.

#### **4.4 LUGAR DE TRABAJO**

El tratamiento de las muestras y el análisis químico fue realizado en los laboratorios del Centro de Química Analítica (CQA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

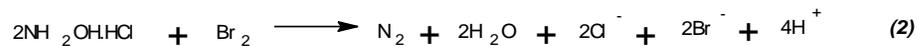
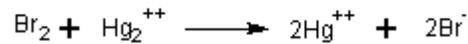
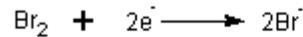
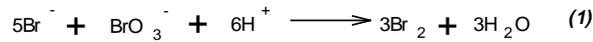
### 5.1 Validación y optimización de la metodología para el análisis de Hg en músculo e hígado de peces a través de la técnica de espectrometría de fluorescencia atómica por vapor frío (CV-AFS)

#### *Efecto de la etapa de oxidación de las muestras*

La metodología propuesta por el manual de aplicaciones del equipo indica que las muestras orgánicas no requieren de oxidación previa al análisis por CV-AFS. En el caso del análisis en muestras de agua, el paso de la oxidación es requerido.

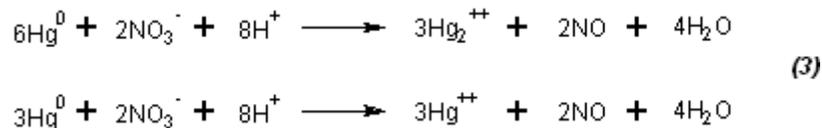
En el caso del análisis de Hg en las muestras de músculo e hígado de peces se consideró que el paso de la oxidación no era necesario, pues, las muestras habían sido llevadas a digestión con ácidos oxidantes. Sin embargo, un análisis previo de la muestra certificada NIST-1566b de tejido de ostra realizado sin aplicar el paso de oxidación arrojó concentraciones muy bajas respecto a los valores certificados. Posteriormente, al realizar el análisis aplicando el paso de oxidación similar al empleado con las muestras de aguas, proporcionó mayores valores de concentración pero todavía menores que las certificadas.

La oxidación de las especies de mercurio se realiza mediante el empleo de una mezcla de  $\text{KBr}/\text{KBrO}_3$  la cual proporciona el  $\text{Br}_2$  (1), que oxida el Hg (I) a Hg (II). Seguidamente, se agrega una solución de clorhidrato de hidroxilamina, la cual actúa como pre-reductor reaccionando directamente con el  $\text{Br}_2$  en exceso (2) en la solución de muestra:



De acuerdo a estas ecuaciones, la generación del  $\text{Br}_2$  se realiza en medio ácido, pero si es demasiado fuerte o hay iones  $\text{Cl}^-$  en solución, podría inhibir la reducción del  $\text{Br}_2$  en exceso por la hidroxilamina, el cual actuaría, posteriormente como interferente inhibiendo la reducción del mercurio por el  $\text{SnCl}_2$ .

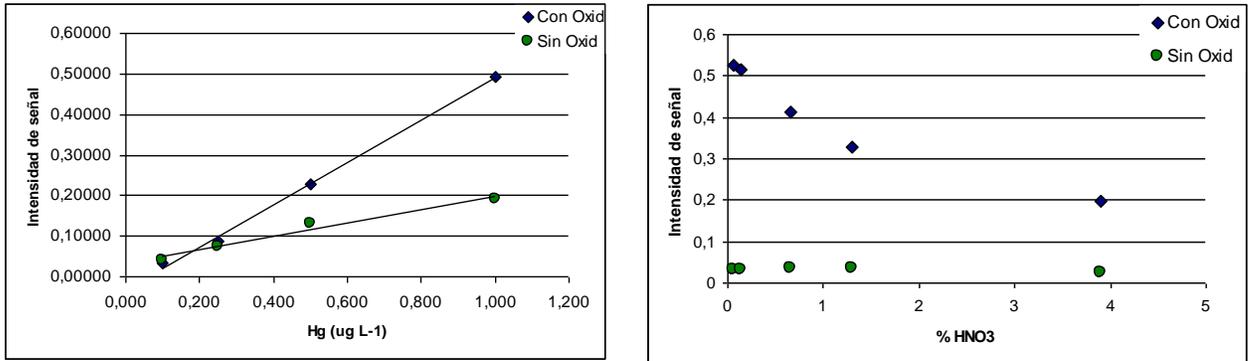
De manera adicional, la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en medio ácido podría oxidar las especies  $\text{Hg}^0$  producidas, de acuerdo a la ecuación 3:



Algunas de estas suposiciones fueron comprobadas al estudiar el efecto de la concentración de ácido de las muestras y del paso de la oxidación en la señal de fluorescencia empleando ácido nítrico. Para ello se siguió el procedimiento de oxidación convencional aplicado a las muestras de aguas.

Los resultados que se muestran en la Figura 8 indicaron que la sensibilidad de la técnica (es decir la generación del vapor de mercurio) mejora notablemente al aplicar el

paso de oxidación y que la acidez de las muestras disminuye la señal de manera drástica.

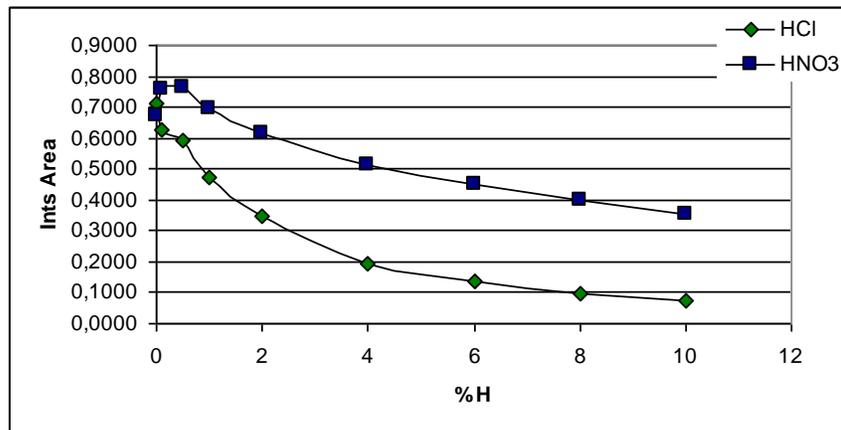


**Figura 8.** Efecto de la oxidación de las muestras en la señal

### ***Efecto del tipo y concentración del ácido de las muestras en solución***

Los resultados de los ensayos realizados para estudiar el efecto del tipo y concentración del ácido de las muestras en solución se muestran en la Figura 9, en donde se observa que cuando la muestra se encuentra en concentraciones de ácido superiores a 1% la señal disminuye y que este efecto es mucho mayor cuando se utiliza ácido clorhídrico.

En base a estos resultados se decidió disminuir al máximo la cantidad de ácido nítrico empleado en la digestión de las muestras y optimizar las condiciones de la oxidación y generación del vapor frío de Hg.



**Figura 9.** Efecto del tipo y concentración de ácido

### ***Optimización del paso de oxidación y generación del vapor frío por AFS***

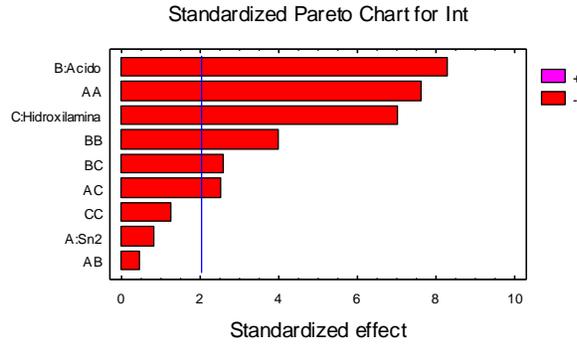
Se aplicó un diseño Box Behnken con dos réplicas para determinar el efecto de las concentraciones óptimas de ácido nítrico, cloruro de estaño y el clorhidrato de hidroxilamina en la generación del vapor frío de Hg en las muestras de músculo e hígado de peces por la técnica de CV-AFS. Los factores y niveles empleados en el diseño se encuentran detallados en la Tabla 17. Las muestras de peces empleadas fueron llevadas a solución empleando la menor cantidad de ácido que fue posible.

**Tabla 17.** Factores estudiados en el diseño Box Behnken

Niveles	Factores		
	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> (c)	Clorhidrato de hidroxilamina
+1	10%	6%	30%
0	6%	3%	20%
-1	0,1%	0,1%	10%

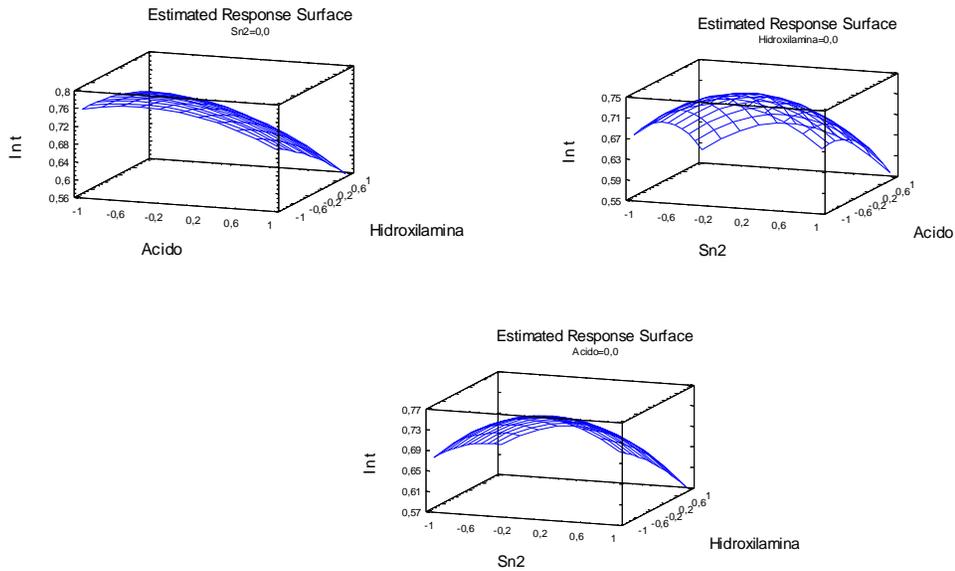
Los resultados obtenidos se muestran en el Diagrama de Pareto (Figura 10) donde se observa que, el aumento de la concentración de los factores evaluados

contribuye significativamente y negativamente a la señal de fluorescencia, así como efectos combinados entre los factores.



**Figura 10.** Diagrama de Pareto para el diseño Box Behnken

Las superficies de respuesta obtenidas (Figura 11) muestran la curvatura característica de la consecuencia de los efectos combinados observados.



**Figura 11.** Superficies de respuestas estimadas por el diseño Box Behnken

Las condiciones óptimas determinadas por el paquete estadístico a las cuales se obtiene la mayor señal analítica son las mostradas en la Tabla 18 y resultan diferentes a las propuestas en el procedimiento original empleado en el análisis de aguas.

**Tabla 18.** Resultado del análisis con el diseño Box Behnken

<b>Factores</b>	<b>Nivel optima</b>	<b>Concentración óptima %</b>
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,133611	6,53
HNO <sub>3</sub> (c)	-0,403081	1,86
Clorhidrato de hidroxilamina	-1	10

### ***Validación de la metodología***

La validación de la metodología para la determinación de Hg en tejido de peces mediante CV-AFS se realizó empleando el material certificado NIST-1566b, el cual se llevo a solución mediante la digestión ácida asistida por hornos microondas empleando la menor cantidad de HNO<sub>3</sub> y empleando las concentraciones optimizadas de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O y clorhidrato de hidroxilamina.

La prueba estadística *t* de *student* realizada indicó que no existen diferencias significativas entre el valor obtenido ( $0,0362 \pm 0,0003 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) y el certificado ( $0,0367 \pm 0,0013 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) para un nivel de confianza del 95%.

En la validación en la muestra de hígado de peces se empleó el porcentaje de recuperación (%R), obteniéndose un valor de 105%, el cual resulta aceptable.

En el Apéndice 2 se muestran los resultados obtenidos, así como los reportados para la validación de aguas en CV-AFS por Sepúlveda, G <sup>[41]</sup>. En ese mismo apéndice se muestran los resultados de la validación del análisis de los otros metales por ETAAS

en muestras de aguas, músculo e hígado de peces, realizados en un trabajo previo por Arú, R <sup>[40]</sup>.

## 5.2 Figuras de mérito obtenidas en las diferentes metodologías de análisis

En la Tabla 19 se muestran los límites de detección obtenidos para cada uno de los elementos analizados y las masas características, comparados con los valores reportados.

**Tabla 19.** Límites de detección LOD y masas características  $m_c$

Elemento	$m_o$ Obtenida (pg)	$m_o$ Reportada (pg)* <sup>[60]</sup>	LOD Obtenido ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOD Reportado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Cd	1,90	1,3	0,0220	0,0060
Cu	20,0	17,0	0,2950	0,1700
Cr	6,3	7,0	0,0920	0,0200
Ni	23,0	20,0	0,2770	0,0200
Pb	44,7	30,0	0,2950	0,2000
Hg	---	---	0,0090	0,0018

$m_o$  : masa característica, masa de analito equivalente a una señal de absorbancia de 0,0044 ua.  
LOD: Límite de detección ( $3\text{sds}/m$  donde  $m$  = pendiente de la curva de calibración)

## 5.3 Análisis de las muestras de agua recolectadas en el Lago de Valencia

Las concentraciones determinadas para los metales Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb en las muestras de agua recolectadas en el Lago de Valencia se presentan en el Apéndice 3. En la Figura 12 se muestran dichos valores en función del número de muestra recolectada, del 1 al 45. Como se mencionó en la sección de Metodología, en cada sector de muestreo (cinco en total) se tomaron muestras a tres profundidades

diferentes, por lo que las muestras del 1-15 representan el muestreo del mes de junio, del 16-30 al mes de agosto y de 31-45 al del mes de octubre.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el orden de concentración obtenido para los metales es: Cu > Ni > Cr > Pb > Cd > Hg. Debe señalarse que aunque el Cu presentó la mayor concentración, solo tres de los datos corresponden al intervalo 5,4 – 7,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Las posibles relaciones entre la concentración y la fecha de muestreo, sector y profundidad serán analizadas en una sección posterior.

Las concentraciones de los metales determinadas en las aguas filtradas, se encuentran por debajo de las concentraciones máximas permitidas por las normas nacionales, según el Decreto 3.219 <sup>[31]</sup>, y por la EPA <sup>[33]</sup> para aguas dulces, tal como se muestra en la Tabla 20.

De acuerdo al Decreto 3.219 de las normas nacionales, las aguas del Lago de Valencia se encuentran en la clasificación de aguas Tipo 2, Sub-tipo 2B en la cual se especifica que dichas aguas son destinadas a usos agropecuarios, específicamente como aguas de riego de cultivos que no sean destinados al consumo humano y para uso pecuario <sup>[32]</sup>. De ésta manera, se puede decir que las aguas del Lago de Valencia son aptas para los usos establecidos en dicho Decreto.

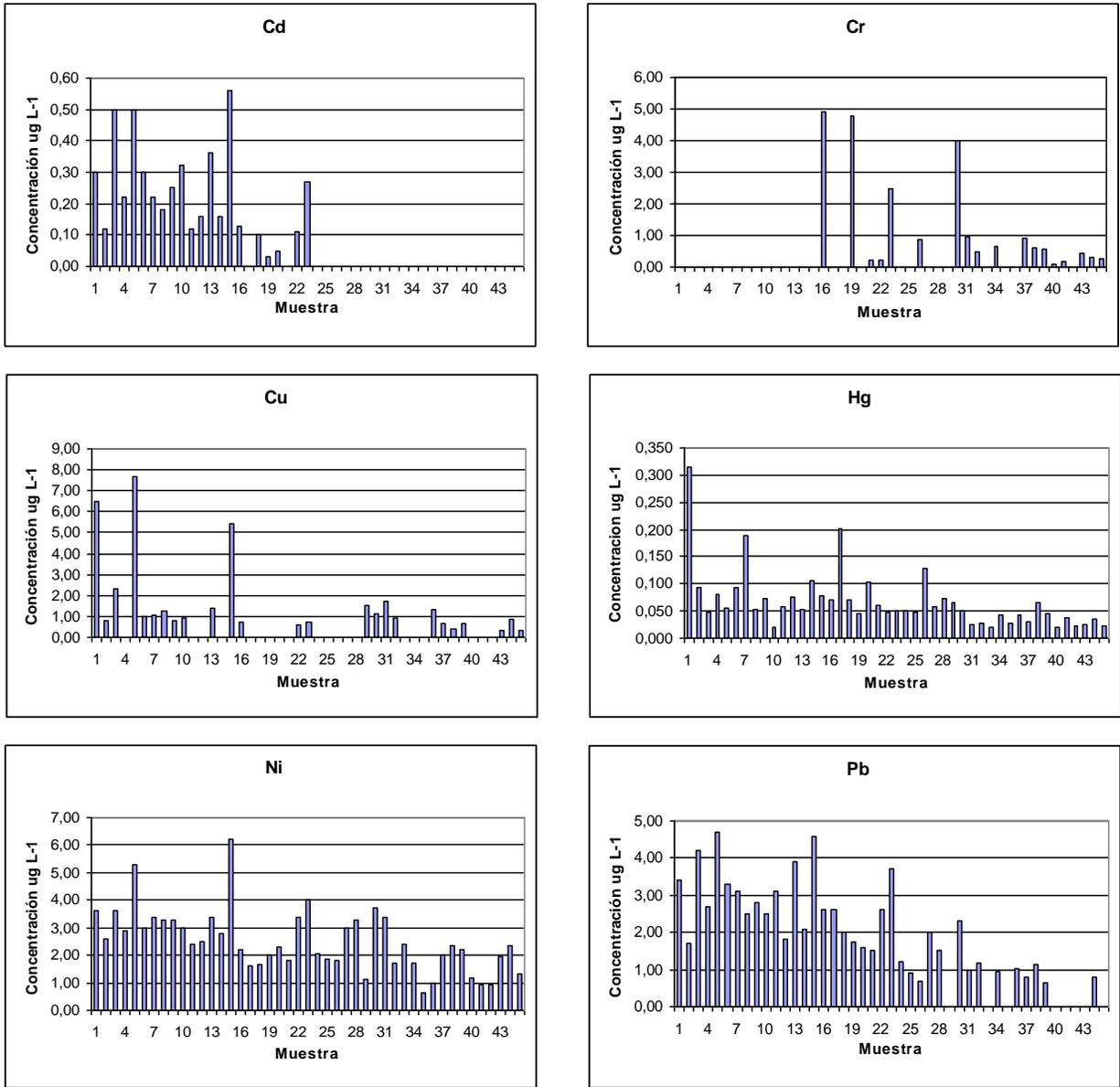


Figura 12. Concentraciones obtenidas para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni y Pb para las muestras de agua.

**Tabla 20.** Comparación de las concentraciones obtenidas con los valores máximos permitidos a nivel nacional e internacional

Elemento	Intervalo de Concentraciones obtenidas*	Concentración máxima permitida *	
		Decreto 3.219 para aguas Tipo 2 <sup>[31]</sup>	EPA para aguas dulces <sup>[33]</sup>
Cd	< LD – 0,56	5	2
Cr	< LD – 4,91	50	13
Cu	< LD – 7,70	200	16
Hg	< LD – 0,316	10	1
Ni	< LD – 6,20	500	470
Pb	< LD – 4,70	50	65

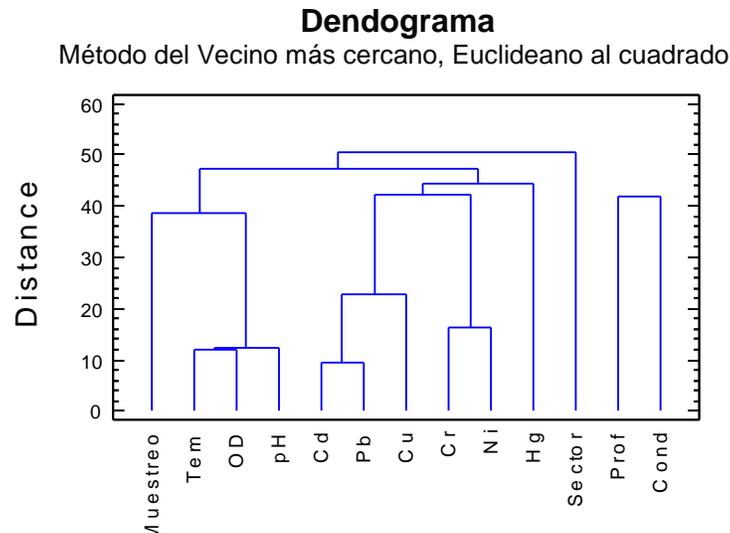
\* Concentraciones en  $\mu\text{g L}^{-1}$

### 5.3.1 Estudio de correlaciones

Con los resultados de concentración de los metales pesados disueltos en las aguas y los datos fisicoquímicos de temperatura, pH, conductividad y oxígeno disuelto tomados durante el muestreo, se realizó un análisis preliminar de agrupamiento y otro de correlaciones múltiples para determinar la forma en que los metales llegan a las aguas.

#### ***Análisis de agrupamiento***

El análisis preliminar de agrupamiento realizado mediante un análisis de cluster, mostró, tal como se observa en el dendograma de la Figura 13, que los parámetros fisicoquímicos de temperatura, pH y OD del agua se encuentran relacionados entre sí y estos varían con la fecha de muestreo. Adicionalmente, se observa que de acuerdo a su concentración, los metales se encuentran inter-relacionados y con los parámetros fisicoquímicos, los cuales guardan relación, a su vez con el sector de la toma de muestras según sus influencias antrópicas.



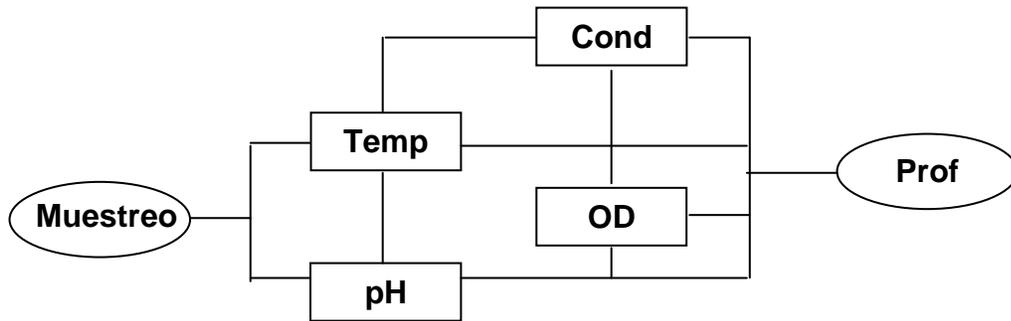
**Figura 13.** Dendograma obtenido para las muestras de aguas

### ***Correlaciones múltiples***

El estudio de correlaciones múltiples realizado, empleando como estadístico el coeficiente de Spearman, mostró correlaciones significativas (95% de confianza) entre los parámetros fisicoquímicos, entre los elementos y entre ambos tipos de variables, tal como se muestra en el Apéndice 4.

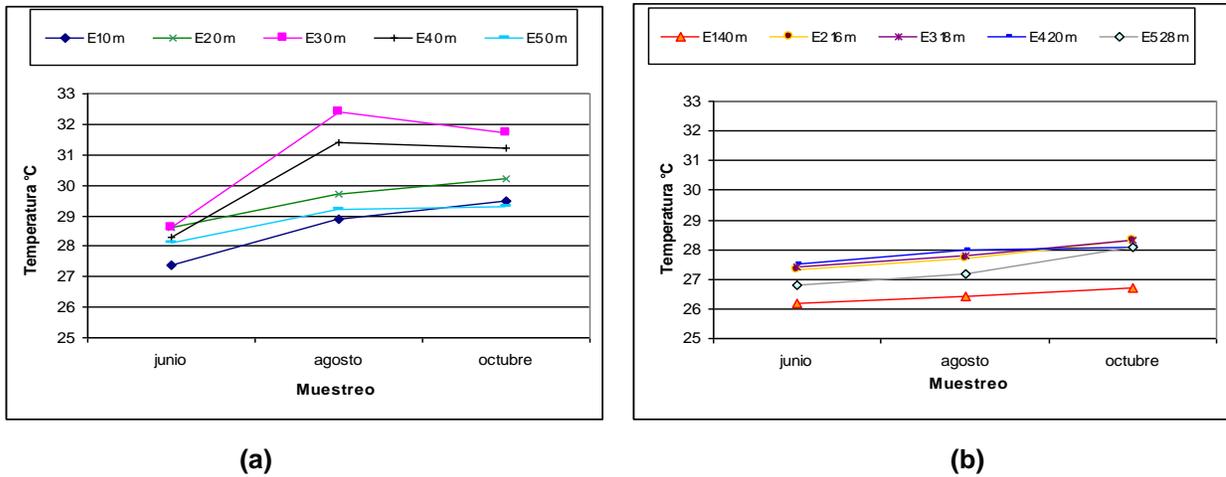
- ***Correlaciones asociadas a los parámetros fisicoquímicos de las aguas***

En la Figura 14 se muestran las correlaciones significativas determinadas entre los parámetros fisicoquímicos. De acuerdo a estos resultados, los parámetros fisicoquímicos del agua guardan relación entre sí y sus valores son afectados por la fecha de muestreo. Asimismo, estas propiedades fisicoquímicas varían según la profundidad.



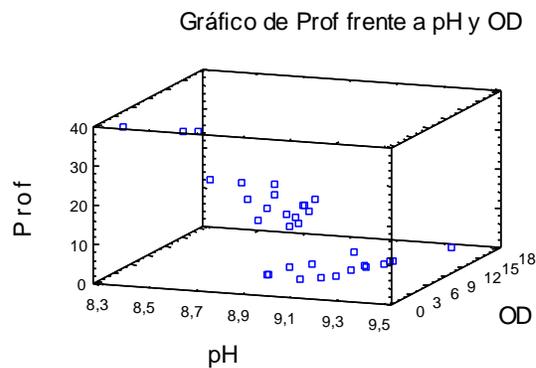
**Figura 14.** Correlaciones asociadas a parámetros físicoquímicos

La temperatura de las aguas varía con la profundidad, observándose los mayores valores y la mayor dispersión en la superficie en relación al fondo. Asimismo, se observó que la temperatura aumentó en todos los sectores entre junio y agosto, especialmente a nivel superficial (0 m). Entre los meses agosto-octubre, la temperatura disminuye, lo cual es atribuido a las precipitaciones del mes de septiembre en el estado Carabobo que provocan la regulación en la temperatura del agua del Lago. Especialmente, en los sectores 3 y 4, ubicadas al este del Lago y cercanas a la desembocadura del río los Guayos y la zona industrial de Valencia y Guacara, respectivamente, se observaron los mayores incrementos y disminución de la temperatura tal como se muestra en la Figura 15.



**Figura 15.** Temperaturas registradas para las diferentes estaciones entre los meses junio-agosto-octubre (a) superficie del Lago, (b) fondo del Lago

El pH y el oxígeno disuelto en las aguas se encuentran directamente relacionados, e influenciados por la profundidad, tal como se muestra en la Figura 16.

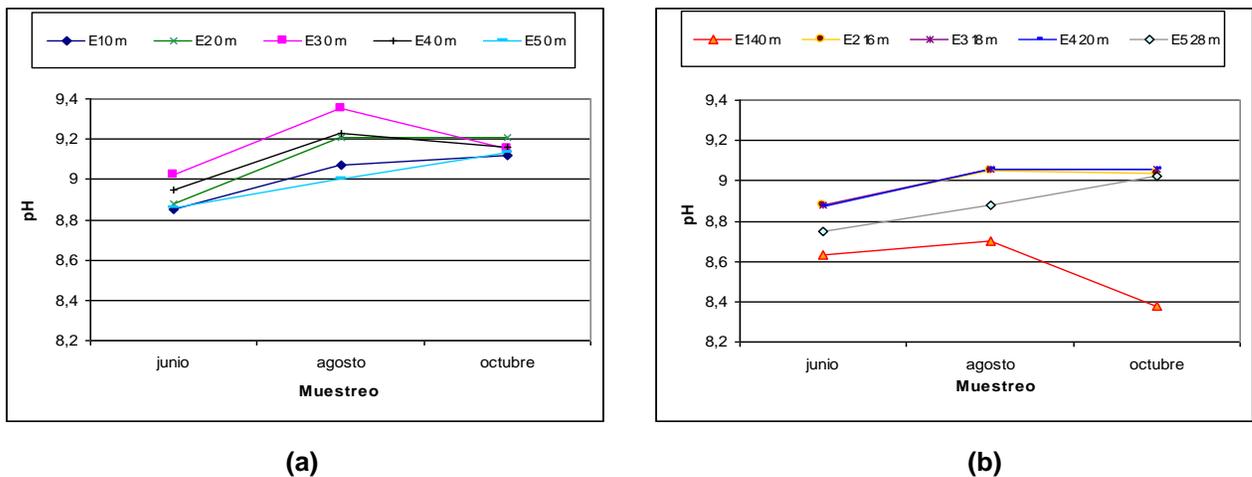


**Figura 16.** Correlación entre la profundidad, pH y OD en las aguas del Lago de Valencia

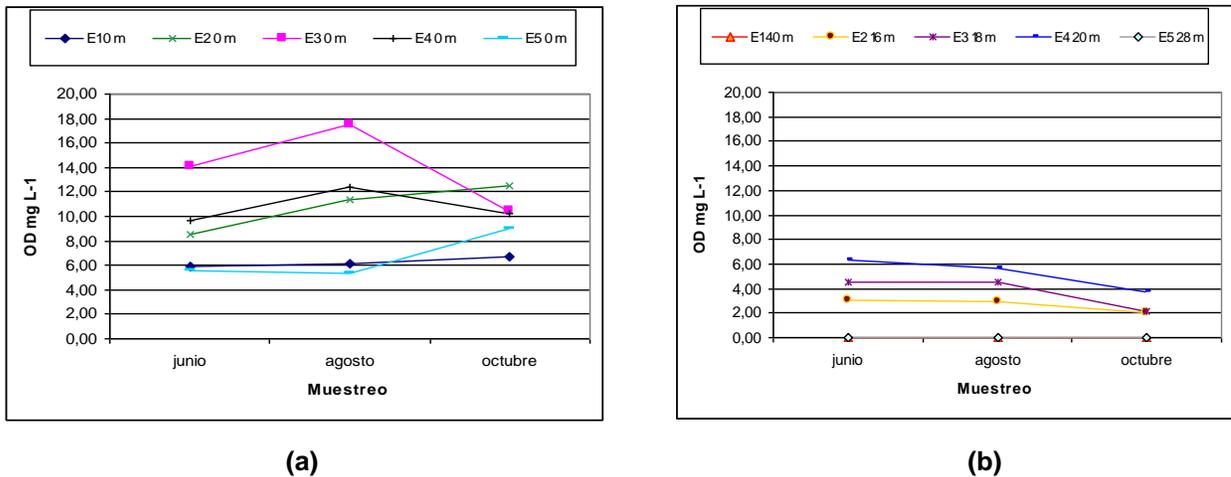
Las aguas presentaron valores de pH ligeramente básicos, siendo en la superficie mayores que en el fondo, lo cual puede ser atribuido a elevado contenido de carbonatos en los sedimentos, tal como fue señalado por Mogollón y Bifano (1990) <sup>[44]</sup> y

Luna, M (2006) <sup>[48]</sup> en estudios previos en el Lago de Valencia. Este comportamiento es similar al observado con el oxígeno disuelto.

En la superficie se observó un aumento del pH y del oxígeno disuelto (OD) entre los meses de junio-octubre, tal como se muestra en las Figuras 17 y 18. Sin embargo, específicamente en los sectores 3 y 4 a nivel superficial, esta tendencia se invirtió en el mes de octubre. Para este mes de octubre, todos los sectores muestran valores de pH y OD similares, lo cual se atribuye a los procesos de mezclado por los vientos y las precipitaciones, que provocan la homogenización de las aguas.



**Figura 17.** Valores de pH registrados para las diferentes estaciones en los meses de junio-agosto-octubre. (a) superficie del Lago (b) fondo del Lago



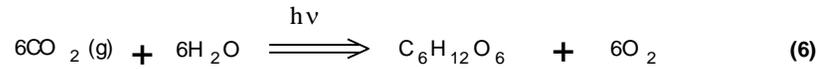
**Figura 18.** Valores de oxígeno disuelto (OD) registrados para las diferentes estaciones en los meses de junio-agosto-octubre. (a) superficie del Lago (b) fondo del Lago

Los valores de OD obtenidos en la superficie son mayores que en el fondo del Lago y se relacionan con los procesos fotosintéticos del fitoplancton, los cuales disminuyen con la profundidad.

En la superficie, las aguas se encuentran en intercambio permanente con el oxígeno y dióxido de carbono de la atmósfera representado por las equilibrios (4) y (5),



La presencia de los procesos fotosintéticos del fitoplancton en los primeros metros de la columna de agua, donde llega la luz, se produce un consumo del CO<sub>2</sub> desplazando el equilibrio (5) hacia la izquierda, reduciendo la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y de esta manera aumentando ligeramente el pH, este efecto se ve incrementado por la fuerte actividad metabólica de los mismos y que se representa por la ecuación (6).

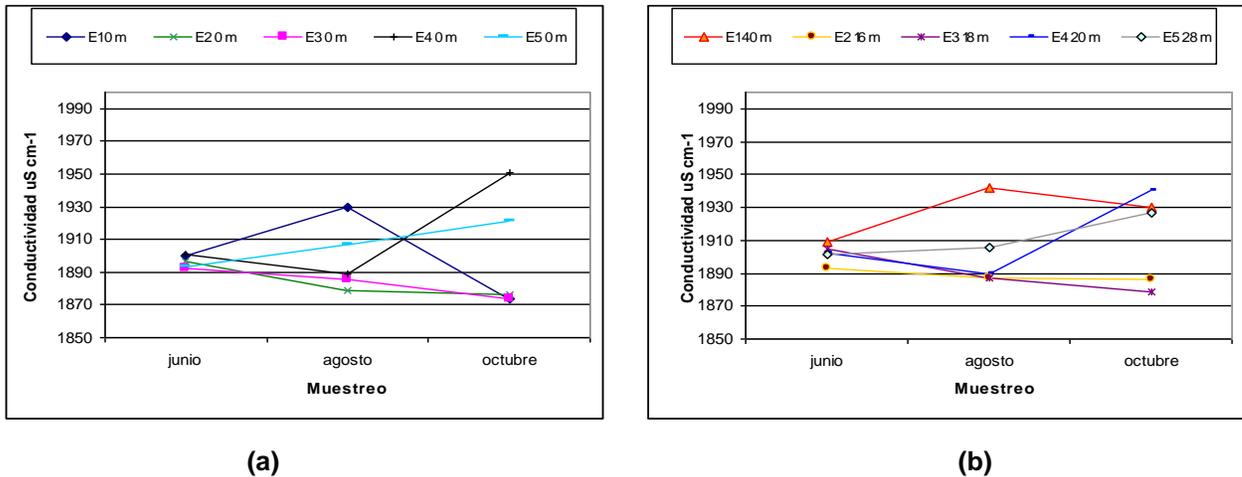


En cambio, en el fondo del Lago predominan los procesos metabólicos del zooplancton, en el cual se consume el oxígeno para generar  $\text{CO}_2(\text{g})$  lo cual provoca la disminución del pH y los niveles de OD hasta alcanzar, en algunos casos, ambientes totalmente anóxicos.

Esto explica los bajos valores de oxígeno disuelto en el fondo del Lago, como en los sectores 1 y 5 (los sectores con mayor profundidad: 41 y 29 m respectivamente) que presentan valores de  $0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Adicionalmente, la conductividad tanto a nivel superficial como en el fondo del Lago, mostró incrementos entre el mes de junio y agosto, tal como se muestra en la Figura 19 y una disminución en el mes de octubre, lo cual se atribuye a procesos de dilución en las aguas producto de las precipitaciones.

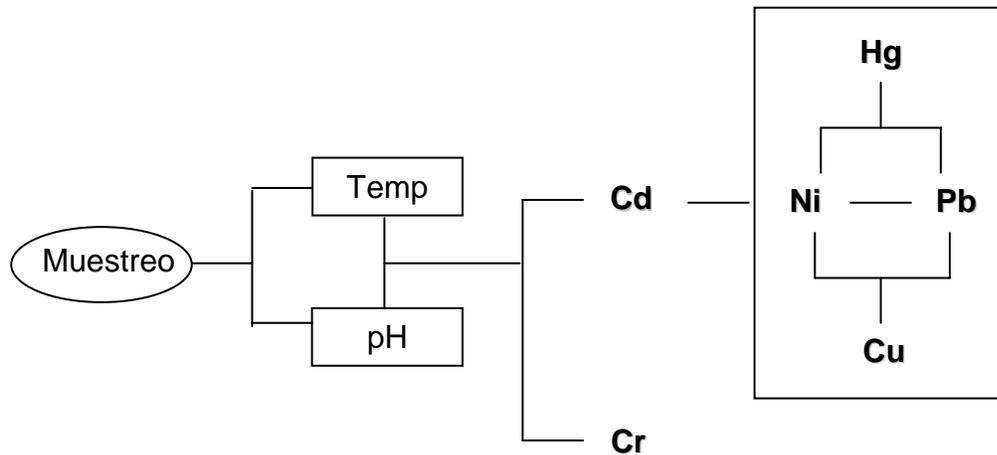
Sin embargo, en los sectores 4 y 5, ubicados en la zona de Guacara y Maracay respectivamente, se observó un fuerte incremento, de lo cual se puede pensar que la conductividad se ve afectada principalmente por la litología de las zonas por la cual drenan los ríos que desembocan al lago, en donde las aguas al estar en contacto con el material no consolidado, efectuó procesos de desorción y disolución aumentando el contenido de iones en solución y por consiguiente aumentando la conductividad.



**Figura 19.** Conductividades registradas para las diferentes estaciones entre los meses de junio-agosto-octubre (a) superficie del Lago, (b) fondo del Lago

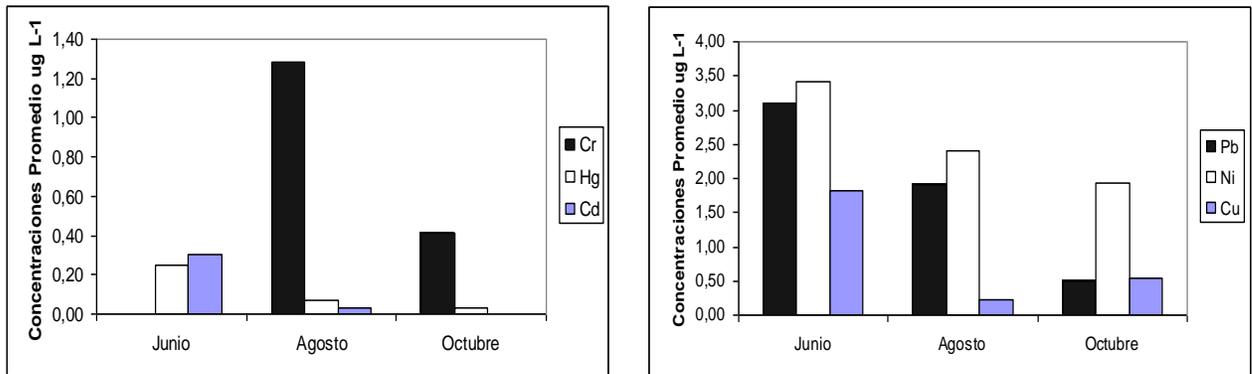
- **Correlaciones inter-elementales y con los parámetros fisicoquímicos**

Según el análisis de correlaciones múltiples realizado, los elementos se encuentran relacionados entre sí tal y a su vez con el muestreo y la profundidad, como se muestra en la Figura 20, donde se observa que el Cd se relaciona con los elementos Cu, Ni, Pb y Hg, lo que indicaría su introducción al sistema con un origen común, mientras que el Cr tiene un origen diferente ya que no se muestra relacionado con ninguno.



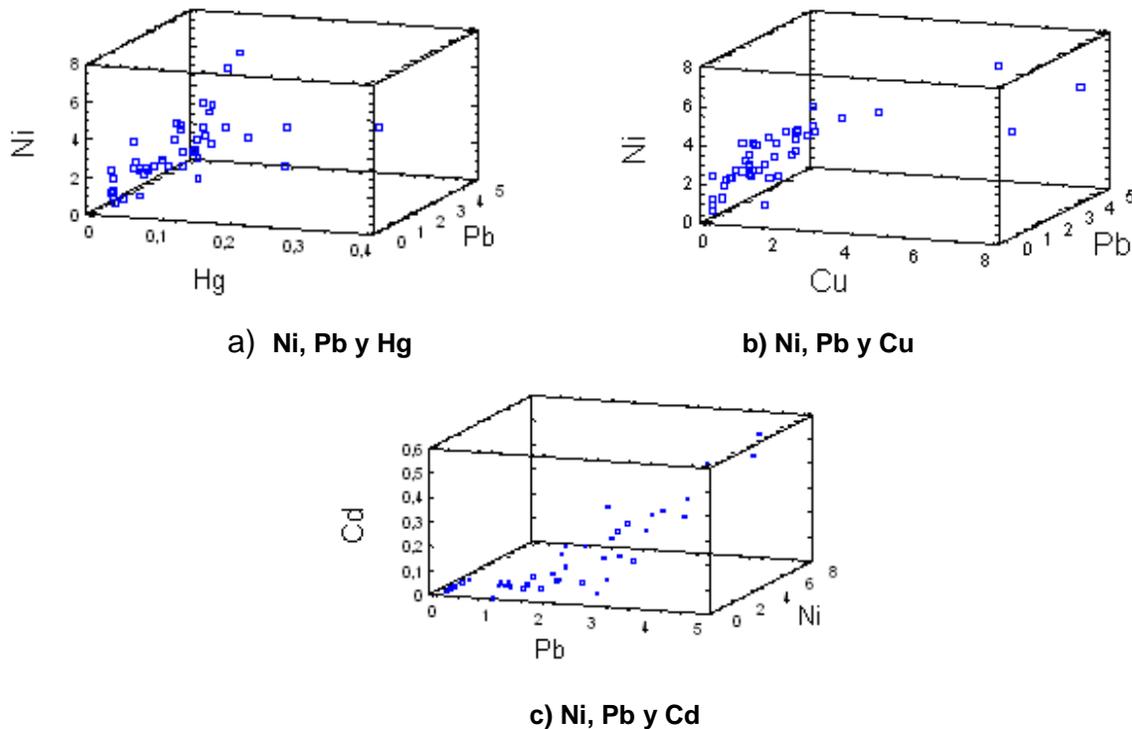
**Figura 20.** Correlaciones entre las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Ni y Pb en las aguas del Lago de Valencia

Asimismo, la concentración de los metales disueltos en las aguas disminuye con la fecha de muestreo, tal como se observa en la Figura 21, lo cual se atribuye al aumento del pH observado que disminuye la solubilidad de los metales, y con ello la conductividad, lo cual fue discutido en la sección anterior. Sin embargo, no se encontraron correlaciones significativas entre la concentración de los metales y el sector de muestreo y la profundidad, lo cual indicaría que la concentración de los metales en las aguas es bastante homogénea debido a que las diferencias de pH entre sectores no es importante a consecuencia del mezclado de las aguas que se observa en el Lago de Valencia.



**Figura 21.** Variación de las concentraciones de los metales con respecto a la fecha de muestreo

El contenido de Pb y Ni en las aguas muestra una correlación significativa con el Cu y el Hg, tal como se muestra en la Figura 22. De esta manera, se puede afirmar que los elementos Ni y Pb provienen de una fuente en común, y que de alguna u otra forma se puede encontrar relacionados con el Cu, el Hg o Cd.



**Figura 22.** Correlaciones encontradas entre metales en aguas del Lago de Valencia

La correlación entre estos metales indicaría un origen común, el cual se atribuye a las actividades antrópicas relacionadas con las actividades industriales que se encuentran alrededor del lago, tales como las industrias de papeleras, textileras, fertilizantes y pesticidas, cuyos efluentes se encuentran enriquecidos con los metales estudiados tal como se muestra en la Tabla 21.

**Tabla 21.** Principal origen antrópico de algunos metales <sup>[5,6,7]</sup>

<b>Origen industrial</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
Batería eléctricas			x				x	x	
Cementos y amiantos					x				
Fertilizantes		x	x	x	x	x	x	x	x
Minería	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Motores de vehículos			x	x	x				
Pesticidas		x		x	x	x	x		x
Papeleras y similares		x		x	x	x	x		x
Pigmentos, tintes	x		x	x	x		x	x	x
Plásticos	x		x		x				x
Textiles	x			x	x				x
Cerveceras				x					x
Alimentos diversos				x	x			x	x

Las concentraciones de los metales determinados en las aguas sin filtrar, analizadas luego de su digestión, no dieron resultados satisfactorios, ya que en algunos casos los análisis proporcionaron valores menores que los obtenidos en las aguas filtradas, por lo que se concluye que durante la conservación de las muestras, parte de los sedimentos se adhirieron a las paredes del recipiente y/o el proceso de digestión no fue eficiente.

#### 5.4 Metales pesados en muestras de de peces en el Lago de Valencia

La concentración de los metales en los peces es variable y depende de varios factores como: la especie, las condiciones ambientales en las cuales habitan, funciones metabólicas de los órganos, etc. Los peces representan una parte importante en la dieta de los seres vivos, especialmente en los humanos, constituyendo una fuente indirecta de metales, por lo que es importante determinar su contenido de metales pesados.

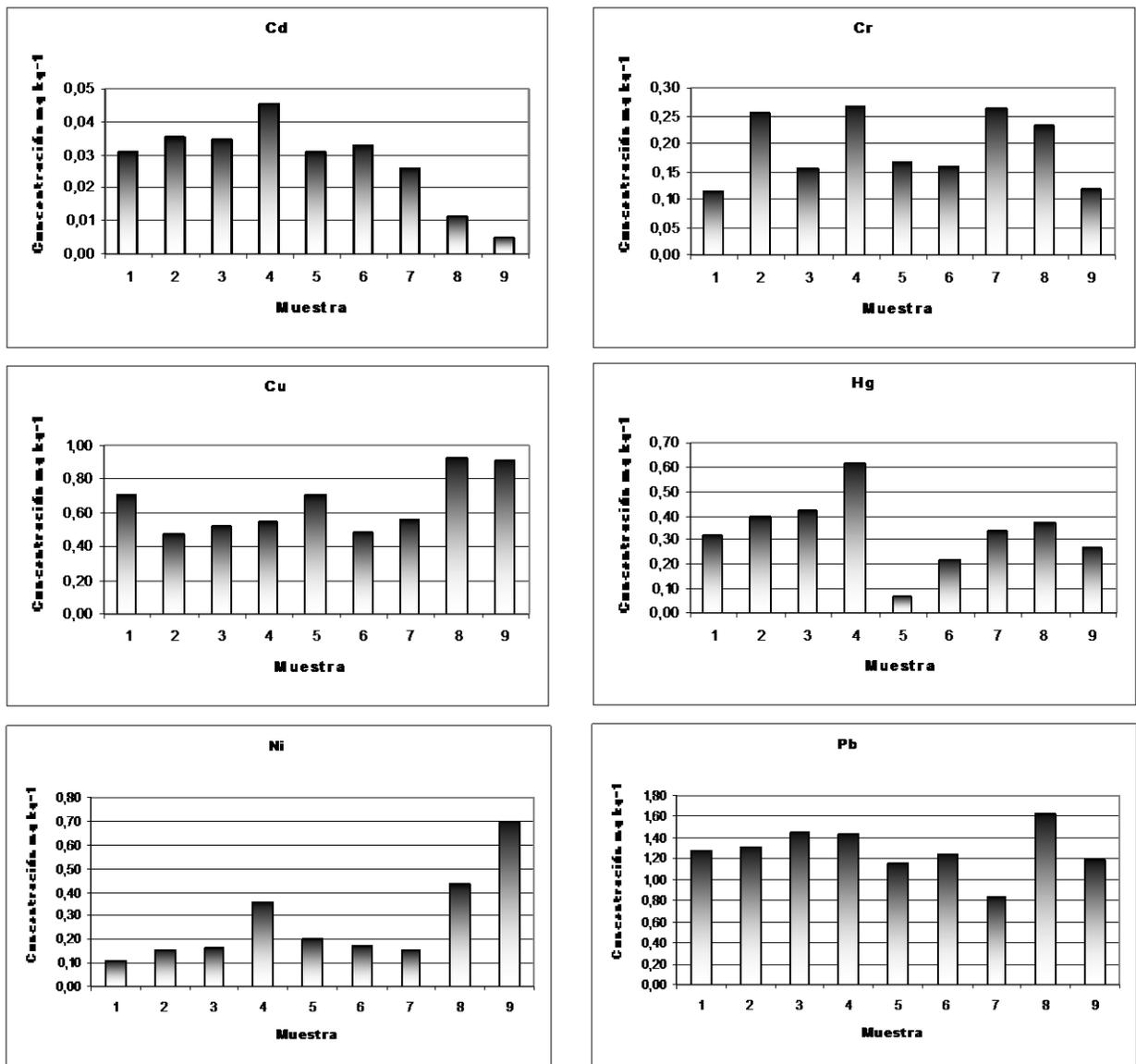
El contenido de Cd, Cu, Cr, Hg, Ni y Pb fue determinado en los tejidos peces. Se recolectaron dos especies: Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) y Guabinas (*Hoplias malabaricus*), de las cuales se contó con siete y dos ejemplares, respectivamente. Las concentraciones de los metales determinadas en las muestras de músculo e hígado, así como los datos biométricos de los ejemplares capturados se muestran en el Apéndice 5. Aunque el número de ejemplares capturados no fue elevado, se destaca que solo uno de los nueve era macho, situación comparable a la observada por Arú. R <sup>[40]</sup> en el muestreo del embalse Suata.

##### ***Análisis de las muestras de músculo de peces***

Las concentraciones de los metales obtenidas en las muestras de músculo analizadas se presentan en la Figura 23, en donde las 7 primeras muestras pertenecen a la especie Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) y las muestra 8 y 9 son Guabinas (*Hoplias malabaricus*).

Las concentraciones de metales obtenidas en músculo se encuentran por debajo de los valores máximos permitidos establecidos por las normas COVENIN 1087 y 1766 para sardinas, excepto para mercurio, y son menores que las señaladas para atún en conserva, tal como se muestra en la Tabla 22. De acuerdo a esto, el consumo de estos

peces representa un riesgo para la salud de acuerdo al contenido de Hg. En el caso de Pb, aunque los valores obtenidos no sobrepasan el valor máximo ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), se encuentran cercanos a dicho límite, por lo se esperaría que el consumo de estos peces resultara en un riesgo en un futuro cercano.



**Figura 23.** Concentraciones obtenidas en músculo de peces del Lago de Valencia

**Tabla 22.** Concentraciones en el músculo de peces

Elemento	Concentraciones obtenidas *		Concentraciones máximas permitidas COVENIN 1087 y 1766*	
	Tilapia	Guabina	Sardina	Atún
<b>Cd</b>	0,03 ± 0,006	0,010 ± 0,004	0,5	0,1
<b>Cr</b>	0,20 ± 0,06	0,18 ± 0,09	NR	NR
<b>Cu</b>	0,6 ± 0,1	0,92 ± 0,01	10	10
<b>Hg</b>	0,3 ± 0,2	0,32 ± 0,07	0,1	0,5
<b>Ni</b>	0,19 ± 0,08	0,6 ± 0,2	NR	NR
<b>Pb</b>	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,3	2	2

\* Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>

La concentración de los metales obtenidos en las muestras de músculo en las dos diferentes especies analizadas, arrojó resultados que difieren principalmente para Cu, que se encontró en mayor concentración en las muestras de guabinas, mientras que para el resto de los elementos son comparables. Hay que destacar que solo se analizaron muestras de dos ejemplares de guabinas, por lo que esta observación debería demostrarse posteriormente con un número mayor de ejemplares.

En la especie Tilapia, las concentraciones en músculo, basadas en las medias, decrecen en el siguiente orden: Pb > Cu > Hg > Ni=Cr > Cd. La presencia de Pb en mayores concentración que el Cu resulta inesperada, ya que es un elemento tóxico mientras que el Cu es esencial y se encuentra generalmente en concentraciones elevadas ya que está asociado a una variedad de funciones biológicas. En la especie de Guabinas el orden obtenido fue Pb > Cu > Ni > Hg > Cr > Cd.

### ***Análisis de las muestra de hígado de peces***

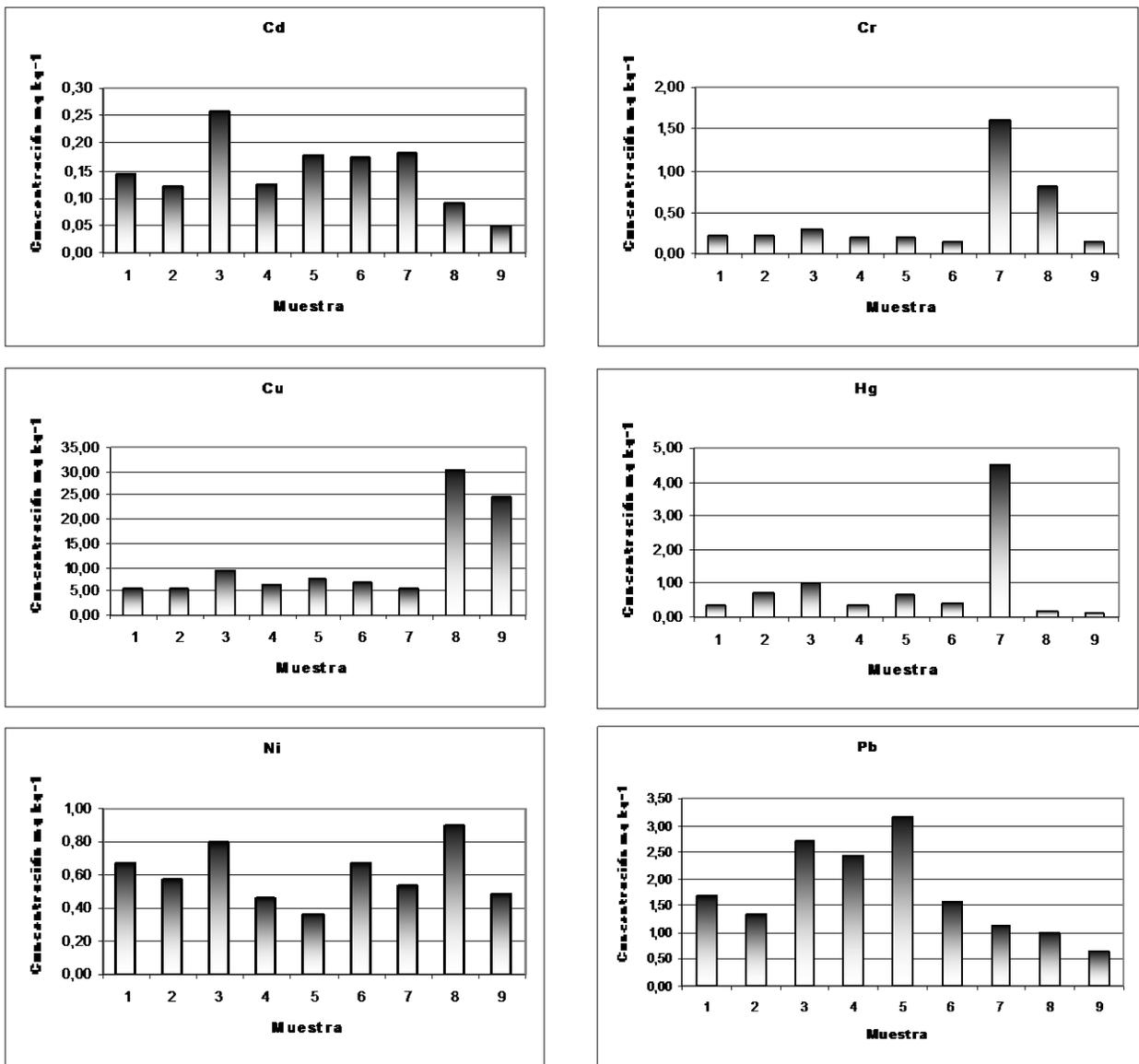
En la Figura 24, se muestran las concentraciones obtenidas para las 9 muestras de hígado de peces que fueron capturados en el Lago de Valencia, donde las 7

primeras muestras pertenecen a la especie Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) y las muestra 8 y 9 son Guabinas (*Hoplias malabaricus*).

Los valores obtenidos de concentración para las muestras de peces de ambas especies se encuentran detallados en la Tabla 23, en donde se puede apreciar que las concentraciones de los metales Hg y Pb son mayores en la especie Tilapia mientras que los de Cu y Cr son mayores en la especie de Guabina.

Las elevadas concentraciones de Cu observadas en el hígado de las Guabinas, respecto a la observada en las Tilapias, se encuentran dentro del intervalo obtenido por Arú. R <sup>[40]</sup> en la misma especie capturada en el embalse Suata. Sin embargo, las concentraciones obtenidas para el resto de los elementos, excepto Cd, son más elevadas (alrededor de cuatro veces) que las obtenidas en la misma especie en el embalse Suata.

Otra particularidad obtenida fue la elevada concentración de Hg y Cr en el hígado del único ejemplar macho capturado, el cual correspondió a la especie de Tilapia, en relación al obtenido en los ejemplares hembras.



**Figura 24.** Concentraciones obtenidas para hígado de peces del Lago de Valencia

En la especie Tilapia, las concentraciones en hígado, basadas en las medias, decrecen en el siguiente orden: Cu > Pb > Ni = Hg > Cr = Cd, encontrándose que el Cu fue el elemento que presentó la mayor concentración, resultado esperado, ya que es un elemento esencial para los peces. Así mismo, en la especie Guabina, las concentraciones basadas en los promedios obtenidas para el hígado de peces, decrece

en el siguiente orden: Cu > Pb = Ni > Cr > Hg > Cd. Este orden es diferente al obtenido en las muestras de músculo.

Aunque las normas COVENIN no aplican a tejido de hígado, es importante aclarar que en este órgano en ambas especies de peces se encontraron concentraciones de Cu y Pb mayores que los límites permitidos en sardinas y en atunes, así como de Hg en Tilapias.

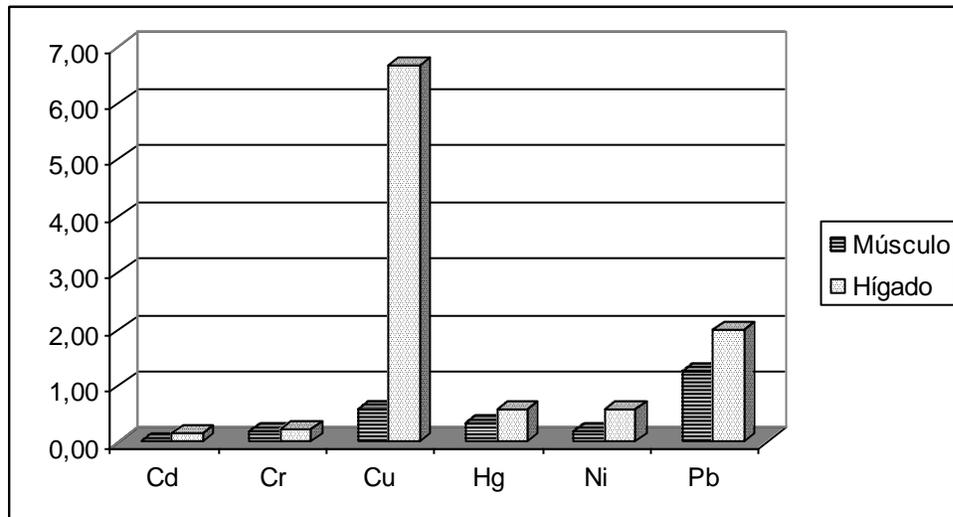
**Tabla 23.** Concentraciones obtenidas para las muestras de hígado

Elemento	Concentraciones obtenidas *	
	Tilapia	Guabina
Cd	0,17 ± 0,02	0,07 ± 0,03
Cr	0,21 ± 0,02	0,50 ± 0,46
Cu	6,7 ± 0,5	28 ± 4
Hg	0,57 ± 0,09	0,14 ± 0,06
Ni	0,58 ± 0,06	0,7 ± 0,3
Pb	2,0 ± 0,3	0,8 ± 0,2

\* Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>

En general, en los seres vivos, el hígado funciona como filtro de la sangre, eliminando las impurezas. Este funcionamiento es equivalente en los peces, por lo que el contenido metálico introducido por medio de la ingesta, se acumula en mayores concentraciones en el hígado que el acumulado por el músculo.

En las muestras de tejidos de peces analizadas se encontró que, efectivamente, las concentraciones de los metales es mayor en el hígado que en el músculo. Tal como se observa en la Figura 25.

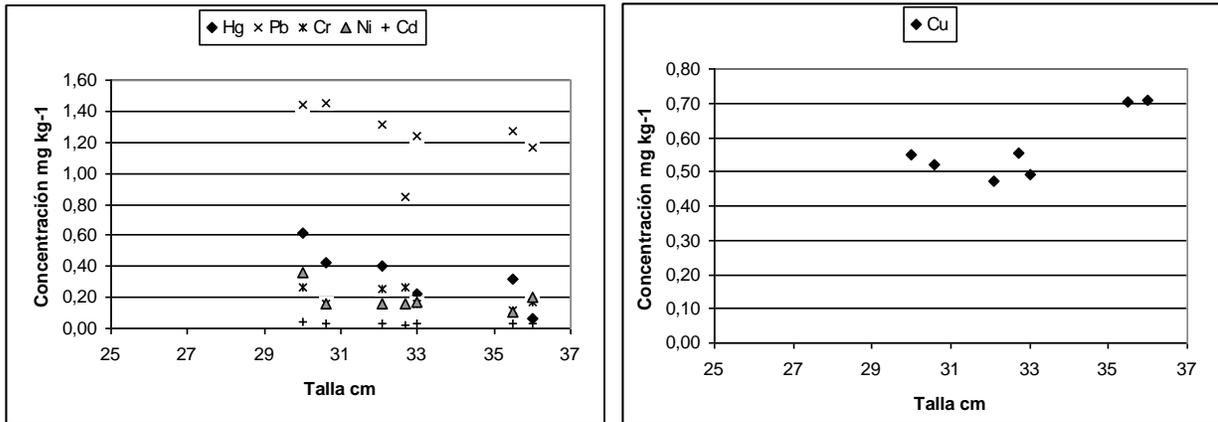


**Figura 25.** Concentraciones encontradas en las muestras de tejidos de peces

### ***Correlaciones con los datos biométricos del pez***

La talla y el peso del pez se encuentran relacionados como en la mayoría de los seres vivos. Estos parámetros, a su vez pueden guardar relación con concentraciones de los metales que contienen. En el caso de metales tóxicos esto es indicativo del proceso de biocumulación. Arú, R <sup>[40]</sup> en estudios sobre Guabinas del embalse de Suata encontró correlaciones positivas entre la concentración de Cu en Hígado con la talla y peso del pez, así como de Hg y Ni en hígado con la talla del pez.

En los peces capturados en el Lago de Valencia, tal como se muestra en la Figura 26, se observó que la concentración de los metales Cd, Cr, Hg, Ni y Pb disminuye ligeramente con la talla del pez. Por el contrario, el contenido de Cu aumenta con la talla y el peso. Esta diferencia, puede ser atribuida a que el Cu reacciona con las proteínas formando complejos que le permiten fijarse fuertemente en los tejidos, lo cual no ocurre con los otros metales. A esto se le adiciona el hecho de que dichos metales no son esenciales como el Cu.



**Figura 26.** Correlaciones obtenidas entre la concentración de los metales en el músculo con respecto a la talla del pez

## VI. CONCLUSIONES

---

- ✓ La determinación de Hg mediante CV-AFS es sensible a la oxidación previa de las especies mercuriales y al nivel de acidez de las muestras, por lo que el análisis cuantitativo requiere de la optimización de la metodología, según la muestra a analizar.
- ✓ El pH de las aguas del Lago de Valencia es básico, y presenta los menores valores en el sector 5 que corresponde a la influencia de las actividades antrópicas de la ciudad de Maracay y su sector industrial, y es más básico en el sector 3 que corresponde a la influencia de la desembocadura del Río Los Guayos que acarrea el aporte urbano de la ciudad de Valencia. Asimismo, disminuye con la profundidad, y aumenta y se homogeneiza en el período de lluvias, a consecuencia del aumento de la actividad fotosintética en el Lago.
- ✓ Las aguas del Lago de Valencia presentan una concentración de metales disueltos que es homogénea espacialmente y que se atribuye a procesos de mezclado en el Lago. Esta concentración varía con la fecha de muestreo, disminuyendo en el periodo de lluvias debido a la disminución del pH.
- ✓ La concentración de metales disueltos en las aguas del Lago de Valencia es menor que los valores máximos permitidos por las normativas nacionales (Decreto 883) para las aguas con destino de riego, por lo que su uso no representa un riesgo ambiental, de acuerdo al contenido de metales.

- ✓ Se encontraron correlaciones positivas y significativas entre los elementos Ni, Pb, Cd, Cu y Hg que indican su introducción conjunta al lago mediante un origen común.
- ✓ Por otra parte, la concentración de metales pesados en los tejidos de peces presentó valores de Hg en el músculo, mayores que los máximos permitidos por las Normas COVENIN en sardinas y atunes, y menores para el resto de los elementos. La concentración en el hígado para casi todos los metales fue mayor que las obtenidas en el músculo y mayores que las máximas permitidas en las normativas nacionales.
- ✓ No se encontraron indicios de bioacumulación de metales en los ejemplares de peces capturados, ya que las concentraciones encontradas en los tejidos de peces no mostraron correlación con la talla o el peso del pez.

## VII. RECOMENDACIONES

---

En el análisis de muestras de peces, es importante la comparación entre ejemplares de diferente especie y sexo, por lo cual se recomienda el aumento en el número de capturas.

En el análisis de las muestras de agua sin filtrar, es recomendable realizar la digestión ácida inmediatamente a la fecha de muestreo y analizarlas, para así evitar pérdidas por la adhesión de los sólidos a las paredes del envase.

Es recomendable realizar estudios semejantes en épocas de sequía y determinar si la homogeneidad de las aguas varía y se pueden establecer correlaciones de la concentración de los metales con los sectores de toma de muestra.

## VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] **Aguilar, L.**, Blog Contaminación Ambiental. <http://contaminacion-ambiente.blogspot.com/2006/10/que-es-la-contaminacion-ambiental.html>. consultado octubre 2008.
- [2] **Camero J.P.**, (2002), Estudio actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el Parque Natural Monfrangûe. Universidad central de Extremadura. Facultad de Veterinaria. Departamento de medicina y sanidad animal. España
- [3] La Cuenca del Lago de Valencia: más allá de las orillas y más acá de las montañas. (1997), Boletín Ambiente en Letras. Año 1, N° 1. [www.tierraviva.org](http://www.tierraviva.org) consultado octubre 2008.
- [4] **Schinitman N. I.**, (2004), Metales pesados, ambiente y salud. [www.ecoportel.net](http://www.ecoportel.net) consultado octubre 2008.
- [5] **Forstner U. y Wittmann G.T.W.**, (1981), heavy metal pollution in the aquatic environment (2<sup>nd</sup> Ed). Springer-verlag. Berlin. Heidelberg New York. pp 3-70.
- [6] **MOPU**, (1982), Los residuos tóxicos y peligrosos. Dirección General del Medio Ambiente, Madrid, pag 398.
- [7] **Klein L.A., Lang M., Nash M. y Kirschner S.L.**, (1974), Sources of metals in New York City wastewater. *Journal water Pollution Control Fed.* 46, 2653-2663.
- [8] **Rosas Rodríguez H.**, (2001), Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Universidad Politécnica de Cataluña. España.
- [9] **Raudel Ramos, O.**, (2002), Agua en el ambiente: muestreo y análisis. Universidad Autónoma de Baja California. Primera edición. Mexico.
- [10] **Jiménez, B.**, (2002), La contaminación ambiental el México, Editorial Limusa, pp 194-195.

- [11] **Mercado leal, S., (2004)**, "Acumulación de metales pesados en microcrustáceos planctónicos provenientes de un embalse contaminado por relaves mineros, Embalse Rapel, Chile". Trabajo Especial de Grado. Universidad Austral de Chile. Chile.
- [12] **Gonzalez M.J., Fernandez M. y Hernandez M.L., (1990)**, Influence of acid mine water of the distribution of heavy metals in soils of Doñana National Park. Application of multivariate analysis. *Environmental technology*. 11, 1025-1032.
- [13] **Rainbow P., (1997)**, Ecophysiology of Trace Metal Uptake in Crustaceans. Estuarine, Coastal and Shelf. *SCIENCE*. 44, 169-175.
- [14] **Paredes M., (1998)**, Determinación de metales pesados en 2 especies de bivalvos en el estuario de Valdivia y la bahía de Corral (X región) mediante análisis electrotérmico. Tesis Escuela de Biología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile. Chile.
- [15] **Dobson C. y Gilpin G., (1999)**, Watersheds A Practical Handbook for Healthy Water. A Firefly Book. Canadian Cataloguing in Publication Data. 74-92 pp.
- [16] **Chen C., Stemberger R., Klaue B. , Blum J., Pickhardt P. y Folt C., (2000)**, Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnology and Oceanography*. 45 (7), 1525-1536.
- [17] **Chang S. y Reinfelder J., (2002)**, Relative importance of dissolved versus trophic bioaccumulation of copper in marine copepods. Marine Ecology Progress Series, Vol. 231: 179 -186.
- [18] **Wang X. y Yu R., (2002)**, Trace metals assimilation and release budget in *Daphnia magna*. *Limnology and Oceanography*. 47 (2). 495-504.
- [19] **Bobori D.C. y Economidis P.S., (1996)**, The effect of size, sex and season on the accumulation of heavy metals in Perch (*Perca fluviatilis L.*, pisces: percidae) in lake Koronia (Macedonia, Greece). *Toxicological and Environmental Chemistry*, vol 57: 103-121.
- [20] **Chernoff B. y Dooley J.K., (1979)**, Heavy metals in relation to the biology of the "mummichog *Fundulus heteroclitus*". *J Fish Biol* 14 (3): 309-328.

- [21] **Zhigang et al.** (2006), Environmental assessments of trace metals in sediments from Dongting Lake, Central China. *Journal of China University of Geosciences*. Vol 17 No 4 pag 310-319
- [22] **Hlavay J., Polyák K., Bôdog I. y Csôx Z.**, (1995), *Microchemical Journal* 51: 53-63.
- [23] **Lo Monaco S.**, (2008), Guía de estudio principios de geoquímica. Universidad Central de Venezuela.
- [24] **Villegas W.A.**, Análisis ultravioleta y visible: Teoría y práctica en el ejercicio profesional. [www.book.google.co.ve](http://www.book.google.co.ve) consultado octubre 2008.
- [25] **United States Environmental Protection Agency (EPA)**, (1996), Method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of silicious and organically based matrices.
- [26] **United States Environmental Protection Agency (EPA)**, (1994), Method 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludge, soils and oils.
- [27] **United States Environmental Protection Agency (EPA)**, (1998), Method 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludge, soils and oils.
- [28] **Skoog D., Holler J. y Nieman T.**, (2001), Principios de análisis instrumental, Quinta edición, Editorial Mc Graw Hill, España-Madrid, 219-123, 246, 247
- [29] **Mannin T. y Grow W.**, (1997). *The Chemical Educator*, Springer- Verlag, New York. Vol 2; Nº 1.
- [30] **Montaser A. y Golightly D.W.**, (1987), Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry, *VCH Publishers*, United States of America.
- [31] **Decreto 3.219**, (1999), Normas para la clasificación y control de la calidad de las aguas del de la cuenca del Lago de Valencia. Gaceta Oficial Extraordinaria 5.021.
- [32] **Decreto 883**, (1995), Gaceta Oficial Extraordinaria. 5.021.
- [33] **United States Environmental Protection Agency (EPA)**, (2006), National Recommended Water Quality Criteria.
- [34] **Norma venezolana COVENIN 1087** "Sardinas en conserva". 5ta revisión 1998.
- [35] **Norma venezolana COVENIN 1766** "Atún en conserva". 3ra revisión 1995.

- [36] **Guzmán R., Reyes A., Barreto M. y Gómez G.**, (1993), Contenido de cobre en el Corporo (*Prochidolus manoe*) y en el Caribe (*Serrasalmus rhombeus*) de Laguna Grande, Estado Monagas, *Zootecnia Tropical*, 11, 59-69.
- [37] **Marcano V. y Troconis A.**, (1997), Evaluación del contenido de Mercurio en el pescado expendido en la ciudad de Mérida, Venezuela, *Rev. Ecol. Lat. Am.*, Vol. 8 N°2, Art. 2 pp. 15-24, 2001
- [38] **Benzo D.**, (2001), Estudio ambiental de la distribución granulométrica de metales pesados en sedimentos del Lago de Maracaibo, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
- [39] **Castillo J., Martínez G., Acosta V. y Núñez M.**, (2005), Niveles de metales pesados en gónadas y músculo aductor del mejillón *Perna*, cultivado en la ensenada de Turpialito, Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela, *Zootecnia Tropical*, 23, 141-154.
- [40] **Aru R.** (2008), Estudio del contenido de metales pesados en aguas y peces del Embalse Suata- Edo Aragua. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela.
- [41] **Sepúlveda. G.**, (2008), Estudio ambiental del Embalse Suata de acuerdo al contenido de metales pesados en sus aguas, peces y sedimentos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
- [42] **Espiño R.**, (1989), Cronología de Metales Pesados, Fosfatos e Hidrocarburos Alifáticos en Núcleos de Sedimento del Lago de Valencia, Trabajo especial de grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- [43] **Infante, A.** (1990), Estudio limnológico comparativo del lago de Valencia (Venezuela) y el lago de Managua (Nicaragua). Informe Final de Ejecución de Proyectos. Proyectos OEA/CIECC. Caracas, 49 pp.
- [44] **Mogollón J.L.**, (1990), Comportamiento geoquímico de elementos metálicos en una cuenca tropical contaminada Valencia, Venezuela. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela.

- [45] **López L., Lo Mónaco S., Infante R. y Bifano C.**, (1998), Interacción entre la materia orgánica y sedimentos del Lago de Valencia, Venezuela, informe presentado a Fundación Polar y Fundacite Aragua.
- [46] **MARNR- JICA.**, (2000), Estudio integral de los tributarios de la Cuenca del Lago de Valencia, Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales.
- [47] **Mogollón J. y Bifano C.**, (2000), Tracking the metal distribution in the tropical Valencia Lake catchment: soils, river and lake, *Environmental Geochemistry and Health*, 22, 131- 153.
- [48] **Portillo, A.**, (2005), Peligrosa concentración de mercurio en peces del Lago de Valencia, El Carabobeño, Valencia. Venezuela, revisado agosto 2009.
- [49] **Luna M.**, (2006), Estudio de los procesos geoquímicos que controlan la composición química de las aguas subterráneas en el sector Güigüe, Lago de Valencia, Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela.
- [50] **Wikimapia** en [http://es.wikipedia.org/wiki/Lago\\_de\\_Valencia](http://es.wikipedia.org/wiki/Lago_de_Valencia) . revisado octubre 2008.
- [51] **Horno microondas marca CEM, modelo MDS 2000. Manual del equipo**, Procedimiento y programa de digestión propuesto para tejidos de peces, BI-8.
- [52] **Alzualde Z.**, (2008), “Estudio de la preconcentración de metales mediante extracción en el punto de niebla (Cloud Point Extraction CPE) y su aplicación al análisis de aceites comestibles”, Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
- [53] **Tacon, A. G. I.**, (1989), “Nutrición y alimentación de peces y camarones cultivados. Manual de capacitación”. **Project reports – No 4. pp 592.**

---



---

**IX. APÉNDICES**
**Apéndice 1. Programa de digestión de las muestras de peces en el Horno Microondas**
**Para 4 envases:**

<b>ETAPA</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>
POTENCIA (%)	60	90	90
PRESIÓN (PSI)	40	85	135
TIEMPO (min)	15:00	15:00	15:00
TAP* (min)	10:00	10:00	10:00
FAN SPEED, %	100	100	100

\* TAP: tiempo que permanece la muestra a la presión indicada.

**Para 9 envases:**

<b>ETAPA</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>
POTENCIA (%)	70	90	90
PRESIÓN (PSI)	40	85	135
TIEMPO (min)	15:00	15:00	15:00
TAP* (min)	10:00	10:00	10:00
FAN SPEED, %	100	100	100

\* TAP: tiempo que permanece la muestra a la presión indicada.

**Apéndice 2.** Concentraciones obtenidas para las muestras certificadas de aguas y peces mediante CV-AFS para la determinación de Hg y ETAAS para la determinación del resto de los elementos.

Material certificado	Concentración	Cd	Cu	Cr	Hg**	Ni	Pb
TM-26.3 Agua	Obtenida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$6,7 \pm 0,1$	$13,8 \pm 0,3$	$12,3 \pm 0,1$	---	$10,0 \pm 0,4$	$11,3 \pm 0,3$
	Certificada <sup>(I)</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$7,1 \pm 1,0$	$13,4 \pm 1,9$	$12,3 \pm 1,3$	NR	$10,2 \pm 1,3$	$10,5 \pm 1,2$
	CV (%)	0,8	1,8	0,7	---	4,0	2,3
	%R	110,9	112,6	124,3	---	110,0	110,6
NIST - 1566b Tejido de Ostra	Obtenida ( $\text{mg Kg}^{-1}_{\text{seco}}$ )	$2,43 \pm 0,06$	$71,7 \pm 1,5$	$0,29 \pm 0,01$	$0,0362 \pm 0,0003$	$1,03 \pm 0,04$	$0,307 \pm 0,002$
	Certificada <sup>(II)</sup> ( $\text{mg Kg}^{-1}_{\text{seco}}$ )	$2,48 \pm 0,08$	$71,6 \pm 1,6$	NR	$0,0371 \pm 0,0013$	$1,04 \pm 0,09$	$0,308 \pm 0,009$
	CV (%)	2,4	2	4,3	0,8	3,4	0,8
	%R	102,5	113,2	98,4	---	105,2	85,3
BCR - 185R Hígado de Bovino	Obtenida ( $\text{mg Kg}^{-1}_{\text{seco}}$ )	$0,519 \pm 0,017$	$239 \pm 7$	$0,31 \pm 0,02$	---	$0,80 \pm 0,08$	$0,144 \pm 0,022$
	Certificada ( $\text{mg Kg}^{-1}_{\text{seco}}$ )	$0,532 - 0,556$	$272 - 282$	NR	NR	NR	$0,167 - 0,177$
	CV (%)	3,2	3,1	6,6	---	9,4	15,1
	%R	96,3	90,5	105,0	105,0	86,6	113,7

\* Valores obtenidos como  $\bar{x} \pm \text{sdv}$ , N = 3

\*\* Valor reportado como Hg total en la muestra

(I) Valores expresados como  $\bar{x} \pm 2\text{sdv}$

(II) Valores expresados como  $\bar{x} \pm \text{IC95\%}$

NR: no reportado

CV: coeficiente de variación, %R: porcentaje de recuperación

**Apéndice 3.** Concentraciones obtenidas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para las muestras de aguas filtradas y los parámetros fisicoquímicos obtenidos en cada sector de toma de muestra

Muestreo	Estacion	Muestra	Prof (m)	Temp °C	OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Cond ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
Jun-09	E1	1	0	27,4	5,89	1900	8,85	3,40 ± 0,30	0,30 ± 0,10	3,60 ± 0,10	< LD	6,51 ± 0,60	0,316 ± 0,003
		2	20	27,3	4,47	1908	8,80	1,70 ± 0,90	0,12 ± 0,03	2,60 ± 0,60	< LD	0,77 ± 0,04	0,092 ± 0,007
		3	40	26,2	0,00	1909	8,63	4,20 ± 0,40	0,50 ± 0,10	3,63 ± 0,20	< LD	2,30 ± 0,40	0,048 ± 0,002
	E2	1	0	28,6	8,55	1897	8,88	2,70 ± 0,70	0,22 ± 0,09	2,90 ± 0,50	< LD	< LD	0,081 ± 0,003
		2	8	27,4	3,71	1893	ND	4,70 ± 0,40	0,50 ± 0,05	5,30 ± 0,20	< LD	7,70 ± 0,40	0,054 ± 0,002
		3	16	27,3	3,04	1893	8,88	3,30 ± 0,10	0,30 ± 0,20	3,00 ± 0,01	< LD	1,00 ± 0,20	0,093 ± 0,003
	E3	1	0	28,6	14,06	1892	9,02	3,12 ± 0,06	0,22 ± 0,03	3,40 ± 0,20	< LD	1,06 ± 0,06	0,190 ± 0,002
		2	9	27,5	6,27	1903	ND	2,50 ± 0,30	0,18 ± 0,02	3,28 ± 0,07	< LD	1,24 ± 0,02	0,052 ± 0,003
		3	18	27,4	4,47	1905	8,88	2,80 ± 0,30	0,25 ± 0,01	3,30 ± 0,20	< LD	0,77 ± 0,07	0,074 ± 0,002
	E4	1	0	28,3	9,69	1901	8,95	2,50 ± 0,30	0,32 ± 0,05	3,00 ± 0,30	< LD	0,90 ± 0,30	0,021 ± 0,007
		2	10	27,6	6,65	1902	ND	3,10 ± 0,06	0,12 ± 0,02	2,40 ± 0,20	< LD	< LD	0,058 ± 0,004
		3	20	27,5	6,37	1902	8,87	1,80 ± 0,20	0,16 ± 0,07	2,50 ± 0,20	< LD	0,00 ± 0,06	0,076 ± 0,003
	E5	1	0	28,1	5,61	1893	8,86	3,90 ± 0,10	0,36 ± 0,07	3,40 ± 0,50	< LD	1,40 ± 0,10	0,052 ± 0,003
		2	14	27,1	4,18	1900	ND	2,10 ± 0,50	0,16 ± 0,04	2,80 ± 0,30	< LD	< LD	0,107 ± 0,005
		3	28	26,8	0,00	1901	8,75	4,60 ± 0,10	0,56 ± 0,05	6,20 ± 0,20	< LD	5,40 ± 0,10	0,078 ± 0,003
Ago-09	E1	1	0	28,9	6,08	1930	9,07	2,60 ± 0,30	0,13 ± 0,03	2,20 ± 0,30	4,91 ± 0,01	0,76 ± 0,03	0,070 ± 0,003
		2	20	27,6	3,80	1936	9,05	2,60 ± 0,20	< LD	1,60 ± 0,20	< LD	< LD	0,202 ± 0,005
		3	40	26,4	0,00	1942	8,70	2,00 ± 0,30	0,10 ± 0,10	1,64 ± 0,06	< LD	< LD	0,070 ± 0,005
	E2	1	0	29,7	11,40	1879	9,21	1,76 ± 0,05	0,03 ± 0,02	2,00 ± 0,20	4,77 ± 0,05	< LD	0,045 ± 0,003
		2	8	27,9	3,42	1888	ND	1,60 ± 0,20	0,05 ± 0,02	2,30 ± 0,20	< LD	< LD	0,103 ± 0,002
		3	16	27,7	2,95	1887	9,05	1,50 ± 0,40	< LD	1,80 ± 0,20	0,20 ± 0,09	< LD	0,061 ± 0,003
	E3	1	0	32,4	17,48	1886	9,35	2,60 ± 0,30	0,11 ± 0,02	3,40 ± 0,20	0,21 ± 0,01	0,570 ± 0,004	0,049 ± 0,003
		2	9	28,1	6,94	1886	ND	3,70 ± 0,20	0,27 ± 0,01	4,00 ± 0,30	2,49 ± 0,08	0,70 ± 0,10	0,049 ± 0,002
		3	18	27,8	4,56	1887	9,06	1,20 ± 0,80	< LD	2,06 ± 0,05	< LD	< LD	0,0496 ± 0,0003
	E4	1	0	31,4	12,35	1889	9,23	0,90 ± 0,20	< LD	1,87 ± 0,05	< LD	< LD	0,049 ± 0,003
		2	10	28,1	6,84	1890	ND	0,70 ± 1,80	< LD	1,80 ± 0,40	0,89 ± 0,08	< LD	0,129 ± 0,003
		3	20	28,0	5,61	1890	9,06	2,00 ± 1,00	< LD	3,00 ± 0,30	< LD	< LD	0,057 ± 0,003
	E5	1	0	29,2	5,32	1907	9,00	1,50 ± 0,90	< LD	3,30 ± 0,20	< LD	< LD	0,072 ± 0,004
		2	14	27,5	2,76	1906	ND	< LD	< LD	1,12 ± 1,41	< LD	1,50 ± 0,20	0,065 ± 0,002
		3	28	27,2	0,00	1906	8,88	2,30 ± 0,50	< LD	3,70 ± 0,50	4,00 ± 0,10	1,10 ± 0,20	0,051 ± 0,002

**Apéndice 3- continuación.** Concentraciones obtenidas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para las muestras de aguas filtradas y los parámetros fisicoquímicos obtenidos en cada sector de toma de muestra.

Muestreo	Estacion	Muestra	Prof (m)	Temp °C	OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Cond ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
Oct-09	E1	1	0	29,5	6,75	1874	9,12	1,00 ± 0,30	< LD	3,40 ± 0,10	0,95 ± 0,20	1,75 ± 0,07	0,025 ± 0,003
		2	20	28,1	0,57	1877	9,06	1,17 ± 0,06	< LD	1,72 ± 0,50	0,50 ± 0,20	0,95 ± 0,05	0,028 ± 0,003
		3	40	26,7	0,00	1930	8,38	< LD	< LD	2,42 ± 0,06	< LD	< LD	0,021 ± 0,002
	E2	1	0	30,2	12,54	1876	9,21	0,94 ± 0,30	< LD	1,72 ± 0,05	0,66 ± 0,10	< LD	0,043 ± 0,003
		2	8	28,4	3,90	1883	ND	< LD	< LD	0,62 ± 0,04	< LD	0,00 ±	0,027 ± 0,002
		3	16	28,3	2,00	1886	9,04	1,01 ± 0,20	< LD	1,00 ± 3,60	< LD	1,30 ± 0,20	0,044 ± 0,003
	E3	1	0	31,7	10,45	1874	9,15	0,79 ± 0,20	< LD	2,03 ± 0,20	0,90 ± 0,30	0,660 ± 0,100	0,031 ± 0,002
		2	9	28,3	4,28	1878	ND	1,13 ± 0,20	< LD	2,34 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,42 ± 0,10	0,064 ± 0,003
		3	18	28,3	2,18	1879	9,06	0,65 ± 0,04	< LD	2,20 ± 0,60	0,55 ± 0,02	0,66 ± 0,01	0,0446 ± 0,0025
	E4	1	0	31,2	10,26	1951	9,16	< LD	< LD	1,16 ± 0,05	0,09 ± 0,01	< LD	0,021 ± 0,002
		2	10	28,2	4,37	1940	ND	< LD	< LD	0,93 ± 0,02	0,18 ± 0,02	< LD	0,039 ± 0,003
		3	20	28,1	3,71	1940	9,06	< LD	< LD	0,95 ± 0,10	< LD	< LD	0,023 ± 0,002
	E5	1	0	29,3	8,93	1921	9,13	< LD	< LD	1,94 ± 0,20	0,43 ± 0,10	0,36 ± 0,08	0,024 ± 0,002
		2	14	28,2	3,99	1923	ND	0,78 ± 0,30	< LD	2,37 ± 0,50	0,30 ± 0,02	0,88 ± 0,40	0,035 ± 0,003
		3	28	28,1	0,00	1927	9,02	< LD	< LD	1,31 ± 0,30	0,28 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,023 ± 0,002

**Apéndice 4.** Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en las aguas del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	Muestreo	Sector	Prof	Temp	OD
Muestreo		0,0000 ( 33) 1,0000	0,0000 ( 33) 1,0000	0,3952 ( 33) 0,0228	-0,0388 ( 33) 0,8305
Sector	0,0000 ( 33) 1,0000		-0,1600 ( 33) 0,3738	0,2020 ( 33) 0,2597	0,1201 ( 33) 0,5055
Prof	0,0000 ( 33) 1,0000	-0,1600 ( 33) 0,3738		-0,7411 ( 33) 0,0000	-0,8132 ( 33) 0,0000
Temp	0,3952 ( 33) 0,0228	0,2020 ( 33) 0,2597	-0,7411 ( 33) 0,0000		0,8141 ( 33) 0,0000
OD	-0,0388 ( 33) 0,8305	0,1201 ( 33) 0,5055	-0,8132 ( 33) 0,0000	0,8141 ( 33) 0,0000	
Cond	0,0596 ( 33) 0,7417	0,0651 ( 33) 0,7190	0,3477 ( 33) 0,0474	-0,2722 ( 33) 0,1254	-0,2956 ( 33) 0,0949
pH	0,3938 ( 33) 0,0234	0,2079 ( 33) 0,2457	-0,6775 ( 33) 0,0000	0,8046 ( 33) 0,0000	0,6568 ( 33) 0,0000
Cd	-0,7868 ( 33) 0,0000	0,0184 ( 33) 0,9190	0,1036 ( 33) 0,5660	-0,3996 ( 33) 0,0212	-0,1100 ( 33) 0,5421
Cr	0,2587 ( 33) 0,1461	-0,1348 ( 33) 0,4546	-0,0567 ( 33) 0,7542	0,0599 ( 33) 0,7406	-0,0896 ( 33) 0,6199
Cu	-0,3677 ( 33) 0,0353	-0,0750 ( 33) 0,6783	0,0179 ( 33) 0,9212	-0,2806 ( 33) 0,1137	-0,1985 ( 33) 0,2681
Hg	-0,3271 ( 33) 0,0631	0,0774 ( 33) 0,6686	-0,1999 ( 33) 0,2646	-0,0749 ( 33) 0,6789	0,1670 ( 33) 0,3528

**Apéndice 4 – continuación.** Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en las aguas del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

Ni	-0,0555 ( 33) 0,7588	-0,0188 ( 33) 0,9173	0,0557 ( 33) 0,7584	-0,1290 ( 33) 0,4742	-0,1688 ( 33) 0,3476
Pb	-0,8465 ( 33) 0,0000	-0,0951 ( 33) 0,5984	0,0399 ( 33) 0,8257	-0,3664 ( 33) 0,0360	-0,0527 ( 33) 0,7709

---

	Cond	pH	Cd	Cr	Cu
Muestreo	0,0596 ( 33) 0,7417	0,3938 ( 33) 0,0234	-0,7868 ( 33) 0,0000	0,2587 ( 33) 0,1461	-0,3677 ( 33) 0,0353
Sector	0,0651 ( 33) 0,7190	0,2079 ( 33) 0,2457	0,0184 ( 33) 0,9190	-0,1348 ( 33) 0,4546	-0,0750 ( 33) 0,6783
Prof	0,3477 ( 33) 0,0474	-0,6775 ( 33) 0,0000	0,1036 ( 33) 0,5660	-0,0567 ( 33) 0,7542	0,0179 ( 33) 0,9212
Tem	-0,2722 ( 33) 0,1254	0,8046 ( 33) 0,0000	-0,3996 ( 33) 0,0212	0,0599 ( 33) 0,7406	-0,2806 ( 33) 0,1137
OD	-0,2956 ( 33) 0,0949	0,6568 ( 33) 0,0000	-0,1100 ( 33) 0,5421	-0,0896 ( 33) 0,6199	-0,1985 ( 33) 0,2681
Cond		-0,3465 ( 33) 0,0482	-0,0143 ( 33) 0,9369	-0,1448 ( 33) 0,4213	-0,1331 ( 33) 0,4603
pH			-0,4900 ( 33) 0,0038	0,1689 ( 33) 0,3474	-0,2937 ( 33) 0,0971
Cd				-0,2143 ( 33) 0,2312	0,6421 ( 33) 0,0001
Cr					0,0079

**Apéndice 4 – continuación.** Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en las aguas del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

	( 33) 0,4213	( 33) 0,3474	( 33) 0,2312	( 33) 0,9654	
Cu	-0,1331 ( 33) 0,4603	-0,2937 ( 33) 0,0971	0,6421 ( 33) 0,0001	0,0079 ( 33) 0,9654	
Hg	-0,0003 ( 33) 0,9985	-0,0627 ( 33) 0,7289	0,3037 ( 33) 0,0858	-0,0988 ( 33) 0,5843	0,1237 ( 33) 0,4930
Ni	-0,2452 ( 33) 0,1690	-0,1040 ( 33) 0,5646	0,1899 ( 33) 0,2898	0,7448 ( 33) 0,0000	0,3397 ( 33) 0,0531
Pb	-0,1460 ( 33) 0,4176	-0,3334 ( 33) 0,0580	0,8537 ( 33) 0,0000	-0,0963 ( 33) 0,5938	0,5655 ( 33) 0,0006
-----					
	Hg	Ni	Pb		
Muestreo	-0,3271 ( 33) 0,0631	-0,0555 ( 33) 0,7588	-0,8465 ( 33) 0,0000		
Sector	0,0774 ( 33) 0,6686	-0,0188 ( 33) 0,9173	-0,0951 ( 33) 0,5984		
Prof	-0,1999 ( 33) 0,2646	0,0557 ( 33) 0,7584	0,0399 ( 33) 0,8257		
Tem	-0,0749 ( 33) 0,6789	-0,1290 ( 33) 0,4742	-0,3664 ( 33) 0,0360		
OD	0,1670 ( 33) 0,3528	-0,1688 ( 33) 0,3476	-0,0527 ( 33) 0,7709		
Cond	-0,0003 ( 33) 0,9985	-0,2452 ( 33) 0,1690	-0,1460 ( 33) 0,4176		

**Apéndice 4 – continuación.** Resultados del análisis de correlaciones de los parámetros fisicoquímicos del agua y las concentraciones totales de los elementos obtenidas en las aguas del Lago de Valencia, empleando el coeficiente de Spearman

pH	-0,0627 ( 33) 0,7289	-0,1040 ( 33) 0,5646	-0,3334 ( 33) 0,0580
Cd	0,3037 ( 33) 0,0858	0,1899 ( 33) 0,2898	0,8537 ( 33) 0,0000
Cr	-0,0988 ( 33) 0,5843	0,7448 ( 33) 0,0000	-0,0963 ( 33) 0,5938
Cu	0,1237 ( 33) 0,4930	0,3397 ( 33) 0,0531	0,5655 ( 33) 0,0006
Hg		0,0123 ( 33) 0,9460	0,2042 ( 33) 0,2544
Ni	0,0123 ( 33) 0,9460		0,2100 ( 33) 0,2408
Pb	0,2042 ( 33) 0,2544	0,2100 ( 33) 0,2408	

**Apéndice 5.a** Concentraciones obtenidas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para la muestras de hígado de peces y sus datos biométricos

Especie	Peso	Talla	Sexo	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Hg
Oreochromis mossambicus (tilapia)	750	35,5	H	1,7 ± 0,2	0,15 ± 0,01	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	5,5 ± 0,4	0,34 ± 0,04
	550	32,1	H	1,3 ± 0,1	0,120 ± 0,007	0,6 ± 0,2	0,23 ± 0,03	5,56 ± 0,02	0,72 ± 0,02
	550	30,6	H	2,72 ± 0,05	0,259 ± 0,007	0,8 ± 0,2	0,29 ± 0,02	9,4 ± 0,3	1,0 ± 0,5
	500	30	H	2,4 ± 0,1	0,13 ± 0,01	0,5 ± 0,4	0,2 ± 0,4	6,6 ± 0,1	0,34 ± 0,08
	750	36	H	3,1 ± 0,5	0,18 ± 0,01	0,4 ± 0,5	0,2 ± 0,1	7,5 ± 0,3	0,7 ± 0,4
	600	33	H	1,6 ± 0,3	0,17 ± 0,01	0,7 ± 0,1	0,16 ± 0,03	6,67 ± 0,06	0,419 ± 0,002
	500	32,7	M	1,1 ± 0,1	0,184 ± 0,003	0,5 ± 0,5	1,60 ± 0,05	5,44 ± 0,10	4,5 ± 0,4
Hoplias malabaricus (Guabina)	300	31	H	1,0 ± 0,1	0,093 ± 0,008	0,9 ± 0,2	0,82 ± 0,04	30,4 ± 0,9	0,18 ± 0,03
	475	35	H	0,66 ± 0,06	0,050 ± 0,007	0,5 ± 0,1	0,16 ± 0,02	25,0 ± 0,3	0,10 ± 0,01

**Apéndice 5.b** Concentraciones obtenidas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para las muestras de músculo de peces y sus datos biométricos

<b>Especie</b>	<b>Peso</b>	<b>Talla</b>	<b>Sexo</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>
Oreochromis mossambicus (tilapia)	750	35,5	H	1,3 ± 0,2	0,03 ± 0,01	0,1 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,4	0,32 ± 0,07
	550	32,1	H	1,3 ± 0,1	0,035 ± 0,007	0,2 ± 0,2	0,26 ± 0,07	0,47 ± 0,02	0,40 ± 0,12
	550	30,6	H	1,45 ± 0,40	0,035 ± 0,007	0,2 ± 0,2	0,16 ± 0,02	0,5 ± 0,3	0,4 ± 0,1
	500	30	H	1,4 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,4 ± 0,4	0,3 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,61 ± 0,19
	750	36	H	1,2 ± 0,5	0,03 ± 0,01	0,2 ± 0,5	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,1 ± 0,0
	600	33	H	1,2 ± 0,3	0,03 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,16 ± 0,03	0,49 ± 0,06	0,218 ± 0,089
	500	32,7	M	0,8 ± 0,1	0,026 ± 0,003	0,2 ± 0,5	0,26 ± 0,05	0,56 ± 0,10	0,3 ± 0,1
Hoplias malabaricus (Guabina)	300	31	H	1,6 ± 0,3	0,011 ± 0,003	0,4 ± 0,2	0,23 ± 0,03	0,9 ± 0,1	0,37 ± 0,06
	475	35	H	1,19 ± 0,50	0,005 ± 0,006	0,7 ± 0,1	0,12 ± 0,01	0,9 ± 0,2	0,27 ± 0,08