

**DISEÑO METODOLÓGICO PARA LA SELECCIÓN DE SITIOS DE MUESTREO EN
UNA RED DE MONITOREO DE MICRO-CONTAMINANTES EN RÍOS DE VALLE:
CASO DE ESTUDIO RIO CAUCA**

JHOVANA REINA GARCIA

**Trabajo de grado como requisito para optar al título de
Magíster en Ingeniería Sanitaria y Ambiental
Código del programa: 7720**

**Director: MIGUEL PEÑA VARON, Ph.D.
Codirector: JAVIER OLAYA OCHOA, Ph.D.**



RICCLISA
Red Interinstitucional de
cambio climático y seguridad alimentaria
COLOMBIA

**POSTGRADO EN INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL
ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE
FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL VALLE
SANTIAGO DE CALI
OCTUBRE DE 2017**

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORÍA

A Dios por concederme el don de la vida. A mi familia y esposo por el tiempo que este material les robó.

Al profesor Miguel Peña por brindarme la confianza y permitirme trabajar a su lado. Al profesor Javier Olaya por ser mi tutor y guía en la estadística ambiental. A Andrés Toro por la asesoría brindada en el desarrollo de este proyecto.

A la profesora Janeth Sanabria por guiarme en el proceso de investigación y a todos los profesores del posgrado en Ingeniería Sanitaria y Ambiental por su conocimiento brindado.

A la Red Interinstitucional de Cambio Climático y Seguridad Alimentaria – RICCLISA y a COLCIENCIAS, por el apoyo financiero que hizo posible el desarrollo de este estudio mediante el proyecto WP3 - Generación de conocimiento e innovación para el aprovechamiento sostenible del agua en la cuenca alta del río Cauca liderado por la Universidad del Valle.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	6
INTRODUCCIÓN	7
1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	9
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo General	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3 ESTADO DEL ARTE.....	12
4 MARCO CONCEPTUAL.....	15
4.1 Micro-contaminantes.....	15
4.2 Fuentes de micro-contaminantes	19
4.3 Impacto ambiental de micro-contaminantes	19
4.4 Avances en tratamiento de micro-contaminantes.....	20
5 MARCO TEÓRICO	21
5.1 Cuantificación de la Amenaza ecológica	21
5.2 Interpolación espacial.....	22
5.2.1 Formulación general	23
5.2.2 Métodos de interpolación espacial.....	23
5.3 Muestreo Estadístico.....	26
5.3.1 Muestreo Aleatorio Simple	26
5.3.2 Muestreo Aleatorio Sistemático.....	27
5.3.3 Muestreo Aleatorio Estratificado	28
5.4 Análisis de conglomerados	31
5.4.1 Medidas de distancia	31
5.4.2 Métodos de agrupación	32
6 METODOLOGÍA.....	33
6.1 Identificación de las unidades potenciales de muestreo	33
6.2 Determinación del número de sitios de muestreo representativos	34
6.3 Asignación espacial de los sitios de muestreo	35
6.4 Distribución espacial de los sitios de muestreo.....	35
7 CASO DE ESTUDIO	36
8 CONCLUSIONES	47
9 RECOMENDACIONES	48
10 REFERENCIAS	49

LISTA DE TABLAS

TABLA 1 FUNCIONES DE TENDENCIA Y BASE PARA CALCULAR SPLINE.	25
TABLA 2 CONCENTRACIONES DE MICRO-CONTAMINANTES DETECTADOS EN EL RIO CAUCA (NG.L-1).	37
TABLA 3 VALORES COCIENTE DE AMENAZA HQ ASOCIADO A LOS MICRO-CONTAMINANTES DETECTADOS EN EL RIO CAUCA.	37
TABLA 4 NÚMERO DE SITIOS DE MUESTREO PARA ESTIMAR EL HQ POR GRUPO DE MICRO-CONTAMINANTES PARA UN NIVEL DE CONFIANZA DEL 90% Y UN ERROR DE MUESTREO DEL 15%.	39

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 ESQUEMA DE DISEÑO DE MUESTREO ALEATORIO SIMPLE EN DIMENSIÓN ESPACIO/TIEMPO PARA ESTUDIOS MEDIOAMBIENTALES.	27
FIGURA 2 ESQUEMA DE DISEÑO DE MUESTREO ALEATORIO SISTEMÁTICO EN DIMENSIÓN ESPACIO/TIEMPO PARA ESTUDIOS MEDIOAMBIENTALES.	27
FIGURA 3 ESQUEMA DE DISEÑO DE MUESTREO ALEATORIO ESTRATIFICADO PARA ESTUDIOS MEDIOAMBIENTALES.	28
FIGURA 4 ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA.	33
FIGURA 5 MAPA DE ZONA DE ESTUDIO Y PUNTOS MUESTREO PILOTO.	36
FIGURA 6. DIAGRAMAS BOXPLOT DE LOS VALORES INTERPOLADOS DE HQ, POR GRUPO DE MICRO-CONTAMINANTES A) GRUPO 1, B) GRUPO 2 Y C) GRUPO 3.	38
FIGURA 7 RELACIÓN ENTRE EL NÚMERO DE SITIOS, ERROR DE MUESTREO Y NIVEL DE CONFIANZA PARA LA VARIABLE HQ DEL GRUPO 1, A) NORTE, B) CENTRO Y C) SUR DEL RIO CAUCA.	38
FIGURA 8 RELACIÓN ENTRE EL NÚMERO DE SITIOS, ERROR DE MUESTREO Y NIVEL DE CONFIANZA PARA LA VARIABLE HQ DEL GRUPO 2, A) NORTE, B) CENTRO Y C) SUR DEL RIO CAUCA.	39
FIGURA 9 RELACIÓN ENTRE EL NÚMERO DE SITIOS, ERROR DE MUESTREO Y NIVEL DE CONFIANZA PARA LA VARIABLE HQ DEL GRUPO 3, A) NORTE, B) CENTRO Y C) SUR DEL RIO CAUCA.	39
FIGURA 10 DENDOGRAMA PARA LA AGRUPACIÓN DE LAS UNIDADES POTENCIALES DE MUESTREO PARA EL HQ DEL GRUPO 1.	40
FIGURA 11 DENDOGRAMA PARA LA AGRUPACIÓN DE LAS UNIDADES POTENCIALES DE MUESTREO PARA EL HQ DEL GRUPO 2.	40
FIGURA 12 DENDOGRAMA PARA LA AGRUPACIÓN DE LAS UNIDADES POTENCIALES DE MUESTREO PARA EL HQ DEL GRUPO 3.	41
FIGURA 13 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS SITIOS DE MUESTREO PARA ESTIMAR LA AMENAZA ECOLÓGICA HQ DEL GRUPO 1 DE MICRO-CONTAMINANTES POR ZONA: A) SUR, B) CENTRO Y C) NORTE.	42
FIGURA 14 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS SITIOS DE MUESTREO PARA ESTIMAR LA AMENAZA ECOLÓGICA HQ DEL GRUPO 2 DE MICRO-CONTAMINANTES.	43
FIGURA 15 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS SITIOS DE MUESTREO PARA ESTIMAR LA AMENAZA ECOLÓGICA HQ DEL GRUPO 3 DE MICRO-CONTAMINANTES.	44
FIGURA 16 MAPA DE LA AMENAZA ECOLÓGICA HQ POR GRUPO DE MICRO-CONTAMINANTES DETECTADOS EN EL RÍO CAUCA.	46

LISTAS DE ABREVIACIONES

Da	Unidad de masa atómica o Dalton
ngL ⁻¹	Nanogramos por litro
MAE	Muestreo Aleatorio Estratificado
MAS	Muestreo Aleatorio Simple
MSIS	Muestreo Sistemático
HQ	Cociente de amenaza ecológica (Hazard quotient, por sus siglas en inglés)
ACJ	Análisis de Conglomerados Jerárquicos

RESUMEN

La selección de sitios de muestreo en una red de monitoreo de micro-contaminantes en ríos de valle, es un proceso complejo por cuanto no se cuenta con información disponible (por el alto costo de análisis y limitada disponibilidad de técnicas analíticas), que permita evaluar la representatividad de recolección de las muestras mediante estrategias y metodologías apropiadas. Este trabajo propone una metodología para la selección de sitios de muestreo en una red de monitoreo de micro-contaminantes con el propósito de caracterizar la amenaza ecológica en ríos de valle. El enfoque de muestreo propuesto en este estudio conceptualiza el monitoreo de micro-contaminantes como un proceso en cuatro etapas, donde la primer etapa consiste en identificar los sitios potenciales de muestreo mediante interpolación Spline, la segunda etapa implica el cálculo del número de sitios representativos para un muestreo estratificado con un nivel de confianza y error aceptable, la tercera etapa comprende la asignación espacial de los sitios mediante análisis de conglomerados jerárquicos, y la última etapa abarca la representación de la distribución espacial de los sitios de muestreo mediante SIG. La metodología propuesta es dinámica, en el sentido de que se puede rediseñar vis a vis con la obtención de datos de micro-contaminantes en los años subsiguientes y tiene la posibilidad de aplicarse a otros ríos de valle y servir como herramienta para la toma de decisiones por parte de las autoridades ambientales en cuanto a la reestructuración de redes de monitoreo existentes, con el fin de derivar estrategias de manejo, mitigación y adaptación asociadas con una gestión sustentable del recurso hídrico. La metodología propuesta se aplica en el río Cauca ubicado en el sur occidente de Colombia (Suramérica) en una longitud de 441 Km.

Palabras claves: Amenaza ecológica, análisis de conglomerados; compuestos farmacéuticos; interpolación spline; muestreo estratificado; sistema de información geográfica.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, un gran número de compuestos químicos son liberados en el medio ambiente, producto del enorme y rápido desarrollo de la industria química, farmacéutica y agroquímica, tales como: compuestos farmacéuticos, productos de aseo y cuidado personal, agroquímicos, alquilfenoles, compuestos persistentes, entre otros (Toro-Vélez, et al., 2016). La presencia de estos compuestos en los ríos, plantean grandes retos asociados a problemas toxicológicos, en particular, cuando están presentes como una mezcla compleja que pueden actuar de manera sinérgica, aditiva o antagónica (Ginebreda, et al., 2012).

Estos compuestos son conocidos como micro-contaminantes debido a sus bajas concentraciones, pues están presentes en niveles de microgramos por litro (μgL^{-1}) e incluso nanogramos por litro (ngL^{-1}) en diferentes cuerpos de agua. Tan sólo en los últimos 20 años, se ha incrementado el interés en estudiarlos, debido a las evidencias de los efectos adversos en organismos acuáticos y al desarrollo de nuevas técnicas analíticas que permiten cuantificarlos con mayor precisión. Actualmente, los estudios y reportes están más relacionados con el cálculo de la amenaza ecológica que estos compuestos puedan causar en ecosistemas acuáticos y también con la validación de técnicas analíticas que permiten dar cuenta de su magnitud y frecuencia en diferentes cuerpos de agua; sin embargo, se deja un lado la representatividad de las muestras que garanticen la confiabilidad de los datos obtenidos (Hughes, et al., 2013).

A pesar de casi dos décadas de esfuerzo en la investigación, el conocimiento de la presencia y los efectos de micro-contaminantes en los ríos sigue siendo escasa, en comparación con otros contaminantes acuáticos. Hughes, et al. (2013) mencionan que las investigaciones se focalizan en América del Norte, Europa y las partes más pobladas de China; sin embargo, como el consumo de productos farmacéuticos es a escala global, estos autores exponen que es necesario ampliar las investigaciones a zonas como Asia, África, América del Sur y Australia.

El objetivo del presente estudio fue desarrollar una metodología para la selección de sitios de muestreo en redes de monitoreo de micro-contaminantes en ríos de valle, con el propósito de caracterizar la amenaza ecológica de micro-contaminantes que puedan ser detectados en sistemas acuáticos con el menor número de sitios de muestreo, garantizando eficiencia de costos y confiabilidad de los datos. Se identificaron las unidades potenciales de muestreo en ríos y se obtuvo información aproximada de la variabilidad de la amenaza ecológica, mediante la generación de datos espacialmente continuos a partir de la técnica de interpolación Spline. Además, con un error de muestreo y nivel de confianza definidos, se calculó el número de sitios representativos mediante muestreo estratificado. La asignación espacial de los sitios de muestreo se realizó a través del análisis de conglomerados jerárquicos (ACJ) en asociación con un sistema de información geográfico (SIG).

El documento se encuentra estructurado en nueve (09) capítulos, a fin de obtener un panorama más amplio del estado del arte, marco teórico, aspectos metodológicos y aplicación en un caso de estudio. Los dos (2) capítulos iniciales abordan la descripción del problema de estudio y los objetivos propuestos en este trabajo de investigación.

El capítulo 3 abarca la revisión de literatura sobre las metodologías utilizadas en la selección de los sitios de muestreo.

El capítulo 4 abarca los aspectos conceptuales sobre micro-contaminantes, fuentes de contaminación, impacto ambiental y avances en tratamiento de micro-contaminantes.

El capítulo 5 describe los aspectos teóricos sobre cuantificación de la amenaza ecológica, interpolación espacial, muestreo estadístico y análisis de conglomerados.

El capítulo 6 describe la metodología desarrollada para selección de sitios de muestreo y su asignación espacial.

El capítulo 7 presenta la metodología aplicada al caso de estudio en el río Cauca, ubicado en el suroccidente de Colombia.

El capítulo 8 presenta las conclusiones derivadas de la aplicación de la propuesta metodológica para la selección de sitios de muestreo en una red de monitoreo de micro-contaminantes para ríos de valle.

El capítulo 9 presenta las referencias de literatura que soportan el estado del arte, marcos teórico y metodológico de esta investigación.

1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Durante las últimas cinco décadas, el incremento poblacional y el enorme y rápido desarrollo de las industrias química, farmacéutica y agroquímica, ha conllevado a que un gran número de compuestos sean liberados por la actividad antropogénica en el medio natural. La presencia de estos compuestos en los ríos, plantean grandes retos asociados a problemas toxicológicos, en particular, cuando están presentes como una mezcla compleja que pueden actuar de manera sinérgica, aditiva o antagónica (Ginebreda, et al., 2012).

Estos compuestos son conocidos como micro-contaminantes debido a sus bajas concentraciones, pues están presentes en niveles de microgramos por litro (μgL^{-1}) e incluso nanogramos por litro (ngL^{-1}) en diferentes cuerpos de agua. Tan sólo en los últimos 20 años, se ha incrementado el interés en estudiarlos, debido a las evidencias de los efectos adversos en organismos acuáticos y al desarrollo de nuevas técnicas de análisis que permiten cuantificarlos con mayor precisión. El monitoreo de micro-contaminantes se discute ampliamente y evoluciona muy rápidamente, así como las herramientas para evaluarlos, herramientas de medición in-situ y nuevos métodos de análisis en el laboratorio (Behmel et al., 2016). Actualmente, los estudios y reportes están más relacionados con el cálculo de la amenaza ecológica que los micro-contaminantes puedan causar en ecosistemas acuáticos y también con la validación de técnicas analíticas que permiten dar cuenta de su magnitud y frecuencia en diferentes cuerpos de agua; sin embargo, se deja un lado la representatividad de las muestras que garanticen la confiabilidad de los datos obtenidos (Hughes, et al., 2013).

A partir de 1980, se formularon criterios básicos para diseñar redes de monitoreo de calidad de agua en fuentes superficiales, debido al desarrollo de la normatividad ambiental que exigía control y seguimiento a parámetros físicos, biológicos y químicos específicos (Wang, et al., 2015). Estos criterios involucran tres etapas: la selección de las variables objeto de estudio, selección de sitios de muestreo y determinación de frecuencias de muestreo (Behmel et al., 2016). De estas tres etapas, la selección de los sitios de muestreo se considera como el factor más crítico (Do, et al., 2013) por cuanto una selección inadecuada puede conllevar a perder información importante sobre la detección y el análisis de su dinámica ambiental.

Diversos métodos se han aplicado para la selección de sitios de muestreo en el diseño y evaluación de redes de monitoreo de parámetros de calidad de agua convencionales como DQO, DBO, SST, OD y pH, entre los que se destacan el análisis multicriterio (Chang & Lin, 2014), algoritmos genéticos (Puri, et al., 2017), análisis de materia (Bastidas, et al., 2017), recocido simulado (Kao, et al., 2012), programación dinámica (Asadollahfardi, et al., 2014) entropía de teoría de la información (Karamouz, et al., 2009b) y kriging (Lo et al., 2002). Cada método está condicionado a los objetivos del programa de monitoreo y a la información disponible, tanto espacial como temporal, que hacen que dichas metodologías arrojen los mejores resultados según cada caso en particular (Moreno Tovar, et al., 2008).

Behmel et al. (2016) concluyen que casi todas las metodologías propuestas utilizan técnicas estadísticas para optimizar la ubicación de sitios de muestreo en redes existentes. El enfoque principal está en la selección de la macro-localización y no hay solución única debido a los requisitos reglamentarios, las normas de calidad del agua, las diferencias geográficas y geológicas, y las variaciones del uso de la tierra.

La selección de sitios de muestreo de micro-contaminantes en estudios de calidad del agua presenta desafíos que no son contemplados pero que son necesarios de abordar. Uno de ellos es la identificación de las unidades potenciales de muestreo en ríos, dado que los ríos no tienen unidades naturales bien definidas donde se pueda identificar los sitios de muestreo (Stevens Jr. & Olsen, 2004). Algunos autores (Fall, et al., 2007) proponen que el número de sitios de muestreo se determine dependiendo de la cantidad de puntos de vertimientos que tenga el río. Sin embargo, este método no permite tener en cuenta el comportamiento de la variable de interés, imposibilitando aproximar a lo que realmente sucede en el sitio de muestreo. Stevens Jr. & Olsen (2004), mencionan que los ríos pueden ser tratados como poblaciones finitas, dividiéndolas o agrupándolas en unidades discretas tomando intervalos de longitud fija, pero en la mayoría de las veces se toman de forma arbitraria y da a lugares inaccesibles, dificultando el proceso de muestreo. En este sentido, para caracterizar la amenaza ecológica de los micro-contaminantes en sistemas acuáticos con el menor número de sitios de muestreo, garantizando eficiencia de costos y confiabilidad de los datos, se requiere la selección de una muestra representativa de n sitios bajo un nivel de confianza y error de muestreo definidos, ya que los ríos son poblaciones heterogéneas como para que cualquier muestra dé una buena representación.

Otro desafío importante es el costo de monitorear micro-contaminantes en ríos, ya que son grandes poblaciones que exceden las posibilidades de realizar extensivas campañas de muestreo para obtener información de la amenaza ecológica de los micro-contaminantes detectados a lo largo del río, donde los costos son altos por la limitada disponibilidad de técnicas analíticas de identificación y cuantificación de micro-contaminantes (WHO, 2012).

Actualmente, el avance en los sistemas de información geográfica, permite mediante técnicas de interpolación espacial generar datos espacialmente continuos a partir de pocos datos puntuales. De esta manera, se obtendrá información aproximada sobre la variabilidad de la amenaza ecológica para determinar el número de sitios de muestreo y su ubicación óptima. De acuerdo con lo anterior, la pregunta de investigación a resolver es:

¿Cuál es la metodología de selección de sitios de muestreo para caracterizar la amenaza ecológica de micro-contaminantes en ríos de valle con el menor número de sitios de muestreo, garantizando eficiencia de costos y confiabilidad de los datos?

La metodología propuesta se aplica con un caso de estudio sobre una longitud de 441 Km del río Cauca en su cuenca alta, ubicada en el suroccidente de Colombia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Desarrollar una metodología de selección de sitios de muestreo para caracterizar la amenaza ecológica de los micro-contaminantes en ríos de valle con el menor número de sitios de muestreo, garantizando eficiencia de costos y confiabilidad de los datos.

la

2.2 Objetivos específicos

- Identificar las unidades potenciales de muestreo en ríos mediante la generación de datos espacialmente continuos de la amenaza ecológica de los micro-contaminantes.
- Determinar el número de sitios de muestreo representativos mediante la técnica de muestreo estadístico más conveniente.
- Asignar espacialmente los sitios de muestreo con base en la máxima homogeneidad dentro de cada sitio de muestreo identificado.

3 ESTADO DEL ARTE

La selección de sitios de muestreo ha recibido relativamente poca atención por parte de los organismos gubernamentales encargados del control y vigilancia de la calidad del agua (Strobl & Robillard, 2008) y ha sido considerada como el factor más crítico en el diseño de una red de monitoreo (Do, et al., 2013) por cuanto una selección inadecuada puede conllevar a perder información importante sobre la detección y el análisis de la dinámica ambiental.

Según Strobl y Robillard (2008), la selección de los sitios se divide en dos niveles: macrolocalización y microlocalización; y Moreno et al. (2008) agrega un tercer nivel: localización. La macrolocalización se refiere al tramo que es seleccionado para muestrear a nivel de corriente principal o a nivel de cuenca; la microlocalización hace referencia al punto de muestreo específico en el tramo donde se ubica la estación de muestreo. La localización, se refiere al lugar donde debe tomarse una muestra en la sección transversal de la corriente en la estación seleccionada. La microlocalización y localización se han considerado muy poco porque depende de condiciones específicas del cauce y que se tratan ampliamente en los protocolos de toma de muestras en corrientes superficiales (Moreno Tovar, et al., 2008).

Son amplias las metodologías utilizadas para la selección de sitios de muestreo en ríos a nivel de macrolocalización. La mayoría de las metodologías existentes se han propuesto para el monitoreo de contaminantes convencionales como DQO, DBO, SST y pH. Entre estos se destaca la selección de sitios de muestreo en función de la potencialidad de contaminación (Strobl, et al., 2006), por descargas puntuales y magnitud de la carga contaminante del vertimiento o del tributario (Fall, et al., 2007). La selección de sitios en una red de monitoreo se determina a menudo por la experiencia, intuición y el juicio subjetivo de expertos, y una vez son establecidos, muy pocos reevalúan su la efectividad. (Strobl & Robillard, 2008).

Con el trabajo realizado por Sharp (1970), se inicia un enfoque más estructurado para la ubicación de sitios de muestreo. Este autor utilizó las ordenes de corrientes de Horton como base para dividir la red de drenaje en tramos dependiendo del número de tributarios contribuyentes. Luego este método fue modificado por Sanders (1983), quien empleó en lugar del número de contribuyentes, el número de descargas de fuentes contaminantes e indicadores de calidad del agua para dividir la red de drenaje en tramos. La ubicación de sitios de muestreo, a partir del análisis topológico permite identificar dominios potenciales de contaminación, pero no la determinación del número de puntos mínimos necesarios para la obtención de datos representativos bajo un nivel de confianza y error de muestreo tolerable.

Otras metodologías utilizadas han sido el *análisis multicriterio o multiobjetivo*, el cual prioriza los sitios en función de un score o puntaje total. Entre ellos se destacan métodos como el Scoring (Park, et al., 2006), Proceso Jerárquico Analítico (Cano Casas & Escobar Martínez, 2011), Programación compromiso (Ning & Chang, 2005) y Método VIKOR (Chang & Lin, 2014). Aunque esta metodología sirve de apoyo para una selección

preliminar de sitios de muestreo, si se deja como metodología final, un cambio en la valoración, criterios o ponderaciones puede generar modificaciones en el esquema de muestreo ya establecido.

Otros estudios plantean rediseñar los sitios de muestreo en redes de monitoreo existentes. Entre estos se destaca el trabajo de Ouyang (2005) quien propuso identificar los sitios de muestreo a partir de la evaluación de las variaciones anuales de la calidad del agua mediante el análisis de componentes principales. (Mei et al., 2011) propuso la selección de sitios de muestreo a partir de la asignación espacial mediante el análisis de conglomerados y Wang et al. (2015) propuso realizar la selección de sitios mediante el análisis de materia. Estas metodologías permiten seleccionar los sitios de muestreo en ríos de acuerdo a la homogeneidad de la variable de interés, pero la decisión sobre el número óptimo de sitios es subjetiva.

De los métodos geoestadísticos, el Kriging ha sido utilizado para rediseñar redes de monitoreo existentes (Karamouz, et al., 2009a). Segura et al. (2003) también utilizaron kriging para la disminución de estaciones de muestreo en una red de monitoreo de calidad del agua en el río Cauca. Aunque esta técnica tienen en cuenta la variabilidad espacial de los parámetros de calidad del agua, se considera más adecuada para el diseño de redes de monitoreo de aguas subterráneas que para aguas superficiales, donde las hipótesis de estacionariedad y continuidad espacial no siempre pueden ser satisfechas (Ozkul, et al., 2000).

El concepto de entropía en teoría de la información se ha aplicado como herramienta para determinar la ubicación de sitios y frecuencias de muestreo, mediante la minimización de información redundante, la cual es cuantificada usando esta teoría (Karamouz, et al., 2009b). Sin embargo, las variables de interés deben tener una distribución normal o lognormal para el cálculo de las medidas de entropía.

La optimización matemática también se han aplicado como herramienta eficaz para la selección de sitios de muestreo. Dentro de los métodos más utilizados se destacan los algoritmos genéticos (Puri, et al., 2017), programación lineal (Park, et al., 2014), programación dinámica (Asadollahfardi, et al., 2014), y recocido Simulado (Kao, et al., 2012). Con este tipo de técnica se selecciona el mejor conjunto de puntos de muestreo (con respecto a algún criterio) de un conjunto de puntos disponibles. Sin embargo, estas técnicas pueden seleccionar sitios inaccesibles.

No existe una metodología aceptada universalmente para la selección de sitios de muestreo en redes de monitoreo de calidad del agua. Sea cual sea el método que se emplee, se requiere un enfoque sistemático racional que responda con los objetivos de la red. Aunque existe una tendencia de no reevaluar las redes existentes, estas pueden ajustarse, conforme se logra obtener información que de cuenta de cualquier cambio en las condiciones de la variable de interés.

Las metodologías mencionadas han ayudado a minimizar la subjetividad en la selección de sitios de muestreo para parámetros de calidad del agua. Sin embargo, el monitoreo

sistemático de micro-contaminantes en países tropicales, no se ha contemplado debido a que son costosos y limitadas las técnicas de análisis de detección y cuantificación.

Dentro de las estrategias de muestreo de micro-contaminantes en el medio acuático, se ha propuesto realizar cribado y mediciones rápidas in situ, ahorrando tiempo y permitiendo la adquisición de un mayor número de observaciones (Bell et al., 2010). Sin embargo, no se espera que la adopción de estas estrategias sean extensivas en un corto período de tiempo debido a los altos costes de muestreo de micro-contaminantes.

Para cuantificar de manera fiable la amenaza ecológica de micro-contaminantes en un ecosistema acuático lótico es necesario recolectar una muestra representativa utilizando estrategias y metodologías apropiadas. Una selección de sitios de muestreo deficiente es una fuente de error en los datos sobre la amenaza ecológica. Por lo tanto, siempre que sea posible deben hacerse esfuerzos para adoptar técnicas de selección de sitios de muestreo representativos.

4 MARCO CONCEPTUAL

4.1 Micro-contaminantes

Los micro-contaminantes son sustancias químicas orgánicas o inorgánicas, cuya toxicidad, persistencia y bioacumulación pueden inducir efectos en la salud humana, animal y de los ecosistemas (Navarro, et al., 2014). Generalmente, se encuentran en concentraciones muy bajas, del orden de microgramos o nanogramos, en matrices líquidas y sólidas. Muchas de estas sustancias son incorporadas por el hombre principalmente en sistemas acuáticos por fuentes puntuales o no puntuales (Pal, et al., 2010). Su presencia puede variar de un lugar a otro, dependiendo del tipo de producto de origen, la magnitud de la descarga, la dilución, la atenuación natural y el tipo de tratamiento aplicado a las aguas residuales (WHO, 2012). Debido a su complejidad química, persistencia y bioacumulación, no se eliminan con las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales ó potabilización de agua (Rivera-Utrilla, et al., 2013).

El desarrollo de nuevas técnicas de análisis ha permitido la detección de concentraciones extremadamente bajas en aguas superficiales (Rivera-Utrilla, et al., 2013). Estas técnicas se han utilizado para detectar y cuantificar alrededor de 3.000 compuestos químicos biológicamente activos en el medio ambiente (Richardson & Ternes, 2011) y se ha demostrado que la contaminación es extensa debido al consumo generalizado de estos productos y su posterior eliminación directa o indirecta en fuentes de agua (Hughes, et al., 2013)

El análisis de micro-contaminantes en muestras acuosas requiere de su identificación y cuantificación en matrices complejas y, a niveles muy bajos, de ultra traza (Robles-Molina, et al., 2012). Las técnicas analíticas tienen que ser específicas para la detección de estos micro-contaminantes y ser lo suficientemente sensibles para permitir alcanzar bajos niveles de cuantificación. Este análisis puede ser una tarea difícil ya que muchos son muy polares, tienen bajos pesos moleculares o son sensibles a la temperatura (Robles-Molina, et al., 2012). Por consiguiente, para la correcta cuantificación de este tipo de sustancias en matrices acuosas, se necesitan técnicas analíticas avanzadas, como la cromatografía gaseosa o líquida y la espectrometría de masas (Robles-Molina, et al., 2012). Los métodos analíticos desarrollados permiten determinar la concentración de distintas sustancias realizando microextracción en fase sólida, separación por cromatografía de gases o cromatografía líquida capilar y cuantificación por espectrometría de masas (Richardson & Ternes, 2011). A medida que se desarrollan nuevos métodos, los límites de detección están siendo más bajos del orden de subnanogramos por litro, y algunos incluso en picogramos por litro (Richardson & Ternes, 2011)

Los micro-contaminantes en las aguas superficiales se atribuye en general, al uso de *productos farmaceuticos* (analgésicos, antihipertensivos, antibióticos, reguladores de lípidos, beta-bloqueadores, antiepilépticos y antidepresivos) y *sustancias disruptoras*

(ftalatos, fenoles, hormonas, agroquímicos, PCBs). Murray, et al. (2010) los clasifica en tres grupos: productos farmacéuticos, pesticidas y químicos industriales.

Productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos son un importante grupo de micro-contaminantes que ha despertado preocupación mundial durante las décadas pasadas (Sui, et al., 2017). Son de uso humano y veterinario y que se pueden encontrar en medicamentos recetados o de venta libre (WHO, 2012). La mayoría de estos productos tienen una masa molecular inferior a 500 Da (Rivera-Utrilla, et al., 2013) y se diferencian de los contaminantes convencionales por las siguientes características: a) están formados por moléculas químicamente grandes y complejas que varían mucho en peso molecular, estructura, funcionalidad y forma; b) son moléculas polares con más de un grupo ionizable y el grado de ionización depende del pH en el medio, son lipofílicos y algunos de ellos son moderadamente solubles en el agua; c) los productos farmacéuticos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno, y sulfametoxazol pueden persistir en el medio ambiente durante más de un año, y otros, por ejemplo, como el ácido clofíbrico, puede persistir durante varios años y llegar a ser biológicamente activo a través de la acumulación, y (d) después de su administración, las moléculas se absorben, distribuyen, y están sujetas a reacciones metabólicas que pueden modificar su estructura química (Rivera-Utrilla, et al., 2013).

Los fármacos se introducen en el medio ambiente por diferentes rutas, principalmente por excreción humana y animal (Gil, et al., 2012). Una vez son consumidos por el ser humano, parte de estos compuestos son liberados por la orina en el sistema de alcantarillado y pasan a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) produciendo una mezcla compleja de compuestos que pueden tener efectos sinérgicos. Algunos de ellos son más bioactivos que su precursor metabólico. Una gran variedad de estos compuestos y sus metabolitos se han detectado en los sistemas de abastecimiento de agua (Rivera-Utrilla, et al., 2013).

Otra fuente de contaminación es la eliminación inapropiada de medicamentos de uso humano y veterinario (Pal, et al., 2010), ya sea porque estén vencidos o parcialmente consumidos y que no se disponen adecuadamente (por ejemplo, arrojando medicamentos vencidos por el inodoro, o en ausencia de un manejo adecuado de residuos sólidos hospitalarios (WHO, 2012).

En los animales, los farmacéuticos aplicados entran al medio ambiente a través del transporte de heces u orina en el suelo, vía escorrentía agrícola o urbana, o directamente en las aguas superficiales, sin pasar por una PTAR, por lo que su control y seguimiento es mucho más difícil. Los productos farmacéuticos utilizados en instalaciones dedicadas a la cría de peces para consumo, ya sea mediante la inyección de hormonas o aplicación de antibióticos en el alimento y agua, también son liberados directamente en las aguas superficiales (Halling-Sørensen, et al., 1998).

El suelo puede actuar como una fuente importante de contaminación del agua, ya que la mayoría de estos compuestos y sus metabolitos son solubles en el agua (Rivera-Utrilla, et al., 2013). Los farmacéuticos pueden entrar al medio ambiente indirectamente a través de la aplicación de estiércol y purines como fertilizantes y cuyas aguas de escorrentía derivadas de la ganadería, porcicultura, avicultura, y acuicultura puede pasar a los humanos a través de la cadena alimentaria.

Recientemente las industrias farmacéuticas fueron consideradas como una fuente de contaminación de baja prioridad debido a la adopción de "Buenas prácticas de gestión" y el trabajo en reducir el desperdicio y las pérdidas durante los procesos de fabricación (Hughes, et al., 2013). Sin embargo, varios estudios han demostrado que las industrias farmacéuticas no están exentas de contar con procesos de fabricación o producción insuficientemente controlados (WHO, 2012), lo cual puede ser una fuente significativa de vertimiento de productos farmacéuticos a las aguas receptoras tanto en países desarrollados como en desarrollo, y estas deben considerarse como prioridad para la futura labor investigativa, dada la posibilidad de fuertes efectos localizados en las fuentes de agua (Hughes, et al., 2013).

Los grupos de fármacos que se han encontrado con mayor frecuencia en los efluentes de PTARs y aguas superficiales y subterráneas son: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, beta-bloqueadores, hipolipemiantes, tranquilizantes y estimulantes. Estos productos han sido detectados en varios países de Europa, Norte América, Asia y América del Sur (Rivera-Utrilla, et al., 2013).

Varios grupos de fármacos potencialmente tóxicos han sido poco estudiados, como los antidepresivos, antivirales, tratamientos contra el cáncer, tranquilizantes y antifúngicos (Hughes, et al., 2013). Una razón podría ser que los investigadores no han estado analizando estos compuestos en muestras ambientales, o porque los compuestos detectados con menos frecuencia se eliminan de manera más eficiente durante el tratamiento de aguas residuales, o porque los niveles de concentración están por debajo del límite de detección de la técnica de análisis (Hughes, et al., 2013). Por lo tanto, la no detección de estos compuestos en el agua no significa su ausencia sin lugar a dudas en los cuerpos de agua.

También se ha encontrado en las aguas, hormonas de origen natural o sintético. El ser humano produce constantemente sustancias segregadas por células especializadas que influyen en la función de otras células, mediante la regulación del desarrollo, crecimiento, reproducción y comportamiento (Murray, et al., 2010). Las hormonas sintéticas tienen la capacidad de imitar hormonas naturales y se prescriben para regular funciones corporales (Murray, et al., 2010). Tanto las hormonas naturales como sintéticas, se introducen al medio ambiente principalmente a través de los efluentes de aguas residuales de las plantas de tratamiento, donde no son eliminadas completamente, y actúan como disruptores endocrinos (Gil, et al., 2012). Las hormonas sintéticas tales como estrona, 17 α -estradiol, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, y estriol, se han detectado en los efluentes de aguas residuales y son algunos de los principales

contribuyentes a la actividad estrogénica y cambios en los efectos fisiológicos sobre los organismos presentes en las aguas receptoras (Murray, et al., 2010).

Pesticidas

Los pesticidas son una amplia clase de productos químicos utilizados para limitar, inhibir y prevenir el crecimiento de animales nocivos, insectos, plantas invasoras, malas hierbas y hongos (Rousis, et al., 2017). De acuerdo con su estructura química, los pesticidas se clasifican en diversas familias, que incluyen desde los compuestos organoclorados y organofosforados hasta compuestos inorgánicos (Gil, et al., 2012).

Se han detectado varias subclases de pesticidas en las aguas superficiales, aguas subterráneas y efluentes de aguas residuales, de los cuales un amplio número tienen el potencial de causar alteraciones endocrinas: a) insecticidas, tales como carbamatos, organofosforados y piretroides, b) fungicidas, tales como carbamatos y c) herbicidas, tales como acetanilidas, fenoxiácidos y triazinas (Murray, et al., 2010).

El uso de pesticidas en la agricultura, es una fuente de contaminación derivada del desarrollo de compuestos químicos altamente tóxicos, persistentes y bioacumulativos, así como compuestos que se degradan rápidamente en el medio ambiente y son menos tóxicos para los organismos a quienes no están destinados (Food & Agriculture Org, 1997).

La principal fuente de pesticidas en el medio acuático es la escorrentía de la agricultura, pero su aplicación en otras áreas también es importante, por ejemplo, para el control de vectores de enfermedades, el tratamiento de grandes estructuras, el mantenimiento de zonas verdes, el mantenimiento de reservas de agua, ganado y animales domésticos, industria y casas (Rousis, et al., 2017).

Productos químicos industriales

Hay una amplia gama de compuestos químicos industriales, que son persistentes y bioacumulativos y pueden ser liberados al medio ambiente y causar problemas en la salud humana y ecosistemas (Murray, et al., 2010). Entre los compuestos que han sido reportados en aguas superficiales están: antioxidantes, utilizados como aditivos alimentarios; percloratos, usados comúnmente en impermeabilización y recubrimientos protectores; fenoles, usados como surfactantes, limpiadores para el hogar, componentes de resinas epoxi y plástico; ftalatos, en el uso de plastificantes; los polibromodifenil éteres, compuestos bromados de extenso uso como plastificantes y retardantes de llama/fuego; y triazoles, compuestos químicos usados como inhibidores de la corrosión y de deshielo (Murray, et al., 2010). Entre estos, el bisfenol A tiene propiedades físico-químicas que permiten que su presencia sea persistente en el agua y ha presentado interés significativo de investigación debido a su uso extensivo en varios productos y sus efectos ecotoxicológicos (Wanda, et al., 2017).

4.2 Fuentes de micro-contaminantes

Las fuentes de micro-contaminantes son muy diversas, las cuales se pueden agrupar en dos tipos: a) fuentes puntuales, como las descargas de aguas residuales municipales e industriales y desbordamientos de aguas pluviales; b) las fuentes no puntuales, como la escorrentía, el drenaje de tierras agrícolas en los ríos, el lavado de basura, el polvo de carreteras y campos urbanos a los ríos y las infiltraciones de lixiviados de vertederos a estratos y ríos subterráneos (Toro-Vélez, et al., 2016). También pueden originarse a partir de fuentes naturales tales como animales o seres humanos (por ejemplo, estrógenos y testosterona), plantas (por ejemplo, fitoestrógeno) e interacciones agua-roca (por ejemplo, arsénico) (Toro-Vélez, et al., 2016).

4.3 Impacto ambiental de micro-contaminantes

A pesar de la enorme cantidad de estudios sobre la aparición de micro-contaminantes en los cuerpos de agua, existe menos información con respecto a sus peligros reales (Afonso-Olivares, et al., 2017). Algunas investigaciones revelan los efectos negativos que los micro-contaminantes producen en organismos, como por ejemplo, se ha demostrado que la exposición continua a los niveles de trazas de ciertos productos farmacéuticos puede causar consecuencias inesperadas y efectos indeseables en los ecosistemas (Afonso-Olivares, et al., 2017).

Dependiendo de las características físicas y químicas de los micro-contaminantes, sus metabolitos, productos de degradación, y las características de los suelos, estos pueden llegar a alcanzar las fuentes de agua o bien quedar retenidos en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la red trófica (Gil, et al., 2012).

Muchos de los micro-contaminantes son capaces de alterar el sistema endocrino de diferentes especies como peces, anfibios y aves (Hotchkiss, et al., 2008), y ello a niveles extremadamente bajos de exposición (en términos de ng L^{-1}) (Diamanti-Kandarakis, et al., 2009); las dosis bajas pueden incluso ejercer efectos más potentes que las dosis altas (Murray, et al., 2010). Un caso notable que ha causado preocupación a nivel mundial es la feminización de peces machos salvajes debido a la exposición al estrógeno sintético 17α -etinilestradiol EE_2 , utilizado en las píldoras anticonceptivas de uso humano (Kidd, et al., 2007). La drástica reducción de la población de varias especies de buitres y otras aves carroñeras en Asia después de la exposición a residuos de diclofenaco, derivados del uso masivo en ganado es otro caso que ha causado preocupación a nivel mundial (Oaks, et al., 2004).

Los antibióticos son otro grupo de compuestos farmacéuticos que han sido encontrados en lagos y corrientes a través del mundo y la presencia de estos compuestos en el ambiente ha aumentado su toxicidad en los organismos acuáticos y generan resistencia en varias especies de bacterias (Ramos, 2006).

El conocimiento sobre la ecotoxicología de compuestos derivados de productos farmacéuticos ha aumentado enormemente en la última década, aunque la evidencia empírica todavía está sesgada hacia las fuentes de agua superficial (Backhaus, 2014). Las evaluaciones de amenaza se centran en compuestos individuales, pero los organismos en las fuentes de agua están expuestos a mezclas complejas, y los datos sobre cómo estos compuestos químicos interactúan entre sí y afectan la toxicidad son todavía escasos. Las disposiciones normativas y el seguimiento regular a la presencia de productos farmacéuticos en las fuentes de agua son a menudo ausentes o ineficaces en muchos países (WHO, 2012). Efectos adversos significativos en los organismos terrestres y acuáticos causados por los productos farmacéuticos han demostrado deficiencias en la evaluación de riesgos en curso y los procesos concomitantes de regulación.

4.4 Avances en tratamiento de micro-contaminantes

Actualmente, las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) y las plantas de potabilización de agua, cuentan con tecnologías convencionales que no han sido específicamente diseñadas para tratar o eliminar los micro-contaminantes, en tanto estas sustancias permanecen en el agua, aun después de su tratamiento o potabilización (Dordio, et al., 2010). Diversos productos farmacéuticos se han detectado en las entradas y salidas de agua de PTARs, lo que confirma que muchas de estas sustancias no se eliminan de manera efectiva por los tratamientos convencionales (Rivera-Utrilla, et al., 2013).

Por lo tanto, se requiere la implementación de tratamientos terciarios efectivos y específicos para reducir el impacto ambiental y potencial de los micro-contaminantes (Mailler, et al., 2016). Entre ellos está la adsorción de carbón activado y procesos avanzados de PAOx que se encuentran bajo estudio y aún no se han aplicado a gran escala, debido a la falta de datos de buena calidad sobre los mecanismos involucrados, la influencia de las variables operacionales, la cinética de las reacciones, y problemas con el diseño de los reactores necesarios (Mailler, et al., 2016).

Las investigaciones realizadas durante los últimos años han demostrado que los PAOx son muy efectivos en la degradación de numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos que incluyen productos farmacéuticos. Estos tratamientos se basan en el uso de ozono, radiación UV, radiación gamma y electro-oxidación con y sin generación de cloro activo (Rivera-Utrilla, et al., 2013).

El financiamiento de estos sistemas de tratamiento para la eliminación de productos farmacéuticos en el agua adolece de recursos limitados. Por lo tanto, para minimizar su presencia en el agua, una estrategia más sustentable y efectiva consiste en prevenir o reducir su carga en el recurso hídrico, en la medida que ello sea razonablemente viable (WHO, 2012).

5 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se desarrollan los aspectos teóricos utilizados en la propuesta metodológica para la selección de sitios de muestreo en una red de monitoreo de micro-contaminantes en ríos de valle, centrándose en la determinación del número de sitios representativos y su ubicación óptima a nivel de macrolocalización. La teoría presentada abarca las siguientes técnicas:

- El método de cociente HQ para la cuantificación de la amenaza ecológica.
- El método de interpolación espacial Spline para la identificación de unidades potenciales de muestreo.
- La técnica de muestreo Muestreo Aleatorio Estratificado, para determinar el número de sitios de muestreo representativos,
- El Análisis de Conglomerados para la asignación espacial de los sitios de muestreo.

5.1 Cuantificación de la Amenaza ecológica

Los micro-contaminantes en el medio ambiente en bajas cantidades pueden representar una amenaza significativa tanto para la salud humana como para los ecosistemas debido a sus actividades biológicas y efectos sospechosos o desconocidos después de largos períodos de exposición (Ginebreda, et al., 2012). Así, la vigilancia ambiental se enfrenta a un panorama complejo en el que los micro-contaminantes que están presentes en los ríos pueden presentar efectos aditivos complejos, interactivos e incluso sinérgicos causados por la exposición a la mezcla de diferentes productos químicos, pero rara vez se evidencian (Ginebreda, et al., 2012). Dentro de dicho contexto, si se pretende caracterizar la amenaza ecológica asociada a los micro-contaminantes presentes en los ríos, puede realizarse adecuadamente utilizando los llamados cocientes de amenaza (Ginebreda, et al., 2012).

Los cocientes de amenaza (HQ) se definen como la proporción entre las concentraciones ambientales medidas y su toxicidad crónica, usualmente expresada como concentración de efecto no predicha (Ginebreda, et al., 2012). El cociente de riesgo hq_{ij} asociado al micro-contaminante j en la medición i viene dado por la Ecuación 1.

$$hq_{ij} = \frac{c_{ij}}{PNEC_j} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde c_{ij} es la concentración del micro-contaminante j en la muestra i y $PNEC_j$ es la concentración de efecto no predicha para el compuesto j , tal como se ha descrito anteriormente:

$$PNEC_j = \frac{EC50_j}{1000} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde el valor $EC50_j$ se obtiene de la revisión bibliográfica de los datos toxicológicos para cada micro-contaminante en tres niveles tróficos: Peces, Daphnia, Algas; y 1000 corresponde a un factor de seguridad arbitrario. Cuando se encuentra más de un valor de $EC50_j$, se elige el más bajo (Ginebreda, et al., 2012).

Normalmente se detecta más de un micro-contaminante, por lo tanto, sus efectos conjuntos deben considerarse de alguna manera. Los cocientes de amenaza pueden ser agregados para los diferentes micro-contaminantes presentes en la muestra, mediante simple adición de concentración (Ginebreda, et al., 2012). Por lo tanto, el cociente de amenaza general para la muestra i está dado por:

$$HQ_i = \sum_j hq_{ij} \quad \text{Ecuación 3}$$

Bajo este marco, si $HQ < 0.1$, efectos adversos no son presentados; si $0.1 < HQ < 1$, la amenaza es baja, pero consecuencias potenciales adversas pueden ser consideradas; si $1 < HQ < 10$, algún efecto adverso moderado es probable, si $HQ > 10$, alta amenaza es anticipada.

5.2 Interpolación espacial

Datos espacialmente continuos de variables de calidad del agua a menudo se requieren en las ciencias ambientales (Li & Heap, 2014). Usualmente no están disponibles porque en la mayoría de casos son difíciles y costosos de adquirir, especialmente en zonas de difícil acceso (Li & Heap, 2014). Cuando se tiene la posibilidad de seleccionar los sitios de muestreo en una red de monitoreo, es necesario tener información aproximada de la variabilidad de la variable a interpolar.

Las técnicas de interpolación espacial se han convertido en herramientas esenciales para la generación de datos ambientales en sitios no muestreados a partir de muestras puntuales. Estos métodos permiten estimar el valor de la variable de interés en un sitio como una suma ponderada de los valores alrededor del valor desconocido.

La interpolación espacial se define como la predicción de los valores de una variable de interés en los puntos dentro de la misma región de los lugares incluidos en la muestra, mientras que la predicción de los valores en puntos fuera de la región cubierta por las observaciones existentes se conoce como extrapolación espacial (Li & Heap, 2014).

5.2.1 Formulación general

Según Mitas & Mitasova (1999) la fórmula general de la interpolación espacial puede ser definida como: Dados los valores N de un fenómeno estudiado Z_j , $j = 1, \dots, N$, medidos en puntos discretos $r_j = (x_j^{[1]}, x_j^{[2]}, \dots, x_j^{[d]})$, en una cierta región dentro de un espacio d-dimensional, se desea buscar una función d-variada $F(r)$, que pase a través de los puntos, esto es, que cumpla con la condición:

$$F(r_j) = z_j, \quad j = 1, \dots, N$$

Ecuación 4

Debido a que existe un número infinito de funciones que cumplen con este requisito, condiciones adicionales han sido impuestas, definiendo el carácter de varias técnicas de interpolación (Mitas & Mitasova, 1999). Ejemplos típicos son las condiciones basadas en conceptos de geo-estadística (Kriging), localidad (vecino más cercano y métodos de elementos finitos) o suavización Spline. Las estimaciones realizadas por casi todos los métodos pueden ser representadas como medias ponderadas de los datos muestreados (Li & Heap, 2014). La elección de la condición adicional depende del carácter del fenómeno modelado y el tipo de aplicación (Mitas & Mitasova, 1999).

5.2.2 Métodos de interpolación espacial

El conjunto de métodos de interpolación espacial aplicado a las ciencias ambientales es extenso, y en el cual se identifican los métodos estocásticos y los determinísticos (Li & Heap, 2014). En los últimos años, las capacidades de interpolación espacial de los sistemas de información geográfica (SIG) han mejorado por integración con métodos avanzados dentro de los SIG, así como mediante la vinculación de SIG a los sistemas diseñados para el modelado, análisis y visualización de campos continuos (Mitas & Mitasova, 1999). Más de 38 métodos de interpolación espacial se encuentran disponibles en la literatura (Li & Heap, 2014). Entre ellos están los métodos estocásticos y determinísticos.

Un método estocástico popular que resuelve este problema es el Kriging, cuya idoneidad ha sido frecuentemente cuestionada por ser un método basado en modelos probabilísticos, los cuales requieren la validación de supuestos de normalidad y tendencia para ajustar el modelo adecuado (Laslett, 1994). También se han propuesto métodos determinísticos, cuyo contendiente principal es el Spline, que a diferencia del Kriging no se basa en modelos probabilísticos ni realiza ningún análisis estructural que describa la correlación entre puntos en el espacio (Laslett, 1994). El Spline permite estimar valores mediante el ajuste local de funciones polinómicas que pasa a través de los puntos de entrada, y al mismo tiempo, minimiza la curvatura total de la superficie (Mitas & Mitasova, 1999). Este método es indicado para generar superficies que varían levemente, como la elevación, la altura de las tablas de agua o las concentraciones de contaminación (Mitas & Mitasova, 1999). El Spline es equivalente al Kriging universal con

covarianza fija y de grado de tendencia polinomial (Melo, 2012). La interpretación física de los Spline hace que su aplicación sea fácil e intuitiva.

A continuación se describen los métodos de interpolación espacial de uso más frecuente en conexión con los sistemas de información geográfica (SIG).

5.2.2.1 Kriging

Esta técnica interpola en sitios de la región de estudio donde no se ha hecho medición de la variable de interés, y se basa en el concepto de procesos aleatorios (Mitas & Mitsova, 1999). Kriging encierra un conjunto de métodos de predicción espacial que se fundamentan en la minimización del error cuadrático medio de predicción (Giraldo, 2002). La superficie interpolada se construye con una función aleatoria con una cierta covarianza espacial (Mitas & Mitsova, 1999), utilizando las condiciones estadísticas de insesgamiento y mínima varianza (Giraldo, 2002).

Un supuesto fundamental es que el fenómeno es estacionario, para lo cual, entre otros aspectos, el nivel promedio de la variable debe ser constante en todos los puntos del área de estudio (Giraldo, 2002). En el campo espacial existen múltiples direcciones y por lo tanto se debe asumir que en todas el fenómeno es estacionario. Cuando la esperanza de la variable no es la misma en todas las direcciones o cuando la covarianza o correlación dependan del sentido en que se determinan, no habrá estacionariedad (Giraldo, 2002). Por tal motivo, se considera que estos métodos son más adecuados para la selección de sitios de muestreo en aguas subterráneas que en aguas superficiales, donde no siempre se pueden satisfacer los supuestos de estacionariedad y continuidad espacial (Ozkul, et al., 2000).

5.2.2.2 Spline

Los Splines son un tipo de interpolador local determinístico, que consiste en el ajuste local de funciones polinómicas. Se basan en la suposición de que la función de interpolación debe pasar a través (o cerca de) los puntos de datos y, al mismo tiempo, debe ser lo más suave posible (Mitas & Mitsova, 1999). Estos dos requisitos se combinan en una sola condición de minimizar la suma de las desviaciones de los puntos medidos y la suavidad de la seminorma de la función spline (Ecuación 5):

$$\text{mínimo} = \sum_{j=1}^N |Z_j - F(r_j)|^2 w_j + w_0 I(F) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde w_j y w_0 , son pesos positivos y $I(F)$ es la suavidad de la seminorma. La solución a la Ecuación 5, puede ser expresada como una suma de dos componentes como se presenta en la Ecuación 6 (Wahba, 1990):

$$F(x, y) = T(x, y) + \sum_{j=1}^N \lambda_j R(r_j) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde N es la cantidad de puntos, λ_j son coeficientes determinados por la solución de un sistema de ecuaciones lineales, r_j es la distancia del punto (x, y) al punto j . $T(x, y)$ es una función de tendencia, $R(r_j)$ es una función de base cuya forma depende de la elección de $I(F)$. La suavidad de la seminorma $I(F)$ conduce a una función Spline que minimiza la curvatura de la superficie e imita una hoja de acero que pasa a través de los puntos de datos.

Existen dos métodos de calcular $T(x, y)$ y $R(r_j)$, el regularizado y el de tensión (Tabla 1). La opción Tensionado controla la rigidez de la superficie interpolada mediante un parámetro denominado peso. Un valor alto del peso genera superficies gruesas y viceversa. Los valores típicos son 0, 1, 5 y 10. Esta técnica se refina definiendo el número de puntos que se usan en cada celda interpolada. La opción Regularizado modifica el criterio de minimización para que los términos de la tercera derivada se incorporen a los criterios de minimización. Los valores más altos del peso producen superficies más suaves. Los valores entre 0 y 0,5 son adecuados. Al utilizar esta opción se asegura una superficie suave junto con superficies suaves de primera derivada. Esta técnica es útil si es necesario calcular la segunda derivada de la superficie interpolada.

Tabla 1 Funciones de tendencia y base para calcular Spline.

Función	Método Regularizado	Método de Tensión
$T(x, y)$	$a_1 + a_2x + a_3y$	a_1
$R(r_j)$	$\frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{r^2}{4} \left[\ln \left(\frac{r}{2\tau} \right) + c - 1 \right] + \tau^2 \left[K_0 \left(\frac{r}{\tau} \right) + c + \ln \left(\frac{r}{2\pi} \right) \right] \right\}$ Donde: r es la distancia entre el punto y la muestra. τ^2 es el parámetro de Peso. K_0 es la función de Bessel modificada. c es una constante igual a 0,577215.	$- \frac{1}{2\pi\phi^2} \left[\ln \left(\frac{r\phi}{2} \right) + c + K_0(r\phi) \right]$ Donde: r es la distancia entre el punto y la muestra. ϕ^2 es el parámetro de Peso. K_0 es la función de Bessel modificada. c es una constante igual a 0,577215.

5.3 Muestreo Estadístico

Tradicionalmente, la teoría del muestreo estadístico tiende a centrarse en el estudio de poblaciones finitas, donde la población está compuesta por una cantidad limitada de elementos (los más frecuentes son hogares y personas), pero hay situaciones donde la toma de muestra ocurre en poblaciones que se distribuyen en grandes extensiones espaciales como es el caso de un recurso natural, donde el marco de la muestra consiste en N puntos situados en una región geográfica.

En los estudios ambientales, la distribución espacial de un recurso natural es una consideración importante para la selección de sitios de muestreo. Muchas poblaciones pueden ser representadas como colecciones de puntos (dimensión cero), líneas (unidimensional) o áreas (bidimensional) (Stevens Jr. & Olsen, 2004). Ejemplos de poblaciones finitas, son estudios del área basal de los árboles de un bosque y el estado de eutrofización de lagos dentro de los Estados Unidos. Es apropiado tratar los lagos como puntos en un dominio bidimensional si el propósito de la muestra es determinar un atributo de las características de cada lago y la muestra podría tomarse en el punto centroide del lago.

Los recursos lineales son poblaciones, tales como arroyos o ríos que están presentes en una red lineal dentro de un área limitada (Stevens Jr. & Olsen, 2004). Por lo tanto, se pueden tratar los ríos como líneas en un dominio bidimensional y la muestra podría tomarse en diferentes puntos del río.

Algunos autores (Fall, et al., 2007) proponen que el número de sitios de muestreo se determine dependiendo de la cantidad de puntos de vertimientos que tenga el río. Sin embargo, este método no permite tener en cuenta el comportamiento de la variable de interés, imposibilitando aproximar a lo que realmente sucede en el sitio de muestreo.

Las técnicas de muestreo estadístico permiten determinar un tamaño de muestra n de una población de N unidades a partir del comportamiento de la variable de interés, un nivel de confianza y error definidos por el investigador. El tamaño de muestra se puede realizar de forma aleatoria, sistemática o estratificada. A continuación se describen los métodos de muestreo estadístico más utilizados.

5.3.1 Muestreo Aleatorio Simple

El muestreo aleatorio simple (MAS) es uno de los métodos más estudiados y gracias a las propiedades que posee con relación a la estimación de parámetros y los errores de muestreo, se ha convertido en el método base para la realización de los demás métodos de muestreo estadístico. Un diseño muestral es aleatorio simple si todas las muestras de mismo tamaño tienen la misma probabilidad de ser seleccionadas (Tillé, 2005). El MAS es conveniente cuando los valores poblacionales de la variable de interés son homogéneos. Para la aplicación de este diseño en estudios de calidad del agua, se requiere que el área de estudio sea dividida en unidades de muestreo y que cada unidad

tenga la misma probabilidad de ser escogida (ver Figura 1). Por lo tanto, las muestras se toman en espacios variables y distribuidos al azar.

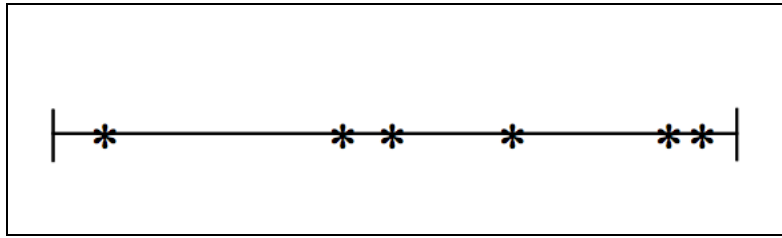


Figura 1 Esquema de diseño de Muestreo Aleatorio Simple en dimensión espacio/tiempo para estudios medioambientales.
Fuente: (IDEAM, 2007).

5.3.2 Muestreo Aleatorio Sistemático

En el Muestreo Sistemático (MSIS), las unidades se encuentran disponibles en un marco de muestreo ordenado de forma particular, que permite la selección de una muestra sistemática y ordenada. El MSIS es más eficiente que el MAS, dependiendo del ordenamiento del marco de muestreo (Gutiérrez, 2009). Por ejemplo, puede resultar que en una muestra simple, todos los elementos de la muestra seleccionada compartan una característica latente que perjudique la precisión de las estimaciones. La aplicación de este diseño en estudios de calidad del agua parte de la utilización de una rejilla o malla en el área de estudio. Los sitios son ubicados a una distancia fija del primer punto de muestreo, asegurando el espaciamiento de las muestras. Por lo tanto, se requiere que las muestras sean tomadas en intervalos regulares de espacio (ver Figura 2).

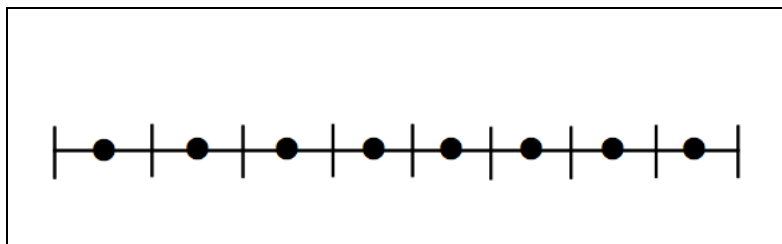


Figura 2 Esquema de diseño de Muestreo Aleatorio Sistemático en dimensión espacio/tiempo para estudios medioambientales.
Fuente: (IDEAM, 2007)

5.3.3 Muestreo Aleatorio Estratificado

En el muestreo aleatorio estratificado (MAE), la selección de las unidades se realiza de forma estratificada (Figura 3). Si la población objeto de estudio tiene un comportamiento diferente por subgrupos o estratos, es posible mejorar la precisión de las estimaciones tomando muestras independientes en cada uno de los subgrupos poblacionales. Lo anterior es intuitivo cuando entre los subgrupos existe mucha variabilidad, pero dentro de ellos la variabilidad es homogénea (Gutierrez, 2009).

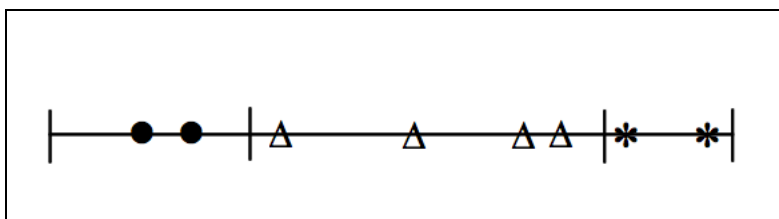


Figura 3 Esquema de diseño de Muestreo Aleatorio Estratificado para estudios medioambientales.
Fuente: (IDEAM, 2007).

La estratificación es un proceso mediante el cual se divide la población en subpoblaciones llamadas estratos. Los estratos no se superponen, y constituyen la población de manera que cada unidad de muestreo pertenece exactamente a un estrato (Lohr, 2009). La estratificación de la población se realiza de acuerdo con unos criterios prefijados con anticipación. Este proceso permite realizar en cada estrato un muestreo independiente, lo cual facilita la aplicación de diferentes métodos de muestreo de acuerdo con la información disponible y las razones que motivaron la estratificación de la población. Los criterios para estratificar una población, así como el número de estratos a considerar, depende de los objetivos de la investigación, de la información disponible y de la estructura de la población (Klinger, 2010).

Generalmente, la estratificación espacial se basa en regiones dentro de las cuales se espera que la población sea uniforme. Al muestrear una población de interés sobre un área grande es natural tomar un mapa y partir el área en unos cuantos estratos aparentemente homogéneos basados en el análisis de factores involucrados en el comportamiento de la variable objeto de estudio. Los criterios para estratificar una población, así como el número de estratos a considerar, dependerá de los objetivos de investigación, de la información disponible y de la estructura de la población. Usualmente la elección sobre qué estratificar es sólo un problema de sentido común para la investigación en cuestión (Zuñiga, et al., 2004).

De acuerdo con Zuñiga et al. (2004), el uso del muestreo aleatorio estratificado permite obtener las siguientes ganancias potenciales: (i) si las unidades dentro de cada estrato son mucho más similares que las unidades en general, entonces la estimación de la media poblacional global tendrá un error estándar menor que el que puede obtenerse con un muestreo aleatorio simple del mismo tamaño muestral; ii) puede ser de valor tener

estimaciones separadas de los parámetros poblacionales para los diferentes estratos. En este caso, la estratificación es motivada por las necesidades de estimaciones para ciertas áreas o regiones geográficas y iii) la estratificación hace posible muestrear diferentes partes de una población en diferentes formas, lo cual puede constituir un posible ahorro en los costos de muestreo.

El procedimiento necesario para seleccionar una muestra aleatoria estratificada de acuerdo con Zuñiga et al. (2004) consta de tres aspectos:

- 1) Especificar claramente los estratos: cada unidad muestral debe ubicarse en uno y sólo un estrato apropiado.
- 2) Determinar el tamaño de muestra global y seleccionar una muestra irrestricta aleatoria de cada estrato, mediante la técnica correspondiente.
- 3) Asegurar que las muestras seleccionadas en los estratos sean independientes. Se escoge una muestra de probabilidad independiente de cada estrato, luego se recoge la información para obtener las estimaciones globales de la población.

Con el MAE se puede estimar el tamaño de muestra de forma independiente en cada estrato, por lo tanto, el tamaño global es la suma de los tamaños de muestra de cada estrato (Lohr, 2009).

Sea la población $U = \{1, \dots, k, \dots, N\}$ dividida en H subconjuntos, llamados estratos U_h , $h = 1, \dots, H$. De acuerdo con Tillé (2005), en este contexto se está interesado en realizar la estimación de la media poblacional para la variable Y . Si h representa el estrato, en el cual se realizan las estimaciones, entonces:

- N : es el número de unidades de la población
- N_h : es el número total de unidades en el estrato h
- n_h : es el número de unidades en la muestra del estrato h
- y_{hi} : es el valor de la característica Y para la unidad i -ésima del estrato h
- W_h : es la ponderación o peso del estrato h

El objetivo es estimar la media poblacional para la variable Y en el estrato h mediante la Ecuación 7:

$$\bar{y}_h = \frac{1}{n_h} \sum_{i=1}^{n_h} y_{hi} \quad \text{Ecuación 7}$$

La cuasi-varianza poblacional para la variable Y en el estrato h se estima mediante la Ecuación 8:

$$S_h^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_h} (y_{hi} - \bar{Y}_h)^2}{N_h - 1} \quad \text{Ecuación 8}$$

Una forma de realizar una estimación previa de la cuasi-varianza se obtiene mediante los muestreos pilotos (Lohr, 2009). Sin embargo, la limitada cantidad de puntos seleccionados para llevar a cabo los muestreos pilotos en estudios de calidad del agua no permite contar con la información necesaria para realizar la estimación de la varianza. Por lo tanto, es necesario obtener información sobre la calidad del agua en diferentes secciones a lo largo del río, con el fin de obtener una idea sobre la estructura de variación de la variable de interés. Una manera de hacerlo es mediante interpolación espacial, como se describe en el capítulo 5.1.

El tamaño de la muestra para estimar la media en un muestreo estratificado, se realiza mediante la Ecuación 9:

$$n = \frac{\sum_{h=1}^H W_h \cdot S_h^2}{\left(\frac{\delta}{Z_{\alpha/2}}\right)^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde δ es el error de muestreo y $Z_{\alpha/2}$ corresponde al nivel de confianza bajo el supuesto de normalidad.

El tamaño de muestra obtenido mediante MAE se asigna a cada estrato en forma proporcional al tamaño de cada estrato y a la variabilidad (asignación de mínima varianza). De esta manera, cada estrato estará conformado por un tamaño de muestra mediante la Ecuación 10.

$$n_h = n \cdot W_h = n \cdot \left(\frac{W_h \cdot S_h}{\sum_{h=1}^H W_h \cdot S_h} \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

5.4 Análisis de conglomerados

El análisis de conglomerados es una técnica estadística que permite dividir o agrupar unidades, tratando de alcanzar la máxima semejanza al interior de cada grupo y la mayor diferencia entre ellos (Uriel & Manzano, 2002). Esta técnica ha sido utilizada para optimizar la asignación espacial de sitios de muestreo dentro de programas de monitoreo de calidad del agua (Mei, et al., 2011), donde se establece la medida de distancia o similitud que indica en qué medida cada par de unidades se parece entre sí y un método de agrupación o conglomeración, que permite la formación de grupos de manera que cada grupo contenga aquellas unidades que más se parezca entre sí (Uriel & Manzano, 2002).

El análisis de conglomerados requiere que se identifique una *medida de distancia* entre las unidades que se van a agrupar e identificar un *método de agrupación* de las unidades a los diferentes grupos, a partir de un número específico de grupos a seleccionar.

En los siguientes dos (2) numerales se describen las diferentes medidas de distancias y métodos de agrupación utilizados para la aplicación del análisis de conglomerados.

5.4.1 Medidas de distancia

La medida de distancia permite la formación de los grupos o conglomerados, ya que algunas unidades pueden estar cerca o lejanas de otras unidades según la distancia que los separe (Uriel & Manzano, 2002). Dentro de las medidas de distancias utilizadas se encuentran:

- *Distancia euclidiana*: Para dos unidades i , j y p variables cuantitativas que las describen, la distancia euclidiana está dada por la Ecuación 11:

$$d_{i,j} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

- *Distancia de Manhattan*: Para dos unidades i , j y p variables cuantitativas que las describen, la distancia de Manhattan está dada por la Ecuación 12.

$$d_{i,j} = \sum_{k=1}^p |x_{ik} - x_{jk}| \quad \text{Ecuación 12}$$

- *Distancia de Minkowski*: Para dos unidades i, j y p variables cuantitativas que las describen, la distancia de Minkowski está dada por la Ecuación 13:

$$d_{i,j} = \sqrt[q]{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^q} \quad \text{Ecuación 13}$$

5.4.2 Métodos de agrupación

Entre los métodos de agrupación existentes, estos pueden clasificarse de acuerdo con los que utilizan un proceso divisor o un proceso aglomerativo de unidades (Uriel & Manzano, 2002). Entre los métodos de agrupación existentes, estos pueden clasificarse de acuerdo a los que utilizan un proceso divisor o un proceso aglomerativo de unidades.

- Método aglomerativo: cada unidad es un grupo y en sucesivos pasos, las unidades se van agregando a nuevos grupos, reduciendo así el número inicial, hasta llegar a un número de grupos deseados. Los métodos aglomerativos más conocidos son:
 - *Ligamiento simple*: Busca las dos unidades que están separadas por la distancia más pequeña y los asigna a un primer grupo, luego busca las siguientes dos unidades que tengan la distancia más pequeña y los incluye en el grupo ya formado y así continua el proceso hasta que todas las unidades quedan en un solo grupo.
 - *Completo*: este método es similar al anterior pero considera la distancia máxima entre pares de unidades.
 - *Promedio*: se evalúa la unión de los grupos A y B en términos de la distancia promedio.
 - *Ward*: Propone la distancia entre dos unidades como la suma de cuadrados entre los dos grupos para todas las variables, en cada paso, la suma de los cuadrados dentro de los grupos es minimizada sobre todas las clases que se han separado.
- Método divisivo: este método hace el proceso inverso al aglomerativo. Empieza con un gran grupo que contiene todas las unidades y va dividiendo en diferentes grupos aquellas unidades que son menos similares.

6 METODOLOGÍA

La propuesta metodológica consiste de cuatro etapas: i) identificación de las unidades potenciales de muestreo mediante la generación de datos continuos espacialmente por interpolación Spline; ii) determinación del número de sitios de muestreo representativos mediante muestreo aleatorio estratificado, iii) asignación espacial de los sitios de muestreo representativos mediante análisis de conglomerados jerárquicos y iv) representación de la distribución espacial de los sitios de muestreo mediante SIG. La Figura 4 muestra el esquema de la metodología propuesta.

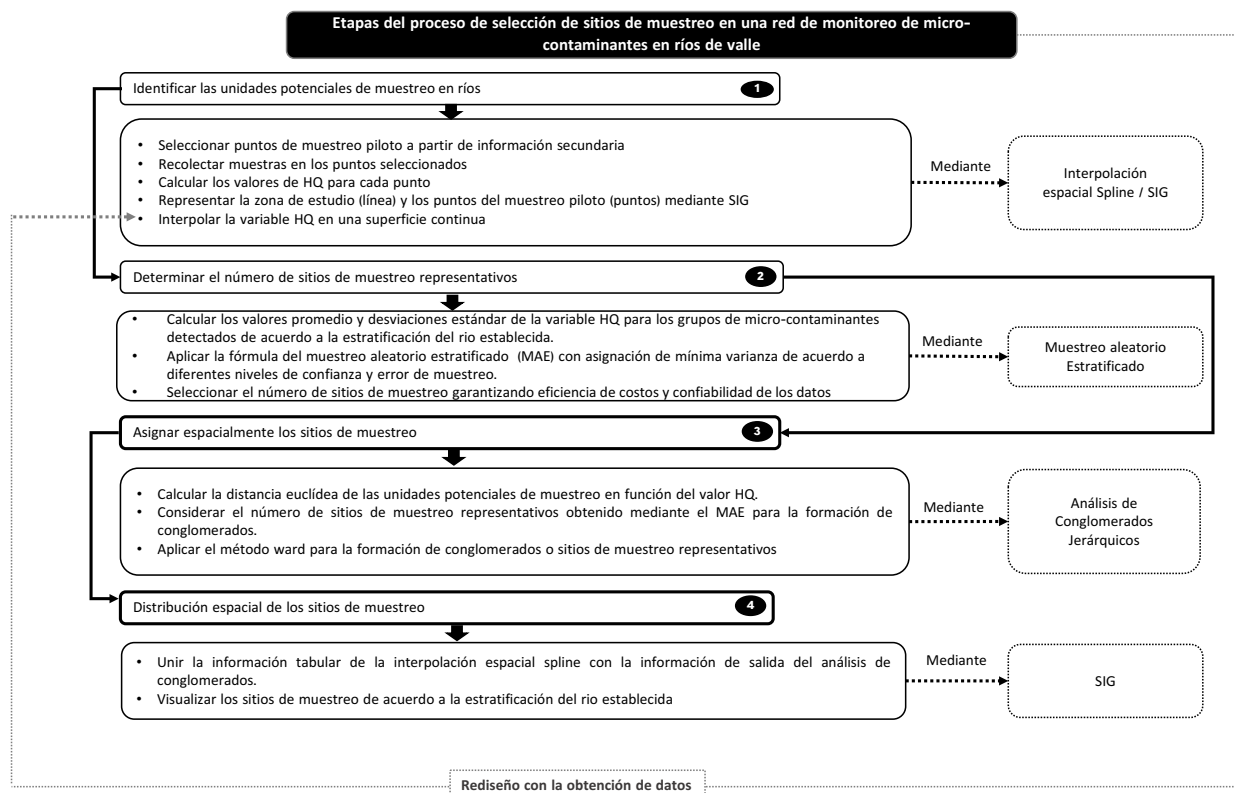


Figura 4 Esquema de la metodología propuesta.

6.1 Identificación de las unidades potenciales de muestreo

Para identificar las unidades potenciales de muestreo se requiere obtener información de la variable de interés (amenaza ecológica) mediante una muestra piloto. Una vez realizada la muestra piloto y con base en sus resultados se calcula los valores de la variable de interés.

Una propuesta para la identificación de las unidades potenciales de muestreo en ríos, es la generación de datos espacialmente continuos a partir interpolación Spline, teniendo en cuenta que para la implementación del Kriging los pocos datos de entrada afectan la fiabilidad del análisis estructural y la interpolación de los valores sobre los límites. De

esta forma se puede identificar las unidades potenciales de muestreo y se obtiene información sobre la variable de interés en cualquier sección a lo largo del río, con el fin de tener una idea aproximada de su variabilidad.

Los supuestos a tener en cuenta para realizar la interpolación Spline son:

- El transporte del contaminante se da por escorrentía y descargas puntuales.
- Las muestras tomadas en los puntos seleccionados serán representativas sólo de factores aguas arriba de la estación de muestreo.
- No se considera que existan líneas de flujo en contracorriente.

6.2 Determinación del número de sitios de muestreo representativos

Para caracterizar la amenaza ecológica en sistemas acuáticos con el menor número de sitios de muestreo, garantizando eficiencia de representatividad y confiabilidad de los datos, no queda otra alternativa que la selección de una muestra representativa de n sitios, dado que los ríos son poblaciones heterogéneas como para que cualquier muestra dé una buena representación; y además son poblaciones grandes que exceden las posibilidades de realizar extensivas campañas de muestreo, donde los costos son altos por la limitada disponibilidad de herramientas analíticas de identificación y cuantificación de micro-contaminantes (WHO, 2012).

Las técnicas de muestreo estadístico permiten calcular un tamaño de muestra n de una población de N unidades, lo que equivale en este estudio al cálculo de un número n de sitios representativos de un río de N unidades. Así, con los datos obtenidos mediante interpolación Spline, se estima la varianza de la amenaza ecológica; y con un error de muestreo y nivel de confianza definidos, se calcula el número de sitios representativos mediante muestreo estratificado. De esta forma la heterogeneidad afectará lo menos posible a las estimaciones que se obtengan mediante una muestra de ella, asegurando muestras representativas de las diferentes partes de la población de la muestra, mediante la reducción de la varianza por estratos.

El muestreo estratificado permite restringir el proceso de aleatorización en comparación con el Muestreo Aleatorio Simple y el Muestreo Aleatorio Sistemático. Con el MAS, puede presentarse falta de representatividad de las muestras, ya que parte del río puede quedarse sin muestrear, cuando la muestra no se reparte uniformemente, como resultado se elevarían los errores de muestreo, dado que la población objeto de estudio es muy heterogénea. Con el MSIS, el error de muestreo suele ser menor que el presentado por el MAS e incluso con el MAE. Sin embargo, se debe estar seguro de que el intervalo constante elegido cada cierta distancia, no refleje un patrón en la población, porque si coincide con el intervalo establecido, la aleatoriedad con el MSIS se ve comprometida (Klinger, 2010). También se debe tener en cuenta que aunque el MSIS cubre el área espacial bien definida, muestreando a intervalos regulares (cada cierta distancia), el proceso de aleatorización puede dar lugar a sitios inaccesibles.

6.3 Asignación espacial de los sitios de muestreo

Stevens & Olsen (2004), mencionan que para seleccionar los sitios de muestreo en ríos, estos pueden ser tratados como poblaciones finitas, dividiéndolas o agrupándolas en unidades discretas tomando intervalos de longitud fija, pero en la mayoría de las veces se toman de forma arbitraria y da a lugares inaccesibles, dificultando el proceso de muestreo. Una propuesta para asignar espacialmente los sitios de muestreo a nivel de macrolocalización, es la agrupación de unidades potenciales de muestreo mediante el análisis de conglomerados jerárquicos (ACJ).

Para la asignación espacial de los sitios de muestreo mediante el ACJ, se procede a calcular la distancia euclídea de las unidades potenciales de muestreo identificadas mediante interpolación Spline en función del valor de la amenaza ecológica HQ. Luego, a partir del método Ward se realiza la formación de conglomerados o sitios de muestreo considerando el número de sitios representativos obtenido mediante el muestreo estratificado.

La asignación de las unidades potenciales de muestreo se presenta mediante el dendrograma, una representación gráfica que muestra la formación de conglomerados o sitios de muestreo formados por la agrupación jerárquica. En un dendrograma, el eje y marca la distancia a la cual los grupos se fusionan, mientras que las unidades potenciales de muestreo se colocan a lo largo del eje x de tal manera que los grupos no se mezclan.

6.4 Distribución espacial de los sitios de muestreo

La distribución espacial de los sitios de muestreo se visualiza mediante un sistema de información geográfico (SIG), donde se proponen los sitios candidatos (macrolocalización) para la ubicación de las estaciones de monitoreo de micro-contaminantes (microlocalización). En los sitios de muestreo resultantes se puede ubicar una estación de monitoreo entre el inicio y fin de cada sitio, ya que en cada uno de ellos la variabilidad de la amenaza ecológica HQ resultará homogénea. En este trabajo no se considera la ubicación de la estación de monitoreo en la sección transversal de la corriente, ya que son condiciones específicas del cauce y de los protocolos de toma de muestras en el río (Moreno Tovar, et al., 2008).

7 CASO DE ESTUDIO

La metodología aplicada se llevó a cabo en el río Cauca en su cuenca alta, ubicado en el sur occidente de Colombia (Suramérica), en una longitud de 441Km comprendida entre las coordenadas geográficas 2°57'03.7"N-75°52'11.6"O y 4°53'03.6"N-76°41'52.3"O. Tiene una población aproximada de 4.721.129 habitantes (DANE, 2015) y la cobertura en tratamiento de aguas residuales a nivel primario es menor al 50%. También se localiza el 26% de las empresas farmacéuticas y químicas del país (DANE, 2015) y registra ventas relacionadas con compuestos farmacéuticos de 1000 millones de USD/año.

A partir de información secundaria relacionada con la generación de diferentes fuentes de micro-contaminantes tales como los vertimientos de aguas residuales municipales, la actividad pecuaria (asociada principalmente al ganado vacuno y al porcino) y la actividad agrícola, se priorizaron cuatro puntos para el muestreo piloto que sirvió como línea base del estudio. Estos puntos se localizaron en las siguientes longitudes: el punto 1 (P1) en el Km 0, el punto 2 (P2) en el km 138, el punto 3 (P3) localizado en el km 221 y finalmente el punto 4 (P4) localizado en el km 441. El tramo de estudio se dividió en tres zonas Sur (P1-P2); Centro (P2-P3) y Norte (P3-P4), teniendo en cuenta que los datos de monitoreo de parámetros convencionales de calidad del agua han evidenciado que el río Cauca tiene un comportamiento diferente en estas tres zonas (Ramírez et al., 1997) (Figura 1).

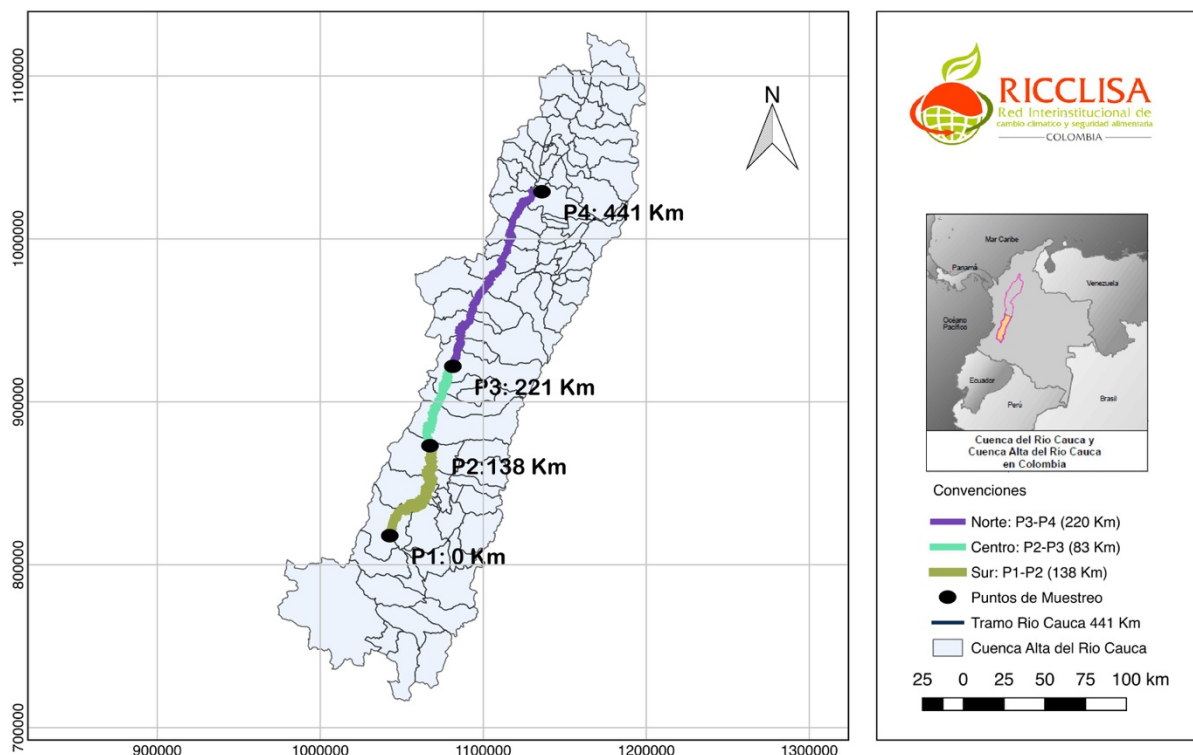


Figura 5 Mapa de zona de estudio y puntos muestreo piloto.

Se recolectaron muestras puntuales de agua en P1, P2, P3 y P4 a las cuales se les determinaron las concentraciones de tres grupos de micro-contaminantes detectados (Tabla 2): el grupo 1 incluyó analgésicos, agentes hipolipemiantes, antiepilépticos; el grupo 2 perteneciente a los antibióticos y el grupo 3 hace referencia a las hormonas y los alquilfenoles. Estas concentraciones permitieron calcular la amenaza ecológica, mediante el método del cociente de amenaza (HQ) (Tabla 3).

Tabla 2 Concentraciones de micro-contaminantes detectados en el río Cauca (ng.L-1).

Grupo	Micro-contaminante	Punto de muestreo piloto			
		P1	P2	P3	P4
Grupo 1	Carbamazepina-10,11-epóxido	17.0		43.0	31.0
	Gabapentina			34.0	20.0
	Ibuprofeno	18.0	26.0	85.0	32.0
	Naproxeno	53.0	42.0	240.0	160.0
	Paracetamol		47.0	180.0	24.0
Grupo 2	Metronidazol			15.0	
	Oxacillina	120.0			170.0
	Sulfametoxazol			78.0	20.0
Grupo 3	Bisfenol_A	77	62	57	150
	Estrona		1.5	2.1	0.7

Tabla 3 Valores cociente de amenaza HQ asociado a los micro-contaminantes detectados en el río Cauca.

Grupo	Punto de muestreo piloto			
	P1	P2	P3	P4
Grupo 1	0,019	0,022	0,175	0,104
Grupo 2	1.091		2,604	2,212
Grupo 3	0,018	0,015	0,014	0,035

Luego, los datos de la variable HQ fueron incorporados a un sistema de información geográfica, donde se interpoló la variable HQ mediante Spline opción Tensionado para los tres grupos de micro-contaminantes detectados. La Figura 6 muestra en general que los valores de HQ para todos los grupos presenta un comportamiento heterogéneo por estrato (sur, centro y norte). La mayor variabilidad del HQ del grupo 1 se presenta en la zona centro con un rango intercuartílico (RI) de 0,062 y la menor variabilidad ocurre en la zona centro, con un RI de 0,019. Para el HQ del grupo 2, la mayor variabilidad se presenta en la zona centro (RI=1,536) y la menor variabilidad se presenta en la zona norte (RI=0,275). Para el HQ del grupo 3, la mayor variabilidad se presenta en la zona norte (RI=0,011) y la zona centro presenta la menor variabilidad (RI=0,001). La

interpolación espacial Spline se realizó mediante la extensión Spatial Analyst de la aplicación ArcMap de ArcGIS Desktop10.3.

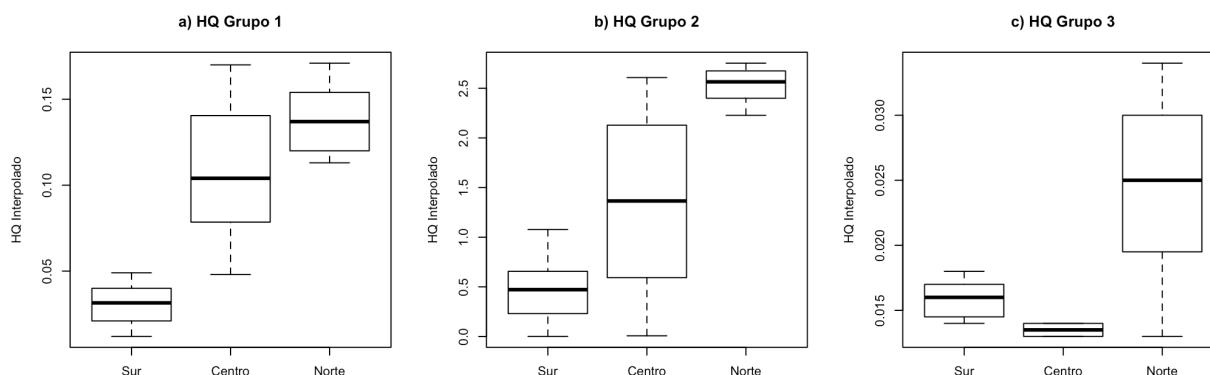


Figura 6. Diagramas boxplot de los valores interpolados de HQ, por grupo de micro-contaminantes a) grupo 1, b) grupo 2 y c) grupo 3 .

El número de sitios de muestreo se determinó mediante el muestreo aleatorio estratificado, con diferentes niveles de confianza del 80%, 85%, 90% y 95% y errores de muestreo del 5%, 10%, 15%, 20%, 25% y 30%. El número de sitios de muestreo global se repartió para cada estrato (sur, centro y norte) mediante el método de Asignación de Mínima Varianza. Las figuras 7-9, presentan la relación entre el número de sitios, error de muestreo y nivel de confianza para la variable HQ según los grupos de micro-contaminantes detectados. Se observa que para estimar el promedio de la variable HQ del grupo 1, se requiere un mayor número de sitios de muestreo en la zona centro y un menor número de sitios en la zona sur. Para estimar el promedio de la variable HQ del grupo 2, se necesita un mayor número de sitios de muestreo en las zonas centro y norte y menor cantidad de sitios en la zona sur; y para estimar el promedio de la variable HQ del grupo 3, se necesita un mayor número de sitios de muestreo en la zona norte, seguido de la zona centro.

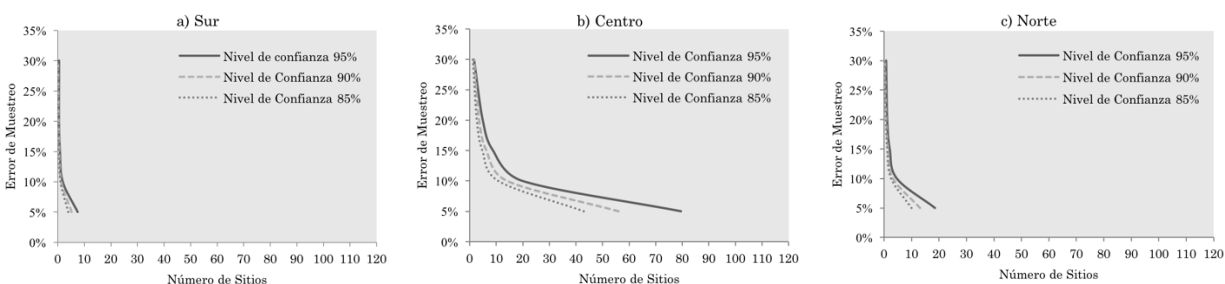


Figura 7 Relación entre el número de sitios, error de muestreo y nivel de confianza para la variable HQ del Grupo 1, a) Norte, b) Centro y c) Sur del Río Cauca.

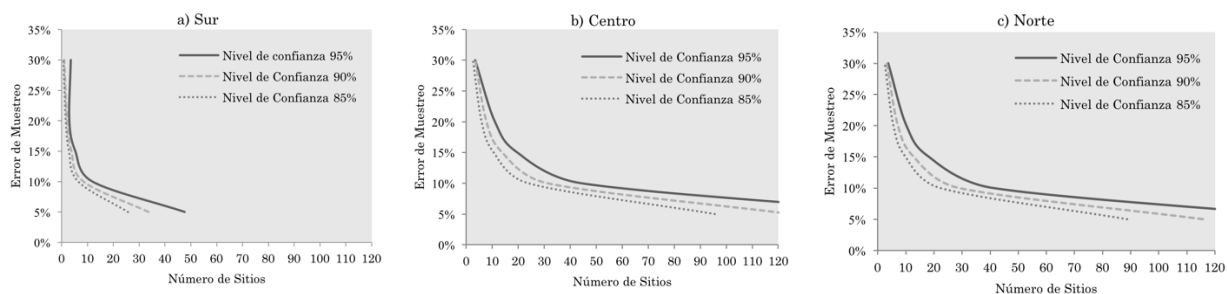


Figura 8 Relación entre el número de sitios, error de muestreo y nivel de confianza para la variable HQ del Grupo 2, a) Norte, b) Centro y c) Sur del Rio Cauca.

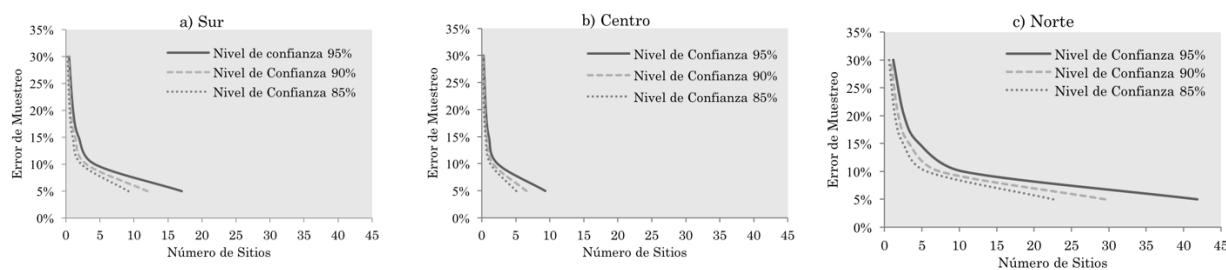


Figura 9 Relación entre el número de sitios, error de muestreo y nivel de confianza para la variable HQ del Grupo 3, a) Norte, b) Centro y c) Sur del Rio Cauca.

Con un error de muestreo del 5%, independientemente de los niveles de confianza, se presenta el mayor número de sitios de muestreo para los tres grupos de micro-contaminantes. Así mismo, con un nivel de confianza del 95%, se obtendrán los mayores números de sitios de muestreo. Por lo tanto, al analizar el balance entre los indicadores que determinan el tamaño de muestra, se propone seleccionar un número de sitios representativos, teniendo en cuenta un nivel de confianza del 90% y un error de muestreo del 15%. En la Tabla 4, se presenta el número de sitios representativos por estrato para cada grupo de micro-contaminantes.

Tabla 4 Número de sitios de muestreo para estimar el HQ por grupo de micro-contaminantes para un nivel de confianza del 90% y un error de muestreo del 15%.

HQ	Estrato			Número de sitios de muestreo
	Número sitios	Número sitios	Número sitios	
	Sur	Centro	Norte	
HQ Grupo 1	1	6	1	8
HQ Grupo 2	4	9	1	14
HQ Grupo 3	1	1	3	5

Posteriormente, se empleó el análisis de conglomerados jerárquico (ACJ) a los datos de la variable HQ para realizar la asignación espacial de los sitios de muestreo dentro de la zona de estudio de 460 km. Las figuras 11-12 presentan los dendogramas de la agrupación de las unidades potenciales de muestreo de acuerdo a los grupos de micro-contaminantes.

Para el HQ del grupo 1 (Figura 10), no se requiere asignar las unidades potenciales de muestreo para la formación de sitios representativos en la zona sur y norte del río, ya que la variabilidad de la amenaza ecológica HQ es homogénea en estas zonas y por lo tanto se podrá ubicar una estación de muestreo entre el inicio y fin de cada zona. Para la zona centro, se asignaron las unidades potenciales de muestreo en seis (06) sitios representativos.

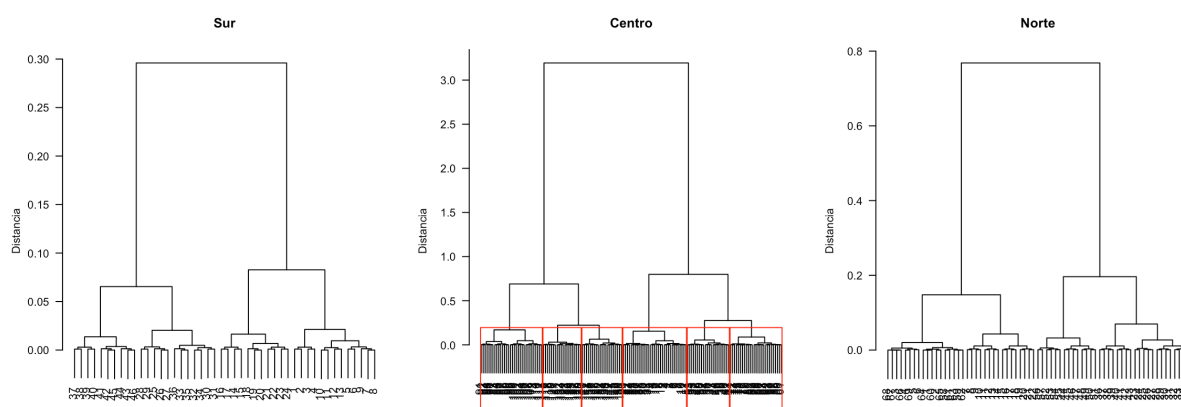


Figura 10 Dendograma para la agrupación de las unidades potenciales de muestreo para el HQ del Grupo 1.

Para el HQ del grupo 2 (Figura 11), se asignaron las unidades potenciales de muestreo en cuatro (04) sitios de representativos para la zona sur y nueve (09) para la zona centro. Para la zona norte, no se agruparon las unidades potenciales de muestreo, ya que la variabilidad de la amenaza ecológica HQ es homogénea en esta zona y por lo tanto se podrá ubicar una estación de muestreo entre su inicio y fin.

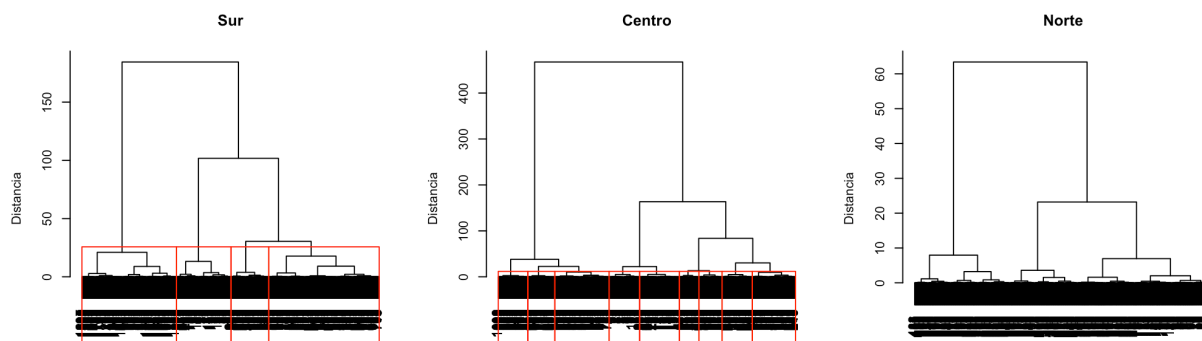


Figura 11 Dendograma para la agrupación de las unidades potenciales de muestreo para el HQ del Grupo 2.

Para el HQ del grupo 3 (Figura 12), no se requiere asignar las unidades potenciales de muestreo para la formación de sitios representativos en la zona sur y centro del río, ya que la variabilidad de la amenaza ecológica HQ es homogénea en estas zonas y por lo tanto se podrá ubicar una estación de muestreo entre el inicio y fin de cada zona. Para la zona norte, se asignaron las unidades potenciales de muestreo en tres (03) sitios representativos.

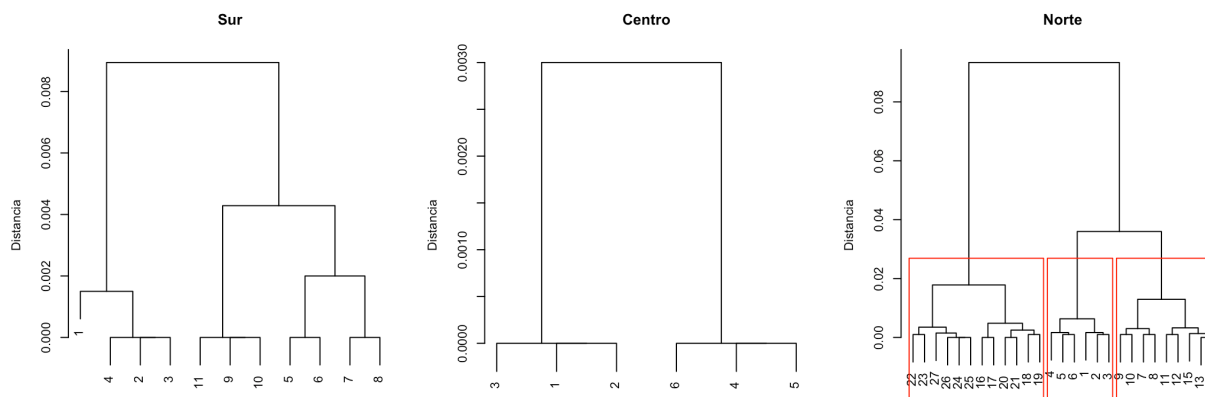


Figura 12 Dendrograma para la agrupación de las unidades potenciales de muestreo para el HQ del Grupo 3.

El análisis de conglomerados se realizó mediante las funciones `dist`, `hclust` y `cutree` de la librería MVA del software estadístico RStudio versión 1.0.143.

A partir de la asignación espacial realizada mediante el análisis por conglomerados jerárquico, se visualiza mediante SIG, la distribución espacial de los sitios de muestreo por estrato sobre el tramo de estudio del río Cauca. Las figuras 13-15, presentan la distribución espacial de los sitios de muestreo representativos para estimar el cociente HQ de acuerdo a los grupos de micro-contaminantes detectados.

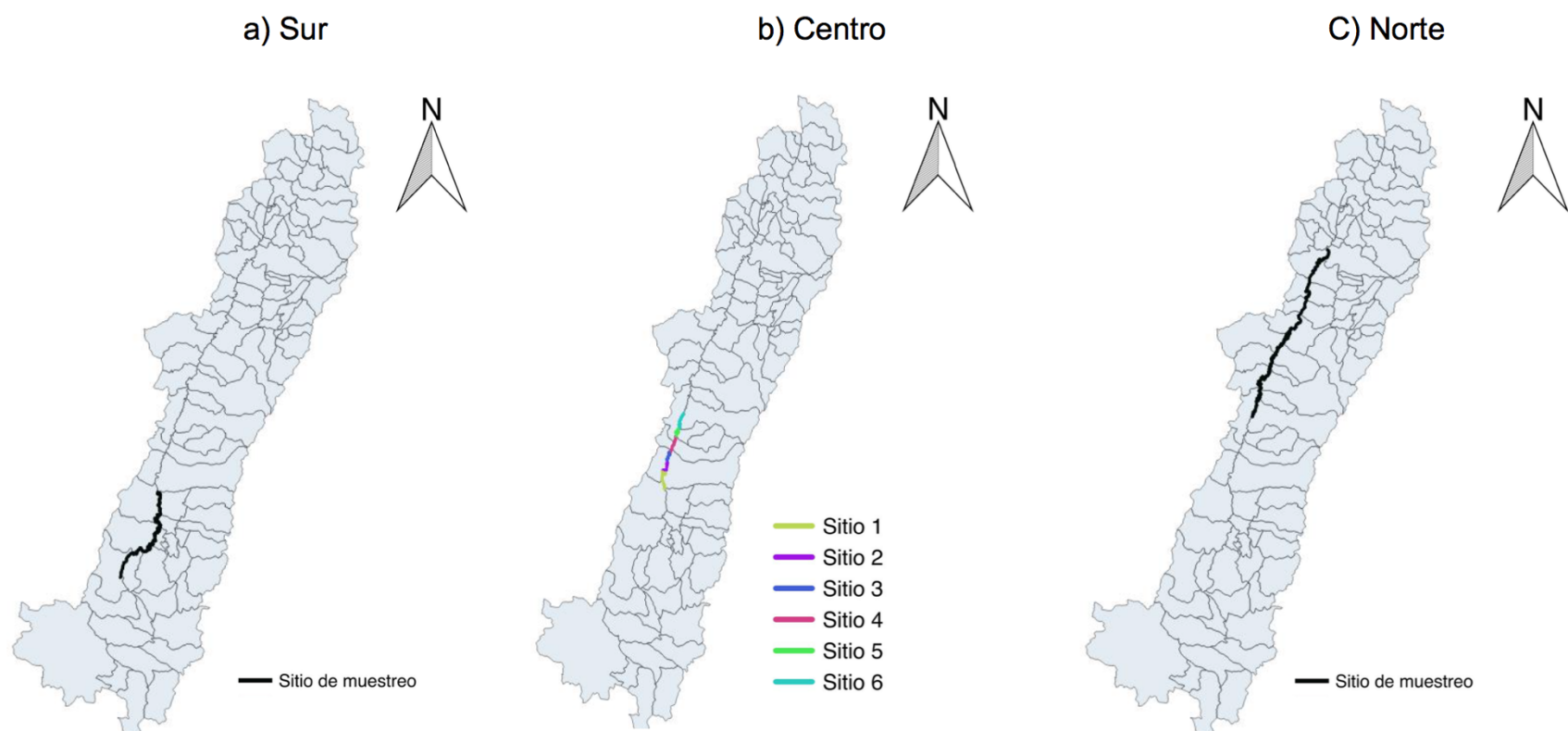


Figura 13 Distribución espacial de los sitios de muestreo para estimar la amenaza ecológica HQ del grupo 1 de micro-contaminantes por zona: a) Sur, b) Centro y c) Norte.

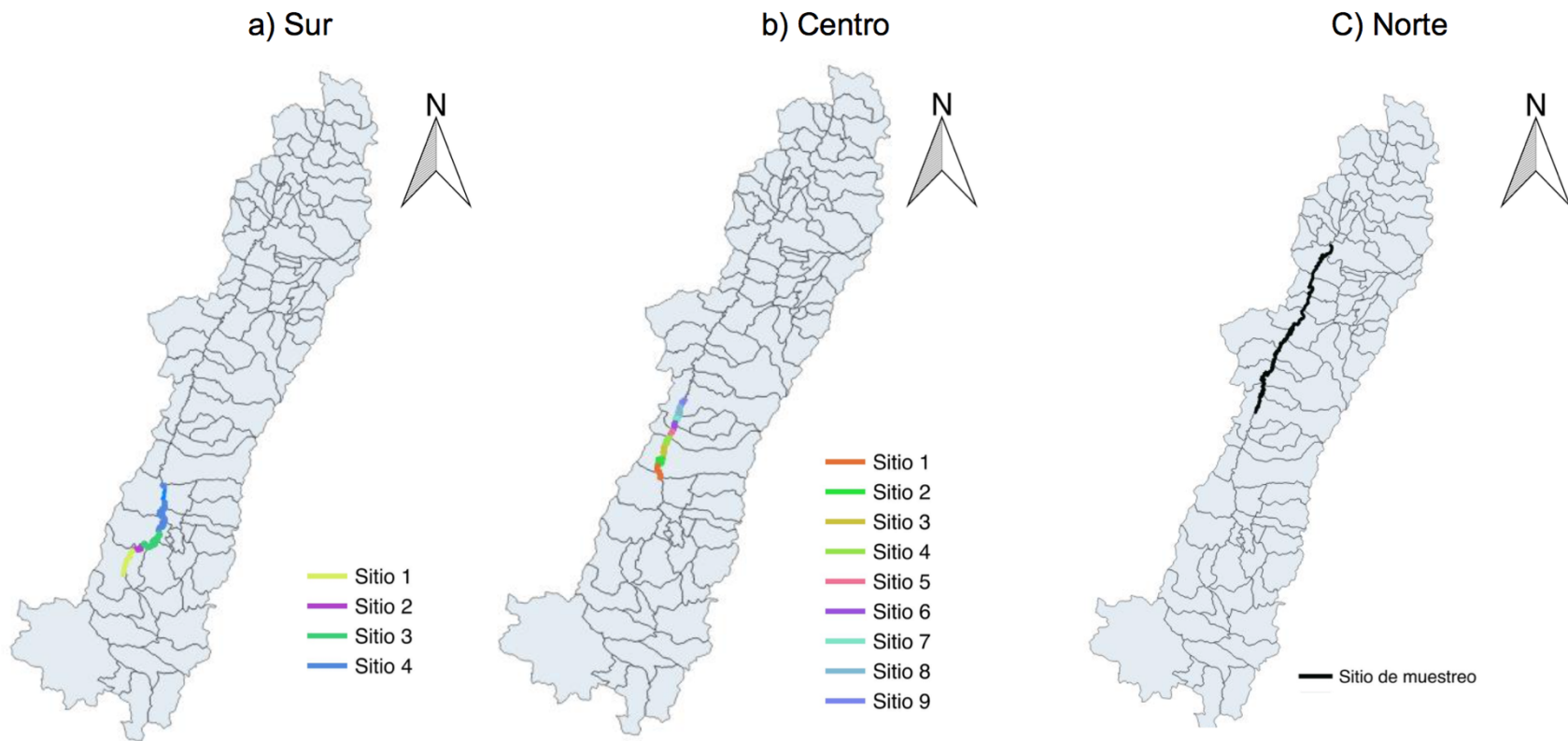


Figura 14 Distribución espacial de los sitios de muestreo para estimar la amenaza ecológica HQ del grupo 2 de micro-contaminantes.

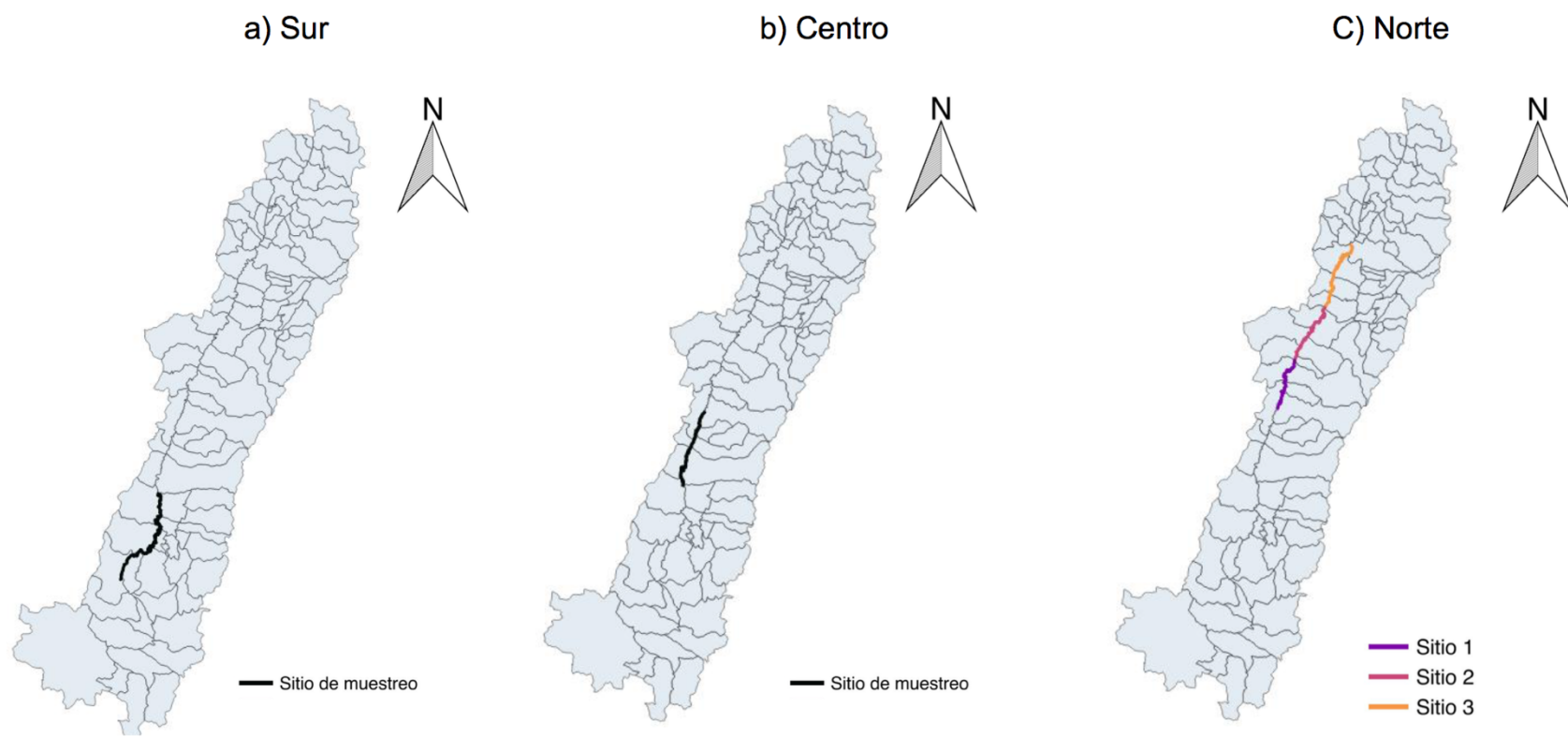


Figura 15 Distribución espacial de los sitios de muestreo para estimar la amenaza ecológica HQ del grupo 3 de micro-contaminantes.

La Figura 16 permite visualizar con los datos de preliminares del HQ como quedaría representada la amenaza ecológica HQ asociada a los grupos de micro-contaminantes detectados a lo largo del Río Cauca, con base en la interpolación espacial Spline. Se observa que la presencia de antibióticos (grupo 2) en el río Cauca puede presentar consecuencias potenciales adversas en la zona sur y probables efectos moderados en la zona centro-norte del río. Los analgésicos, agentes hipolipemiantes, antiepilépticos (grupo 1) no presentan efectos adversos probables en la zona sur, pero en la zona centro y norte puede presentarse consecuencias potenciales adversas. Las sustancias disruptoras del grupo 3 no presentan efectos adversos probables en ninguna de las zonas de interés.

Una vez se ponga en marcha la red de monitoreo con base en los sitios de muestreo seleccionados con la metodológica propuesta, se podrá representar la amenaza ecológica mediante mapas para priorizar zonas, analizar el comportamiento de la amenaza ecológica a nivel global (todos los micro-contaminantes que sean detectados) y estimar el HQ para el micro-contaminante más crítico en cuanto a su concentración y amenaza. De esta manera se podrá brindar datos confiables y representativos con el fin de derivar estrategias de manejo, mitigación y adaptación asociadas con una gestión sustentable del recurso hídrico.

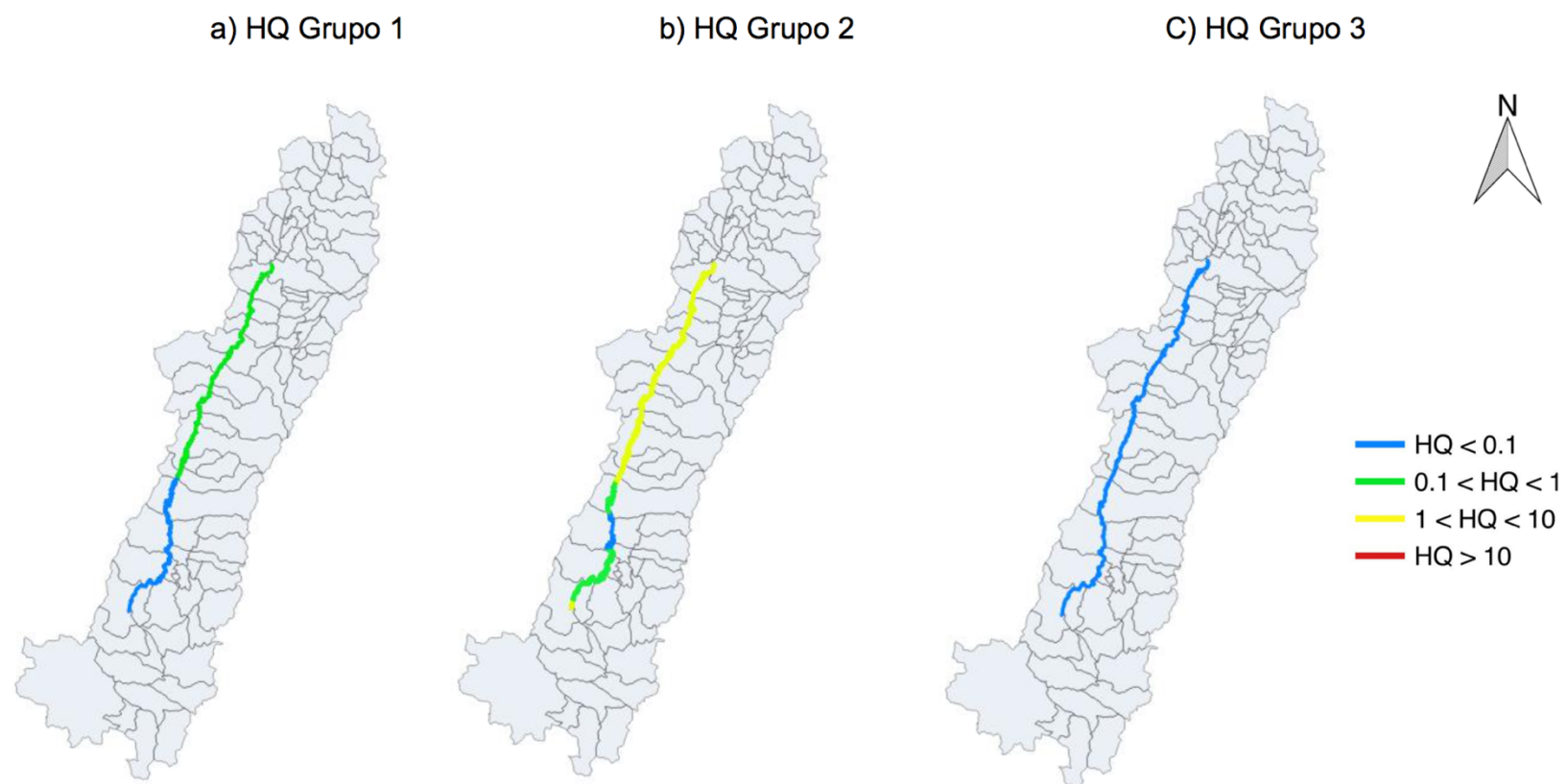


Figura 16 Mapa de la amenaza ecológica HQ por grupo de micro-contaminantes detectados en el río Cauca.

8 CONCLUSIONES

La metodología empleada resulta ser novedosa para la selección de sitios de muestreo representativos en una red de monitoreo de micro-contaminantes y es dinámica, en el sentido de que se puede realimentar en la medida que se obtengan más datos de micro-contaminantes en los años subsiguientes.

El diseño metodológico propuesto logra optimizar la selección de los sitios de muestreo representativos mediante muestreo estratificado a un nivel apropiado de confianza y precisión mínimos. De esta manera se garantiza representatividad y confiabilidad de los datos.

Mediante el uso del Análisis de Conglomerados Jerárquicos (ACJ), se logra asignar los sitios de muestreo en un ecosistema acuático a nivel de macro-localización, lo cual permite ubicar estaciones de muestreo de fácil acceso.

La metodología tiene la posibilidad de aplicarse a otros ríos de valle y servir como herramienta para la toma de decisiones de las autoridades ambientales en cuanto a la reestructuración de redes de monitoreo existentes, con el fin de derivar estrategias de manejo, mitigación y adaptación asociadas con una gestión sustentable del recurso hídrico.

9 RECOMENDACIONES

Con la obtención de más datos se recomienda utilizar otros métodos de estimación de los micro-contaminantes a lo largo del río, ya que los Spline asumen un comportamiento conservativo. Una propuesta es utilizar modelos de fugacidad y simulaciones vía Monte-Carlo que involucren las transformaciones de los micro-contaminantes.

La falta de información a priori para el muestreo piloto son un desafío importante en la selección de sitios de muestreo de micro-contaminantes. Una propuesta es trabajar con métodos bayesianos para la estimación de la variable de interés que involucra pocos datos y el juicio de experto.

Los Spline funcionan adecuadamente en la generación de datos continuos espacialmente en ríos en comparación con el Kriging, donde los pocos datos de entrada afectan la fiabilidad del análisis estructural y la interpolación de los valores sobre los límites. Sin embargo, aunque la interpolación Spline sea un método intuitivo y de fácil aplicación, no se desconoce que esta técnica no involucra la estructura de correlación espacial de los datos y por consiguiente, a la hora de realizar inferencia estadística se vería afectada la estimación de la varianza. Por lo tanto, se propone involucrar la estructura de correlación espacial con la obtención de más datos si el fin último es realizar inferencia estadística de la amenaza ecológica.

Los resultados son presentados de forma preliminar con el fin de retroalimentar la red a partir de los sitios de muestreo propuestos por este trabajo.

El muestreo estratificado permite determinar un número de sitios de muestreo representativos a partir de la elección de un nivel de confianza mínimo y error de muestreo máximo tolerable definidos por el investigador. Por lo tanto, es posible variar el número de sitios de muestreo si se desea aumentar la confianza y disminuir el error de muestreo. También se propone realizar un análisis de la eficiencia de costos, involucrandolos con la técnica de muestreo estadístico.

Este diseño metodológico permite obtener datos confiables y representativos de la amenaza ecológica asociada a los micro-contaminantes presentes en el río, con el fin de facilitar su visibilización ante las instituciones ambientales y estas puedan incorporarlos en su agenda política.

10 REFERENCIAS

- Afonso-Olivares, C., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodriguez, J. J. (2017). Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). *Science of the Total Environment*, 599, 934–943.
- Asadollahfardi, G., Asadi, M., Nasrinasrabadi, M., & Faraji, A. (2014). Dynamic programming approach (DPA) for assessment of water quality network: a case study of the Sefid-Rūd River. 9(2), 135-149.
- Backhaus, T. (2014). Medicines, shaken and stirred: a critical review on the ecotoxicology of pharmaceutical mixtures. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 369(1656).
- Bastidas, J. C., Vélez, J. J., Zambrano, J., & Londoño, A. (2017). Design of water quality monitoring networks with two information scenarios in tropical Andean basins. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-15.
- Behmel, S., Damour, M., Ludwig, R., & Rodriguez, M. J. (2016). Water quality monitoring strategies—a review and future perspectives. *Science of the Total Environment*, 571, 1312-1329.
- Cano Casas, L., & Escobar Martínez, J. (2011). Diseño de redes de monitoreo apoyadas por herramientas SIG y modelación geoespacial. *Aqua-LAC*, 3(1), 18 - 25.
- Chang, C.-L., & Lin, Y.-T. (2014). Using the VIKOR method to evaluate the design of a water quality monitoring network in a watershed. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 303–310.
- DANE, D. (2015). *Encuesta Anual Manufacturera de 2015*. Bogotá D.C., Colombia.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J. P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., . . . Gore, A. C. (2009). Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. *Endocrine Reviews*, 30(4), 293–342.
- Do, H., Lo, S.-L., & Thi, L. (2013). Calculating of river water quality sampling frequency by the analytic hierarchy process (AHP). *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 909–916.
- Dordio, A., Palace, A. J., Martins, D., Barrocas, C., & Pinto, A. P. (2010). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101, 886–892.
- Fall, C., Hinojosa-Peña, A., & Carreño-de-León, M. C. (2007). Design of a monitoring network and assessment of the pollution on the Lerma river and its tributaries by wastewaters disposal. 373, 208–219.
- Food & Agriculture Org. (1997). Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. (55).
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- Ginebreda, A., Jelić, A., Petrović, M., López de Alda, M., & Barceló, D. (2012). New indexes for compound prioritization and complexity quantification on environmental monitoring inventories. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 958–970.
- Giraldo, R. (2002). *Introducción a la geoestadística: Teoría y aplicación*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

- Gutierrez, H. A. (2009). *Estrategias de muestreo diseño de encuestas y estimacion de parametros*. Bogotá, Colombia: Universidad Santo Tomas.
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 32(2), 357-393.
- Hotchkiss, A. K., Rider, C. V., Blystone, C. R., Wilson, V. S., Hartig, P. C., Ankley, G. T., . . . Gray, L. E. (2008). Fifteen Years after "Wingspread"—Environmental Endocrine Disruptors and Human and Wildlife Health: Where We are Today and Where We Need to Go. *Toxicological Sciences*, 105(2), 235–259.
- Hughes, S. R., Kay, P., & Brown, L. E. (2013). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. 47, 661–677.
- IDEAM, I. (2007). *Resolución No. 0062*. Bogotá D. C.
- Kao, J.-J., Li, P.-H., & Hu, W.-S. (2012). Optimization models for siting water quality monitoring stations in a catchment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 43–52.
- Karamouz, M., Kerachian, R., Akhbari, M., & Hafez, B. (2009a). Design of River Water Quality Monitoring Networks: A Case Study. *Environmental Modeling & Assessment*, 14, 705–714.
- Karamouz, M., Nokhandan, A. K., Kerachian, R., & Maksimovic, C. (2009b). Design of on-line river water quality monitoring systems using the entropy theory: a case study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155, 63–81.
- Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., & Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21), 8897-8901.
- Klinger, R. (2010). *Muestreo Estadístico*. Cali, Colombia: Universidad del Valle.
- Laslett, G. M. (1994). Kriging and splines: An empirical comparison of their predictive performance in some applications. *Journal of the American Statistical Association*, 89, 391-400.
- Li, J., & Heap, A. D. (2014). Spatial interpolation methods applied in the environmental sciences: A review. *Environmental Modelling & Software*, 53, 173e189.
- Lo, S. L., Kuo, J. T., & Wang, S. M. (2002). The influence of artificial cutoff on a monitoring system and the water quality of the Keelung River. *Water science and technology*, 46(11-12), 231-236.
- Lohr, S. (2009). *Sampling: design and analysis*. Nelson Education.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Bulete, A., Vulliet, E., Deshayes, S., . . . Rocher, V. (2016). Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. *Science of The Total Environment*, 542, 983-996.
- Mei, K., Zhu, Y., Liao, L., Dahlgren, R., Shang, X., & Zhang, M. (2011). Optimizing water quality monitoring networks using continuous longitudinal monitoring data: a case study of Wen-Rui Tang River, Wenzhou, China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(10), 2755-2762.
- Melo, C. E. (2012). Análisis Geoestadístico Espacio Tiempo Basado en Distancias y Splines con Aplicaciones.
- Mitas, L., & Mitsova, H. (1999). Spatial interpolation. *Geographical information systems: principles, techniques, management and applications*, 1, 481-492.

- Moreno Tovar, A., Toro Botero, M., & Carvajal, L. (2008). Revisión de criterios y metodologías de diseño de redes para el monitoreo de la calidad del agua en ríos. *Avances en Recursos Hidráulicos*(18).
- Murray, K. E., Thomas, S. M., & Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158, 3462e3471.
- Navarro, A., Herrera, J., Marrugo, J., Bayona, J., & Morales, L. (2014). Microcontaminantes orgánicos en los ríos de México: El caso del río Nexapa. *Ciencias de la Ingeniería y la Tecnología Handbook T-IV Congreso Interdisciplinario de Cuerpos Académicos*, 4, 49-63.
- Ning, S.-K., & Chang, N.-B. (2005). Screening the relocation strategies of water quality monitoring stations by compromise programming. *AWRA Journal of the American Water Resources Association*, 41(5), 1039-1052.
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., & Watson, R. T. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630.
- Ouyang, Y. (2005). Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. *Water Research*, 39, 2621–2635.
- Ozkul, S., Harmancioglu, N. B., & Singh, V. P. (2000). Entropy-based assessment of water quality monitoring networks. *Journal of hydrologic engineering*, 5(1), 90-100.
- Pal, A., Gin, K. Y.-H., Lin, A. Y.-C., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408, 6062–6069.
- Park, C., Telci, I. T., Kim, S. H., & Aral, M. M. (2014). Designing an optimal water quality monitoring network for river systems using constrained discrete optimization via simulation. *Engineering Optimizacion*, 46(1), 107-129.
- Park, S.-Y., Choi, J., Wang, S., & Park, S. (2006). Design of a water quality monitoring network in a large river system using the genetic algorithm. *Ecological Modelling*, 199, 289–297.
- Puri, D., BorelOrcid, K., Vance, C., & Karthikeyan, R. (2017). Optimization of a Water Quality Monitoring Network Using a Spatially Referenced Water Quality Model and a Genetic Algorithm. *Water*, 9(9), 704.
- Ramírez, C., Bocanegra, R., & Sandoval, M. (1997). PROYECTO DE MODELACION DEL RÍO CAUCA.
- Ramos, C. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 37(1), 25-31.
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 83(12), 4614-4648.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A., Prados-Joya, G., & Raúl, O.-P. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- Robles-Molina, J., García-Reyes, J. F., Molina Díaz, A., Fernández-Alba, A., Agüera, A., Gómez, M. J., . . . Herrera, S. (2012). Protocolo de técnicas de muestreo y técnicas analíticas de contaminantes emergentes y prioritarios.
- Rousis, N. I., Bade, R., Bijlsma, L., Zuccato, E., Sancho, J. V., Hernandez, F., & Castiglioni, S. (2017). Monitoring a large number of pesticides and transformation

- products in water samples from Spain and Italy. *Environmental Research*, 156, 31-38.
- Sanders, T. G. (1983). Design of networks for monitoring water quality. *Water Resources Publication*.
- Sharp, W. E. (1970). Stream order as a measure of sample source uncertainty. *Water Resources Research*, 6(3), 919-926.
- Stevens Jr., D. L., & Olsen, A. R. (2004). Spatially Balanced Sampling of Natural Resources. *Journal of the American Statistical Association*, 99(465).
- Strobl, R. O., & Robillard, P. D. (2008). Network design for water quality monitoring of surface freshwaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 87, 639–648.
- Strobl, R. O., Robillard, P. D., Day, R. L., Shannon, R. D., & McDonnell, A. J. (2006). A water quality monitoring network design methodology for the selection of critical sampling points: Part II. *Environmental Monitoring and Assessment*, 122(1), 319-334.
- Sui, Q., Zhao, W., Cao, X., Lu, S., Qiu, Z., Gu, X., & Yu, G. (2017). Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China. *Journal of hazardous materials*, 323, 99-108.
- Tillé, Y. (2005). *Teoría de Muestreo*. Neuchâtel, Suisse: Université de Neuchâtel.
- Toro-Vélez, A. F., Madera-Parra, C. A., Peña-Varón, M. R., Lee, W. Y., Bezares- Cruz, J. C., Walker, W. S., . . . Lens, P. L. (2016). BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 542, 93–101.
- Uriel, E., & Manzano, J. A. (2002). *Análisis multivariante aplicado* (Vol. 76). Parainfo.
- Wanda, E. M., Nyoni, H., Mamba, B. B., & Msagati, T. A. (2017). Occurrence of Emerging Micropollutants in Water Systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West Provinces, South Africa. *International journal of environmental research and public health*, 14(1), 79.
- Wang, H., Liu, Z., Sun, L., & Luo, Q. (2015). Optimal Design of River Monitoring Network in Taizihe River by Matter Element Analysis. *PloS one*, 10(5).
- WHO, W. (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. *WHO Library Cataloguing-in-Publication Data*.
- Zuñiga, F., Delfin, H., Palacio, J. L., & Delgado, M. C. (2004). *Técnicas de Muestreo para Manejadores de Recursos Naturales*. México, D. F.: Universidad Nacional Autónoma de México.