

**Determinación de compuestos orgánicos y metales pesados en la cuenca alta del río Cauca e
implicaciones preliminares de riesgo**

JINA MARCELA MARTÍNEZ LARA

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CALI-COLOMBIA**

2018

Determinación de compuestos orgánicos y metales pesados en la cuenca alta del río Cauca e implicaciones preliminares de riesgo

JINA MARCELA MARTÍNEZ LARA

Trabajo de grado para optar por el título de:

Magister en Ciencias Química

Directora:

Martha Isabel Páez Melo, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CALI-COLOMBIA

2018

Este nuevo logro se lo dedico a mi familia,

Mi mamá Consuelo, mis hermanos Miguel y Mónica,

A mi abuela Mercy,

A Richard que desde el cielo aún me cuida,

A mi amado compañero de vida Manuel

Y sobre todo...a mi hija adorada ALICE ♥

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	1
Introducción	2
Objetivos	4

Capítulo 1: Determinación de contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos superficiales y estimación del riesgo ecológico en la cuenca alta del Río Cauca	5
---	---

Resumen	5
1. Introducción	6
2. Metodología	8
2.1 Área de estudio y muestreo de sedimentos	8
2.2 Análisis y procedimientos químicos	8
2.3 Evaluación del riesgo ecológico y efectos tóxicos	12
3. Resultados y discusión	13
3.1 Distribución espacial de los contaminantes	13
3.2 Consideraciones ambientales: evaluación del riesgo ecológico	30
4. Conclusiones	36
5. Referencias	37

Capítulo 2: Evaluación e implementación de muestreadores pasivos de poli (etilen-co-vinil acetato) como alternativa de muestreo pasivo de plaguicidas en aguas del Río Cauca (Colombia).	40
---	----

Resumen	40
1. Introducción	41
2. Teoría de captación	43
3. Metodología	44
3.1 Preparación de los muestreadores	44
3.2 Caracterización superficial	45
3.3 Métodos analíticos e instrumentales	46
3.4 Experimentos de captación	47
3.5 Despliegue en campo: Río Cauca	48
4. Resultados y discusión	50
4.1 Características de los muestreadores	50
4.2 Parámetros de calidad analítica	51
4.3 Experimentos de captación, tasa de muestreo (R_s) y K_{EVA-W} .	55
4.4 Estimación límites de detección de los muestreadores pasivos	58
4.5 Pruebas de campo de los muestreadores pasivos	59
4.6 Perspectivas y recomendaciones	64
5. Conclusiones	65
6. Referencias	65

Capítulo 3: Determinación de Bisfenol A, plaguicidas organoclorados y compuestos farmacéuticos en *Hypostomus plecostomus* (corroncho) obtenido en aguas del Río Cauca. 67

Resumen	67
1. Introducción	67
2. Metodología	69
2.1 Puntos de muestreo, toma y conservación de las muestras	69
2.2 Métodos analíticos e instrumentales	70
2.3 Caracterización del riesgo	72
3. Resultados y discusión	73
3.1 Características de la matriz y parámetros de calidad	73
3.2 Presencia de plaguicidas, BPA y CF en <i>H. plecostomus</i> .	77
3.3 Estimación del riesgo en salud	83
4. Conclusiones	85
5. Referencias	85
Agradecimientos	87
Anexos	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1: Determinación de contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos superficiales y estimación del riesgo ecológico en la cuenca alta del Río Cauca

Figura 1. A) Ubicación del río Cauca en Colombia y su recorrido por el Departamento del Valle del Cauca. B) Mapa del Departamento del Valle del Cauca, recorrido del Río Cauca y puntos de monitoreo seleccionados.	7
Figura 2. Mapa de distribución de las concentraciones promedio de los contaminantes determinados en los 7 puntos de muestreo.	16
Figura 3. (A). Proporciones relativas de los isómeros α , β , y γ del Hexaclorociclohexano (HCH) (B). Proporciones relativas del p,p'-DDT y sus productos de degradación, 4,4'-DDD y 4,4'-DDE.	17
Figura 4. Distribución de concentraciones obtenidas de los cuatro metales pesados en sedimentos. (A) Cromo, (B) Plomo, (C), Cadmio, (D) Mercurio.	22
Figura 5. Distribución de concentraciones obtenidas de BPA y CF en sedimentos secos en las diferentes campañas de muestreo. (A) BPA, (B) Ibuprofeno, (C) Acetaminofén.	25
Figura 6. Concentración de (A) BPA, (B) IBU y (C) ACT en sedimentos y agua obtenidos en los diferentes puntos de monitoreo en el Río Cauca y tributarios (noviembre 2015).	30
Figura 7. Cocientes de peligro (HQ) máximos y mínimos calculados para los plaguicidas determinados en los diferentes puntos de monitoreo.	33
Figura 8. Cocientes de peligro (HQ) máximos y mínimos calculados para los metales pesados determinados en los diferentes puntos de monitoreo.	34
Figura 9. Cocientes de peligro (HQ) máximos y mínimos calculados para el BPA y CF determinados en los diferentes puntos de monitoreo.	36

Capítulo 2: Evaluación e implementación de muestreadores pasivos de poli (etilen-co-vinil acetato) como alternativa de muestreo pasivo de plaguicidas en aguas del Río Cauca (Colombia).

Figura 1. Regímenes teóricos de captación típicos para muestreadores pasivos. (A) Régimen lineal, (B) Régimen de equilibrio.	43
Figura 2. Estructura de despliegue inicial utilizada para la exposición de los muestreadores GF-EVA-M1 en un punto de muestreo en el Río Cauca.	49
Figura 3. Despliegue general de los muestreadores Al-EVA. A) Mallas de acero inoxidable utilizada como soporte de los muestreadores, B) Pesa de cemento utilizada como base de estabilización, C) Disposición de los muestreadores en el soporte sobre la pesa de estabilización, D) Disposición del muestreador en campo.	49
Figura 4. Imágenes de SEM obtenidas para (A) GF-EVA-M1 y (B) GF-EVA-M2.	50
Figura 5. Cromatograma en modo full scan obtenido tras la inyección de un extracto en metanol de GF-EVA-M2.	52
Figura 6. Evidencia de efecto de matriz en los plaguicidas analizados (Profos, Clorpirifos, α -HCH, λ -Cihalotrina). Comparación de curvas de calibración preparadas en solvente hexano: acetona (80:20 v/v) y en matriz (extractos GF-EVA-M2).	53
Figura 7. Perfiles de captación de plaguicidas en agua, obtenidos para cada material (GF-EVA-M1, GF-EVA-M2 y Al-EVA) en intervalos de tiempo de 1 a 20 días.	56
Figura 8. Comparación de relaciones lineales entre coeficiente KEVA-W y KOW obtenidas por St. George et al. (2010) y las determinadas en este estudio.	58
Figura 9. Disposición en campo de los muestreadores GF-EVA. (A) y (B) anclaje al río, (C) muestreadores obtenidos después del tiempo de exposición (25 días).	60
Figura 10. Concentración promedio calculada en agua (Cw) y cantidad (μ g) de plaguicida depositado en los muestreadores GF-EVA-M1 en el despliegue preliminar durante 25 días en el Río Cauca (Hormiguero, Valle del Cauca).	61

Capítulo 3: Determinación de Bisfenol A, plaguicidas organoclorados y compuestos farmacéuticos en *Hypostomus plecostomus* (corroncho) obtenido en aguas del Río Cauca

Figura 2. Área de estudio, ubicación de los puntos de toma de muestra	69
Figura 2. Figura 2. Esquema proceso extractivo de plaguicidas, BPA y compuestos farmacéuticos en el tejido del pez.	71
Figura 3. (A). Porcentajes de recuperación (%R) y coeficientes de variación (%CV) de OCPs, OPPs, BPA y CF obtenidos con el método QuEChERS implementado.	75
Figura 4. Diagramas de distribución de especies del IBP y sus respectivos iones asociados a distintos valores de pH	75
Figura 5. Porcentajes de efecto de matriz (%EM) calculados para los plaguicidas estudiados.	77
Figura 6. Distribución de concentraciones promedio de plaguicidas (A), BPA y compuestos farmacéuticos (B) en el músculo de <i>Hypostomus plecostomus</i> .	79
Figura 7. Distribución de concentraciones promedio de los compuestos analizados en el músculo de <i>Hypostomus plecostomus</i> de acuerdo con el sexo: Hembra (H) y macho (M). *Clorpf: Clorpirifos	80
Figura 8. Correlación entre valores de BCF reportados y las concentraciones de los contaminantes determinados en músculo de <i>Hypostomus plecostomus</i>	81

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1: Determinación de contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos superficiales y estimación del riesgo ecológico en la cuenca alta del Río Cauca

	8
Tabla 1. Codificación y coordenadas geográficas de los puntos de muestreo seleccionados	
Tabla 2. Compendio de los promedios y rangos de concentraciones de plaguicidas determinados en las muestras de sedimento colectados en los puntos de monitoreo.	14
Tabla 3. Promedio, desviación estándar (DS) y rango de concentraciones obtenidas de los metales pesados monitoreados en la zona de estudio.	20
Tabla 4. Promedio, desviación estándar (DS) y rango de concentraciones obtenidas de los CF y BPA determinados en los puntos de monitoreo.	24
Tabla 5. Concentraciones de BPA en sedimentos de diferentes países.	26
Tabla 6. Concentración de IBP y ACT en sedimentos de diferentes países.	28
Tabla 7. Estructuras y características fisicoquímicas del IBU y ACT.	28
Tabla 8. Datos de DBO y DQO en aguas del Río Cauca entre 2014 – 2016	29
Tabla 9. Concentraciones de efecto umbral (TEC) y concentraciones de efecto probable (PEC) reportadas en la guía de consenso de calidad de sedimentos de agua dulce.	31
Tabla 10. Concentraciones de efecto no probable en sedimentos (PNECS) estimados a partir de concentraciones de efecto no probable en agua (PNECa).	31

Capítulo 2: Evaluación e implementación de muestreadores pasivos de poli (etilen-co-vinil acetato) como alternativa de muestreo pasivo de plaguicidas en aguas del Río Cauca (Colombia).

Tabla 1. Concentración inicial de los plaguicidas en el agua.	47
Tabla 2. Cantidad de EVA (g) en los GF-EVA y Al-EVA, permeabilidad (L) y variación de tamaño de poro	50
Tabla 3. Efecto matriz promedio EM (%) y su correspondiente CV calculado para cada plaguicida	53
Tabla 4. Parámetros de calidad analítica para el análisis de plaguicidas en EVA (%R, CV, LD, LC).	54
Tabla 5. Parámetros de calidad analítica para el análisis de plaguicidas en agua (%R, CV, LD, LC)	55
Tabla 6. Coeficientes de partición KEVA-W, Tasas de muestreo (Rs) y tiempos de equilibrio promedio (Te) obtenidos para los diferentes plaguicidas en los experimentos de captación.	57
Tabla 7. Límites de detección en agua estimados para los diferentes muestreadores evaluados.	59
Tabla 8. Concentraciones en agua calculadas a partir del despliegue en campo de los muestreadores Al-EVA en el Río Cauca y tributarios.	62
Tabla 9. Datos de plaguicidas determinados en aguas del Río Cauca a través de muestreo puntual.	63
Tabla 10. Parámetros toxicológicos y cociente de riesgo calculado con las concentraciones de plaguicidas determinadas en aguas del Río Cauca.	64

Capítulo 3: Determinación de Bisfenol A, plaguicidas organoclorados y compuestos farmacéuticos en *Hypostomus plecostomus* (corroncho) obtenido en aguas del Río Cauca

Tabla 1. Resumen de los parámetros de calidad determinados para la metodología extractiva e instrumental implementada en la extracción de plaguicidas en muestras de pescado.	77
Tabla 2. Codificación, sexo y longitud de los peces seleccionados para el análisis	78
Tabla 3. Comparación de las concentraciones (en µg/kg) de los plaguicidas determinados en el tejido muscular de <i>Hypostomus plecostomus</i> y concentraciones reportados en diferentes especies acuáticas alrededor del mundo.	82
Tabla 4. Ingesta diaria estimada (ID) e índice de riesgo (HR) calculados para las concentraciones (C) máximas y mínimas determinadas en los puntos de muestreo.	84
Tabla 5. Riesgo cancerígeno por ingestión calculado para α -HCH, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD	84

Resumen

El Río Cauca es una de las fuentes naturales de agua más importante de Colombia; diferentes actividades industriales, domésticas, agrícolas y de minería llevadas a cabo a lo largo de la zona afectan su calidad perjudicando tanto a poblaciones humanas como a ecosistemas. El objetivo principal de este estudio consistió en evaluar el grado de contaminación de la cuenca alta del río Cauca determinando las concentraciones de metales pesados, plaguicidas, Bisfenol A (BPA) y compuestos farmacéuticos (CF) en sedimentos, agua y biota. Para lo cual, se tomaron muestras de sedimento a lo largo del río en su paso por el Valle del Cauca durante los años 2014 – 2016; catorce plaguicidas y cuatro metales pesados fueron analizados. La mayoría de los plaguicidas encontrados corresponden a plaguicidas organoclorados (α - y γ -HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, Heptacloro y Metoxicloro), y en menor proporción plaguicidas organofosforados como el Clorpirifos, un plaguicida de uso extendido en los cultivos agrícolas del Valle del Cauca. Por su parte, se detectó BPA, Ibuprofeno (IBU), Acetaminofén (ACT), Pb, Cd, Cr fueron detectados en todos los puntos de monitoreo, el Hg se encontró principalmente en Suarez (Cauca) en donde se tienen registros de actividad minera ilegal. En los sedimentos se detectó la presencia de Bisfenol A, Ibuprofeno y Acetaminofén. Las concentraciones de contaminantes determinadas en esta matriz en algunos puntos de monitoreo revelan una probabilidad significativa de efectos adversos en organismos bentónicos que subsisten en el ecosistema.

En la matriz agua, se evaluó el uso del poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA) soportado sobre filtros de fibra de vidrio (GF) y láminas de aluminio (Al) como muestreadores pasivos de plaguicidas, posterior a su evaluación a nivel de laboratorio, se utilizó como sistema de muestreo en aguas del río Cauca y sus tributarios encontrándose alrededor de 16 plaguicidas, 10 plaguicidas organoclorados y 4 organofosforados en concentraciones entre 0.3- 1.6 ng/L. Finalmente, la determinación de contaminantes orgánicos en biota se realizó en el tejido muscular de la especie *Hypostomus plecostomus* en la cual se detectó cinco plaguicidas organoclorados (α -HCH, β -HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, p',p'-DDT), Clorpirifos, BPA, 17- α -Ethinilestradiol y ACT en un rango de concentración entre 2.5 y 20 μ g/kg (en peso húmedo), la importancia de este análisis, además de demostrar la bioacumulación de los contaminantes en los organismos acuáticos, radica en que esta especie es consumida por población residente en las laderas del río, por tanto, se puede considerar como vehículo de exposición humana a contaminantes presentes en las aguas del río.

Introducción

El Río Cauca es considerado como un sistema natural estratégico en Colombia, pues provee condiciones apropiadas para la ubicación de asentamientos poblacionales, industrias, campos de agricultura, pesca, transporte, entre otros [1]. Al tiempo que es utilizado como fuente hídrica fundamental, dichos usos y el crecimiento demográfico imparable han provocado su deterioro. Son diferentes las fuentes de contaminación de este sistema acuático, entre ellas se tienen las descargas de aguas residuales (domésticas e industriales), deposición de contaminantes por procesos de escorrentía o lixiviación desde fuentes no puntuales o difusas, vertido directo de desechos en los ríos o deposición por procesos de transferencia atmosférica [2].

Todo este tipo de vertimientos y fuentes de contaminación, no sólo provocan una disminución de la calidad del agua del río en sus características fisicoquímicas y microbiológicas, sino que, además, se introducen compuestos tóxicos que perjudican los ecosistemas y la salud ambiental en general. Los plaguicidas y metales pesados son contaminantes ambientalmente ubicuos, siendo diversos los estudios que reportan su presencia tanto en agua, biota y sedimentos [1,4-8]. Otros tipos de compuestos que en la actualidad han cobrado gran interés son los denominados contaminantes emergentes (CE), los cuales pueden definirse como todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de este [2,9-11]. Se incluyen dentro de este grupo, compuestos farmacéuticos (CF), productos o subproductos industriales, aditivos, productos veterinarios y de cuidado personal, nanomateriales, entre otros [2,11].

En el tramo alto de la cuenca del Río Cauca, ésta problemática de contaminación ambiental ha sido evidenciada de manera preliminar por medio de diferentes investigaciones en la zona en donde se ha identificado la presencia de metales pesados como Cd, Pb y Cr, plaguicidas como Diazinón, Lindano, Malatión, Clordano, Clorpirifos, Dimetoato, Atrazina, Metomil, Carbofuran, α y β -Endosulfán, entre otros [12-15]. Por su parte, en lo que respecta a la determinación de CE son pocos los estudios que se han realizado, sin embargo, ya hay registro de la presencia de Bisfenol A (BPA) un plastificante de uso industrial, nonifenoles, compuestos analgésicos, antipiréticos y hormonas [16,17]. Para algunos de ellos, hay evidencia de riesgos tanto para la salud humana como para los ecosistemas que se ven expuestos constantemente a este tipo de contaminantes.

Teniendo en cuenta lo anterior, y dado que el objetivo general de este trabajo fue determinar los niveles de concentración de metales pesados y compuestos orgánicos en la cuenca alta del río Cauca, se seleccionaron tres tipos de matrices a evaluar: sedimentos, agua y peces. En el primer capítulo se muestran los resultados obtenidos de metales pesados, plaguicidas, BPA y tres compuestos farmacéuticos en sedimentos obtenidos en 7 puntos ubicados en la zona de estudio. La importancia de la evaluación de sedimentos como matriz ambiental radica en que estos son considerados como un sistema dinámico que además de proveer hábitat y alimentación a muchos organismos en los ecosistemas acuáticos, también se puede considerar tanto como un reservorio como una fuente de reemisión de contaminantes a la columna de agua [18,19]

Por otro lado, debido a la importancia del agua como recurso de vida no sólo para los seres humanos sino para los ecosistemas en general, la evaluación cualitativa y cuantitativa de su contaminación es una prioridad. Sin embargo, una de las principales dificultades que se encuentra a nivel técnico, analítico e instrumental para la medición de contaminantes en aguas naturales reside en las bajas concentraciones en las que estos se encuentran, por tanto, para su medición es necesario utilizar equipos con límites de detección muy bajos, de elevada sensibilidad y por tanto costosos, o utilizar mayores cantidades de muestra y procesos de preparación analítica tediosos, que requieren de equipo especializado. Debido a las anteriores dificultades, en el capítulo dos se muestra la aplicación de una alternativa de muestreo de plaguicidas en aguas superficiales, basada en el muestreo pasivo que consiste en el flujo libre de los analitos desde el agua hasta un material adsorbente [20] que en este caso consistió en el polímero poli (etilen-co-vinilacetato) conocido como EVA. Se evaluaron algunas características del proceso de captación a nivel de laboratorio para posteriormente utilizar estos materiales como muestreadores en aguas del Río Cauca y sus tributarios.

En el capítulo tres se muestran los resultados obtenidos de plaguicidas, BPA y compuestos farmacéuticos en el músculo del pez conocido científicamente popularmente como corroncho (*Hypostomus plecostomus*), una especie que se encuentra en aguas del Río Cauca y que además de ser buen bioindicador del estado de contaminación de las aguas del río, es consumido por la población que vive de la pesca y habita en las laderas de los ríos, convirtiendo en un vehículo de exposición humana a este tipo de compuestos contaminantes.

Objetivos

Objetivo general

Determinar los niveles de concentración de metales pesados y compuestos orgánicos en la cuenca alta del río Cauca y el riesgo ambiental asociado.

Objetivos específicos

- Establecer las condiciones analíticas e instrumentales para el análisis de los compuestos de estudio en sedimentos, agua y músculo de pescado.
- Determinar la concentración y distribución de los contaminantes en puntos seleccionados de la cuenca alta del río Cauca.
- Caracterizar de manera preliminar el riesgo ambiental asociado a la presencia de los contaminantes determinados en la zona de estudio.

Capítulo 1

Determinación de contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos superficiales y estimación del riesgo ecológico en la cuenca alta del Río Cauca

Resumen

El Río Cauca es considerado en Colombia como la segunda arteria fluvial más importante del país debido a los innumerables beneficios que provee a la población y a los ecosistemas. Sin embargo, producto de actividades antropogénicas, la calidad de sus aguas se ve afectada en todo el sistema hídrico. El presente estudio tuvo como objetivo evaluar el nivel de contaminación, la distribución y riesgo ecológico de cuatro metales pesados (HM) y 21 contaminantes orgánicos (OC) en sedimentos superficiales tomados en la cuenca alta del Río Cauca. Entre los OC se analizaron 18 plaguicidas, 3 compuestos farmacéuticos (CF) y un compuesto de uso industrial (Bisfenol A o BPA); entre los HM se analizaron Pb, Cd, Hg y Cr. Para lo anterior, se tomaron muestras de sedimentos superficiales en siete puntos de monitoreo (dos ríos tributarios y cinco en la corriente principal del río Cauca) ubicados entre los municipios de Suarez (Cauca) y La Virginia (Risaralda). Entre los plaguicidas detectados, los organoclorados (OCPs) fueron los compuestos de mayor frecuencia de detección con porcentajes entre el 59.5 a 95.2%; destacándose los isómeros α - y γ -HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, Heptacloro y Metoxicloro con concentraciones promedio entre <LD-9.2, 7.1-11.2, 8.7-17.3, 5.1-12.4, 8.6-16.3 y 12.4-26.3 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento respectivamente. Por su parte, el Clorpirifos, un plaguicida organofosforado (OPP) de uso extendido en cultivos de la zona, se detectó en el 73.8% de las muestras con una concentración promedio entre 9-12.1 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento. Además, en todos los puntos de monitoreo se detectaron los metales pesados evaluados, cuyo contenido promedio varió en los siguientes intervalos: Pb: 1.6 – 20.0 mg/kg; Cd: 0.06 – 0.26 mg/kg; Cr: 35.7 – 73.4 mg/kg; Hg: 0.04 – 0.37 mg/kg; en los puntos de monitoreo Guayabal, Mediacanoa y Suarez ubicados sobre el río cauca, se registraron las mayores concentraciones totales de metales (73.4, 63.5 y 49.6 mg/kg de sedimento, respectivamente), siendo el Cr el metal de mayor contribución. Por otro lado, el Ibuprofeno (IBU), Acetaminofén (ACT) y BPA se detectaron en la mayoría de los puntos de muestreo en concentraciones variables, <LD- 32.9, 2.4-4.6 $\mu\text{g/kg}$ y 1.8-6.2 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento, respectivamente. Adicionalmente, el cociente de peligro (HQ) calculado para BPA, IBU, Cr, Hg, γ -HCH, α -HCH, Heptacloro, Metoxicloro, Clorpirifos y Endosulfán I en algunos puntos de monitoreo sugieren un posible riesgo para los organismos bentónicos.

1. Introducción

Una amplia y creciente gama de compuestos de origen antropogénico se pueden encontrar actualmente en los ecosistemas acuáticos. Estos compuestos pueden llegar a las fuentes de agua dulce y ecosistemas fluviales a través de diferentes vías, como, por ejemplo, descargas de aguas residuales (domésticas e industriales), procesos de escorrentía y lixiviación desde fuentes no puntuales o difusas, vertido directo de desechos en los ríos o por procesos de transferencia desde la atmósfera [1-3].

Los plaguicidas y metales pesados son contaminantes ambientalmente ubicuos, siendo diversos los estudios que reportan su presencia tanto en agua, biota y sedimentos [1,4-8]. Otros tipos de compuestos que en la actualidad han cobrado gran interés son los denominados contaminantes emergentes (CE), los cuales pueden definirse como todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de este [2,9-11]. Se incluyen dentro de este grupo, compuestos farmacéuticos (CF), productos o subproductos industriales, aditivos, productos veterinarios y de cuidado personal, nanomateriales, entre otros [2,11].

En Colombia, existen estudios preliminares que reportan la presencia de algunos de estos compuestos en arterias fluviales. Tal es el caso del río Cauca, el segundo río de mayor importancia en el país, cuya cuenca tiene aproximadamente un área de drenaje de 59074 km² y una longitud de 1204 km (Fig. 1) [12]. A lo largo de su recorrido, el Río Cauca debe soportar la incidencia antropogénica que conlleva suplir las necesidades de las poblaciones que dependen de su cauce. De manera más específica, en el Valle del Cauca, los datos de calidad del agua suministrados por la Corporación Autónoma del Valle del Cauca (CVC) revelan una importante contaminación del río Cauca entre el corregimiento Hormiguero (Cali) y el municipio de La Virginia (Risaralda) [12]; sin embargo, dentro estas estimaciones del nivel de contaminación no se tiene en cuenta la presencia de contaminantes orgánicos, metales pesados u otro tipo de compuestos que puedan contribuir en el deterioro de la calidad de las aguas del río. En el tramo alto de la cuenca del Río Cauca, ésta problemática de contaminación ambiental ha sido evidenciada de manera preliminar por medio de diferentes investigaciones en la zona en donde se ha identificado la presencia de metales pesados como Cd, Pb y Cr, plaguicidas como Diazinón, Lindano, Malatión, Clordano, Clorpirifos, Dimetoato, Atrazina, Metomil, Carbofuran, α y β -Endosulfán, entre otros [13-16]. Por

su parte, en lo que respecta a la determinación de CE son pocos los estudios que se han realizado, sin embargo, ya hay registro de la presencia de BPA, nonifenoles, compuestos analgésicos, antipiréticos y hormonas [17,18]

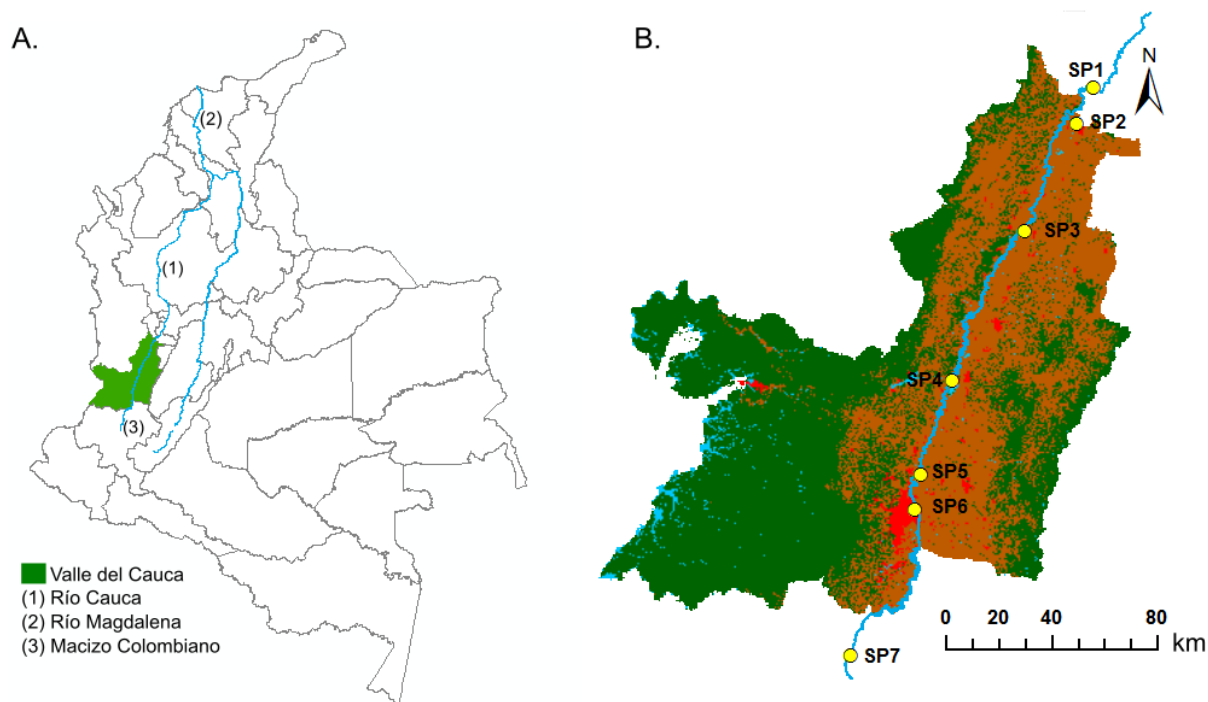


Figura 1. A) Ubicación del río Cauca en Colombia y su recorrido por el Departamento del Valle del Cauca. B) Mapa del Departamento del Valle del Cauca, recorrido del Río Cauca y puntos de monitoreo seleccionados.

Por otro lado, en los ecosistemas acuáticos, los sedimentos juegan un papel importante, ya que, proporcionan hábitat, alimentación y áreas de cría para muchos organismos, y a su vez son considerados como un componente clave en la distribución y destino de los contaminantes [19-21]. Dependiendo de las condiciones del medio, los sedimentos pueden retener o reemitir los contaminantes al agua convirtiéndose en una fuente secundaria de exposición para muchas especies [1,21]. En este sentido, la investigación de contaminantes en sedimentos puede proporcionar información sobre el impacto antropogénico en los ecosistemas acuáticos. Con base a lo anterior, el objetivo de este primer capítulo fue determinar la presencia y distribución de 18 plaguicidas, 4 metales pesados (Pb, Cd, Cr, Hg), 3 compuestos farmacéuticos (IBU, ACT, EE2) y 1 contaminante de uso industrial (BPA) en sedimentos obtenidos en la cuenca alta del Río Cauca

a su paso por el departamento del Valle del Cauca. Adicionalmente, estimar preliminarmente y de forma determinística el riesgo ecológico en organismos bentónicos por la presencia de estos compuestos contaminantes.

2. Metodología

2.1 Área de estudio y muestreo de sedimentos

La zona de estudio abarcó la cuenca alta del río Cauca a su paso por el Departamento del Valle del Cauca, iniciando desde el municipio de Suarez (Departamento de Cauca) y finalizando en el municipio de la Virginia (Departamento de Risaralda). Se realizaron cinco campañas de muestreo distribuidas entre los años 2014 a 2016, a saber: noviembre de 2014, noviembre de 2015, marzo, mayo y agosto de 2016. Se seleccionaron siete puntos de muestreo, cinco ubicados sobre el río Cauca (SP1: La Virginia, SP3: Guayabal, SP4: Mediacanoa, SP6: Juanchito, SP7: Suarez) y dos correspondientes a ríos tributarios (SP2: Río La Vieja, SP5: Río Guachal). Los sedimentos se tomaron entre 0 y 5 cm de la superficie con palas plásticas y de acero inoxidable. Las muestras se conservaron bajo refrigeración (-20 °C) para su posterior manipulación. En el laboratorio, todas las muestras se secaron por 36 horas a temperatura ambiente, se tamizaron, homogenizaron y pasaron a través de un tamiz de 500 micras. Finalmente fueron individualmente conservadas bajo refrigeración hasta las correspondientes extracciones. Los puntos de muestreo, su identificación y las coordenadas geográficas se muestran en la Fig. 1 y la Tabla 1.

Tabla 1. Codificación y coordenadas geográficas de los puntos de muestreo seleccionados.

Identidad sitio de muestreo	Codificación	Coordenadas geográficas	
		Latitud (N)	Longitud (O)
La Virginia	SP1	04°53.134´	75°52.158´
Río La Vieja	SP2	04°45.880´	75°55.405´
Guayabal	SP3	04°24.031´	076°6.085´
Mediacanoa	SP4	03°53.518´	76°20.960´
Río Guachal	SP5	03°34.162´	76°27.199´
Juanchito	SP6	03°27.033´	76°28.551´
Suarez	SP7	02°57.466´	76°41.525´

2.2 Análisis y procedimientos químicos

2.2.1 Contaminantes orgánicos

Se analizaron 21 compuestos orgánicos, entre ellos 17 plaguicidas, 3 compuestos farmacéuticos y 1 contaminante de uso industrial. Entre los plaguicidas, se analizaron 11 compuestos organoclorados (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, p,p'-DDT, Heptacloro, Aldrin, Endosulfán I, Endrín, Metoxicloro), 5 organofosforados (Profos, Fenclorfos, Clorpirifos, Famfur), 1 piretroide (λ -Cihlotrina) y un acilaminoácido (Metalaxil-M). Los CF analizados fueron: IBU, ACT y EE2 y como contaminante industrial, se analizó el Bisfenol A (BPA). Se trabajó con estándares de alta calidad con purezas superiores al 98 %; tanto los plaguicidas, CF y BPA se obtuvieron individualmente en Chem Service, Dr. Ehrenstorfer y Sigma Aldrich.

2.2.2 Procedimientos de extracción: Para el análisis de los contaminantes orgánicos en sedimentos se utilizó como referencia el método extractivo QuEChERS (acrónimo de “Quick, easy, cheap, effective, rugged, safe”), un método inicialmente utilizado en la extracción de plaguicidas en frutas y verduras [22-24]; puntualmente se utilizó una variante de este método implementado en suelos y validado por el grupo de investigación en contaminación por metales y plaguicidas (GICAMP) [25]. Para plaguicidas, se pesaron en tubos de 50 mL, 5 ± 0.02 g de cada una de las muestras de sedimentos previamente homogenizados, posteriormente se adicionó 2.5 mL de agua desionizada y se agitó en vortex por 1 min. A la mezcla se agregó 5 mL de acetonitrilo (J.T. Backer, grado HPLC), se agitó por 1 minuto y se adicionó como sales de partición 1 g de sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4 , 98 %, UCT-ENvironclean) y 1 g de cloruro de sodio (NaCl , 99.8 %, Sigma Aldrich) seguido de agitación en vortex y centrifugación a 3500 rpm por 1 y 5 min respectivamente. Para el proceso de limpieza por dispersión en fase sólida (d-SPE), una alícuota de 3 mL de la fase orgánica se mezcló con 200 mg de Octadecilsilano (C_{18} , UCT-ENvironclean), 20 mg de carbón grafitado (GCB, Agilent Technologies) y 600 mg de MgSO_4 anhidro; la mezcla se agitó por 1 min y se centrifugó por 5 min a 3500 rpm. Una alícuota de 2 mL del sobrenadante se transfirió a un tubo de ensayo y mediante una corriente suave de nitrógeno se llevó a sequedad; el solvente se reconstituyó con 1 mL de una solución de hexano: acetona (80:20 v/v) para el posterior análisis cromatográfico.

La extracción de los CF y BPA se realizó en conjunto; para estos compuestos, el método extractivo fue similar al método para plaguicidas, sin embargo, como sales de partición se utilizaron 0.5 y 1 g de MgSO_4 y NaCl respectivamente. Adicionalmente, en el proceso de limpieza se tomaron 2 mL de la fase orgánica y en el proceso d-SPE se utilizó 300 mg de MgSO_4 y como adsorbente 100 mg de una amina primaria secundaria (PSA, UCT-ENvironclean). En este caso, debido a las

dificultades en el análisis de los CF y el BPA por cromatografía gaseosa, se incluyó un paso adicional correspondiente al proceso de derivatización que consistió en agregar 50 μ L de N-(Trimetilsilil) imidazol (TMSI-85% de pureza, Sigma Aldrich) al extracto seco obtenido después del proceso d-SPE. Inmediatamente, la mezcla se llevó al horno a 60 °C por 30 min. Posteriormente, se agregó 1 mL de hexano, se agitó en vortex y se centrifugó por 1 min; 800 μ L de la capa superior se tomaron para el análisis cromatográfico.

2.2.3 Método instrumental: Para el análisis de los contaminantes en los extractos orgánicos se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con trampa iónica cuadrupolar (ITQ 700™ GC/MS, Thermo Scientific), equipado con una columna Teknocroma TRB-5MS, (5% Fenil metilpolisiloxano, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Se utilizó Helio con una pureza de 99.999% como fase móvil, a un flujo de 1 mL/min. La temperatura del inyector se fijó en 250 °C y las inyecciones se realizaron en el modo splitless. El horno del sistema cromatográfico se programó como sigue: para plaguicidas, se inició con una temperatura de 70 °C (3.5 min.) y se llevó a 180 °C a 25 °C/min y de 180 °C a 300 °C (5 min) a 15 °C/min. Los CF y el BPA se analizaron en una misma corrida cromatográfica, iniciando con una temperatura de 100 °C hasta 220 °C (6 min) a 30 °C/min.

El espectrómetro de masas con trampa iónica ITQ 700 fue operado usando el modo tándem en el tiempo (MS^2), e ionización por impacto de electrones (EI) a 70 eV. La fuente de iones y la línea de transferencia se mantuvieron a 250 °C con una corriente de emisión de 250 μ A. Los tiempos de retención y los iones precursores para cada compuesto fueron determinados por inyección individual de los contaminantes en el modo full scan (50-450 m/z); el ion más intenso con el valor m/z más alto se seleccionó como ion precursor óptimo en la mayoría de los casos. La Tabla S1 muestran los iones precursores (IP), la energía de excitación máxima (EE, eV), la energía de colisión (EC, eV) y el rango de masas utilizado para el análisis de cada compuesto.

2.2.4 Parámetros de calidad analítica: La determinación cuantitativa e instrumental de los analitos se llevó a cabo por calibración externa. Se construyeron curvas de calibración utilizando regresiones lineales de mínimos cuadrados a partir de la inyección de estándares en matriz y solvente cuyas concentraciones oscilaron entre 6 - 120 μ g/L para plaguicidas, 0.5 - 50 μ g/L para ACT y BPA y entre 5.5 - 350 μ g/L para EE2 e IBU. Adicionalmente, se determinó el efecto matriz

comparando las pendientes entre las curvas en solvente y matriz y calculando porcentualmente las relaciones entre áreas [26,27].

La recuperación de los métodos extractivos (%R) se evaluó fortificando muestras de sedimento con los analitos de estudio. Para plaguicidas se adicionó 25 y 50 μL de una mezcla (4 mg/L) para obtener concentraciones de 20 y 40 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento seco; para los CF y el BPA, se adicionó 20 y 80 μL de una mezcla (2.5 mg/L) para obtener concentraciones de 10 y 40 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento seco. Las muestras dopadas se agitaron vigorosamente en vortex por 2 min y se dejaron bajo interacción con la matriz durante 24 h. Los sedimentos fortificados y sedimentos sin fortificar (muestra blanco), se extrajeron y trataron mediante los protocolos de extracción descritos anteriormente. Con los extractos obtenidos de los sedimentos sin fortificar, se prepararon soluciones estándar en matriz a las mismas concentraciones de evaluación. De esta manera, los porcentajes de recuperación se determinaron por triplicado comparando las concentraciones obtenidas en los extractos provenientes de los sedimentos fortificados y los respectivos estándares en matriz. Tanto la precisión como la exactitud de las metodologías extractivas e instrumentales se verificaron a través de diferentes fortificaciones a las muestras de sedimento, con extracciones intra e inter-día. Estos dos parámetros se expresaron en términos de los coeficientes de variación porcentual (CV %). La sensibilidad se evaluó mediante la determinación experimental de los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) basados en relaciones señal/ruido (S/N) de 3 y 10 respectivamente.

Los parámetros de calidad determinados para cada compuesto se resumen en la Tabla S2; debido a los fuertes efectos de matriz ($> 120\%$), las curvas de calibración en matriz fueron seleccionadas para el análisis cuantitativo. Para la mayoría de los plaguicidas los %R calculados estuvieron entre 76 y 110%, los cuales se consideran como aceptables dentro del análisis de residuos en matrices ambientales [28]. Los CV (%) de los procesos de extracción estuvieron entre 5.1 – 12.3%; por su parte, los LD y LC para plaguicidas estuvieron entre 1.5 – 10 $\mu\text{g/kg}$ y 3.0-15.0 $\mu\text{g/kg}$ respectivamente, y para los CF y BPA entre 0.5-6.0 $\mu\text{g/kg}$ y 0.5 - 7.5 $\mu\text{g/kg}$.

2.2.5 Metales pesados

Cuatro metales pesados fueron seleccionados para la evaluación, Pb, Cd, Cr y Hg. Los sedimentos secados y tamizados fueron enviados a laboratorios externos (Laboratorio de análisis industriales de la universidad del Valle y el laboratorio Primoris con sede en Colombia) para análisis por

absorción atómica (AA) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los límites de cuantificación suministrados por los laboratorios para Cd, Cr, Hg y Pb, estuvieron entre 0.05-0.1 mg/kg, 0.08 – 2.0 mg/kg, 0.1-0.5 µg/kg y 0.1 – 0.2 mg/kg, respectivamente.

2.3 Evaluación del riesgo ecológico y efectos tóxicos

La evaluación de riesgo se basó en el marco de evaluación de riesgo ecológico de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA, United States Environmental Protection Agency) [29]. Para cada contaminante, se calcularon los cocientes de peligro (HQ, Hazard Quotient) a través de la Ec. 1.

$$HQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (1)$$

Donde MEC (Measured Environmental Concentration), es la concentración ambiental medida y PNEC (Predicted No-Effect Concentration) corresponde a un determinado umbral de toxicidad. Los valores de PNEC se obtuvieron de la directriz de calidad de sedimentos de agua dulce para la protección de los organismos habitantes de los sedimentos (SQG) que corresponde a su vez a un consenso de diferentes directrices recopiladas por McDonald *et al.* (2000). Dado que las concentraciones umbral en la SQG se agrupan en dos categorías que incluyen las concentraciones de efecto umbral (TEC) y las concentraciones de efectos probables (PEC), se evaluaron ambos parámetros como valores PNEC. Los TEC pretenden identificar las concentraciones de los contaminantes por debajo de las cuales los efectos nocivos sobre los organismos habitantes de los sedimentos es improbable que se observe, mientras que los PEC son utilizadas para identificar las concentraciones por encima de las cuales los efectos nocivos pueden ser observados con frecuencia [30].

Para los compuestos no reportados en la directriz SQG, el PNEC en sedimentos (PNEC_s) se estimó a partir de una aproximación basada en principios fisicoquímicos de particionamiento en el equilibrio (EqPT) que utiliza la US-EPA [31]; para ello, se calculó inicialmente el PNEC en agua (PNEC_a) teniendo en cuenta la ecuación siguiente:

$$PNEC_a = \frac{UET}{AF} \quad (2)$$

Donde UET representa para cada compuesto, los umbrales toxicológicos seleccionados de datos reportados de exposición aguda (EC50, LC50) y crónica (NOEC) para peces, invertebrados y algas en agua; AF corresponde al factor de seguridad aplicado (se utilizó un valor de 1000 para valores de UET agudos y 100 para crónicos).

Con los datos de $PNEC_a$ y mediante la Ec. 3 se estimó $PNEC_S$:

$$PNEC_S = PNEC_a \times f_{oc} \times K_{oc} \quad (3)$$

Donde f_{oc} es la fracción de carbono orgánico del sedimento (0.0071), K_{oc} es el coeficiente de adsorción de carbono orgánico [32].

La confirmación de riesgo potencial se basó en el valor de $HQ \geq 1$; criterios comunes para interpretar HQ en estudios de evaluación de riesgo, establecen diferentes niveles de riesgo, para valores de HQ entre 0.01 y 0.1 se presume un “riesgo bajo”, y entre 0.1 y 1 se presume un “riesgo medio” [33].

3. Resultados y discusión

3.1 Distribución espacial de los contaminantes

3.1.1 Plaguicidas

Se identificaron un total de 12 plaguicidas en los sedimentos analizados en los siete puntos de monitoreo, correspondientes a 9 OCPs, 1 OPPs, 1 piretroide y 1 acilamina. En la Tabla 2 se muestran el promedio, el rango de concentraciones, la desviación estándar y la sumatoria de concentraciones de los plaguicidas (ΣPt) en unidades de $\mu g/kg$ de sedimento seco, determinados en cada punto de monitoreo. De manera general los OCPs fueron los compuestos con las mayores frecuencias y concentraciones registradas; particularmente, las frecuencias de detección promedio (%F) registradas para el Metoxicloro, dos isómeros (α -, γ) del HCH, Heptacloro y dos de los productos de degradación del p,p'-DDT (4,4'-DDE y 4,4'-DDD) estuvieron entre el 59.5 y 95.2%. Por su parte, el Clorpirifos, un OPPs de uso extendido y utilizado actualmente en el cultivo de maíz, papa, frutales, café, papaya, entre otros, registró una frecuencia de detección del 73.8%. Entre los compuestos de frecuencia media (30-59%) se destacan el β -HCH y el Endrín y de menor frecuencia (7-30%) el Metalaxil-M, Endosulfán I, λ -Cihalotrina y p,p'-DDT.

En términos de concentraciones el Endrín, Metoxicloro y λ -Cihalotrina estuvieron entre los compuestos con las mayores concentraciones promedio (26.9, 26.3 y 16.8 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento respectivamente). En general, para los demás plaguicidas detectados se encontraron concentraciones similares en un rango promedio entre 6 a 12.8 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento, a excepción del Metalaxil-M, que se detectó sólo en un punto de monitoreo (SP1-La Virginia), registrando una concentración promedio de 26.1 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento; éste compuesto se utiliza actualmente en conjunto con otros fungicidas como el Mancozeb y Clarotalonil para la eliminación de hongos en cultivos de tomate, rosas, cebolla, entre otros [34].

Tabla 2. Compendio de los promedios y rangos de concentraciones de plaguicidas determinados en las muestras de sedimento colectados en los puntos de monitoreo.

Plaguicidas	Promedio (DS), Rango ($\mu\text{g/kg}$ sedimento)							%F
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	
α -HCH	4.7 (0.8), nd-5.2	8.3(3.9), nd-9.9	9.2(5.1), nd-10.2	4.4(2.5), nd-5.3	5.0(3.0), nd-6.5	4.6(2.5), nd-5.1	nd	88.1
γ -HCH	5.9(1.0), nd-7.1	7.1(1.2), 5.8-8.7	11.2(6.1), nd-11.5	8.2(3.9), nd-10.2	9.9(5.5), nd-11.5	8.4(3.8), nd-9.8	8.9(4.1), nd-9.8	66.7
β -HCH	10.4(2.2), 6.8-12.23	12.5(1.5), 10.8-14.3	16.0(7.4), 14.1-18.9	14.9(8.7), nd-19.8	9.3(4.6), nd-11.1	8.7(2.5), 5.8-11.1	7.0(3.3), nd-8.7	45.2
4,4'-DDE	14.2(1.8), 11.9-15.8	13.2(6.7), nd-15.8	17.3(7.9), 15.6-18.8	16.6(1.3), 15.2-18.5	10.2(2.8), 6.1-13.2	9.6(2.4), 6.2-12.3	8.7(3.7), 6.6-15.2	95.2
4,4'-DDD	9.1(1.8), 6.2-10.9	9.2(1.5), 7.5-11.2	12.4(5.7), 10.8-14.6	10.9(5.0), 12.1	11.0(6.2), nd-13.2	8.9(4.1), nd-10.5	5.1(2.8), nd-5.6	59.5
P,P'-DDT	11.3(5.3), nd-13.4	17.4(9.1), nd - 18.7	3.2(1.9), nd-4.1	nd	nd	9.2(4.5), nd-11.8	nd	28.6
Heptacloro	14.1(7.3), nd-20.1	12.5(5.9), nd-15.1	12.6(6.7), 9.8-18.7	8.6(3.9), nd-9.1	16.3(9.0), nd-18.5	13.4(6.9), nd-15.2	11.6(6.7), nd-15.1	61.9
Endrín	23.7(14.0), nd-30.4	22.2(13.2), nd-30.1	16.5(9.0), nd-17.3	25.9(15.3), nd-35.1	24.4(14.7), nd-34.3	26.9(15.2), nd-32.4	11.9(6.5), nd-12.8	38.1
Endosulfán I	14.9(8.9), nd-18.1	16.1(9.2), nd-20.5	13.1(7.6), nd-11.8	nd	nd	nd	nd	19.0
Metoxicloro	14.7(3.9), 10.1-18.7	26.3(14.6), nd-30.2	13.9(6.6), 10.5-16.5	17.9(8.2), nd-20.1	13.1(4.5), 10.8-20.9	12.4(5.9), nd-15.2	12.4(6.3), nd-17.5	76.2
Clorpirifos	11.7(6.5), nd-13.3	9.0(5.1), nd- 10.2	10.4(5.8), nd-11.7	9.6(3.4), 6.7- 15.2	10.7(4.9), nd-11.5	11.4(6.4), nd-13.5	12.1(6.7), nd-13.9	73.8
Metalaxil M	26.1(15.8), nd-34.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7.1
λ -Cihalotrina	16.8(9.5), nd-20.4	13.7(7.6), nd-15.8	12.2(6.9), nd-14.3	nd	11.6(6.5), nd-13.6	12.3(6.8), nd-13.7	15.0(8.6), 18.5	23.8
ΣPt	177.6	167.3	133.5	117.0	94.1	125.7	92.7	-

*nd: no detectado

Los puntos de monitoreo SP1 y SP2 correspondientes a La Virginia y al río La Vieja, presentaron el mayor número de compuestos detectados y las mayores concentraciones promedio registradas; para estos dos casos, ΣPt estuvo entre 177,6 y 167,3 $\mu g/kg$ de sedimento, con contribuciones principalmente de OCPs (69,2 y 86,4% respectivamente). Cabe resaltar que la Virginia está ubicada en la zona más baja del área evaluada, por tanto, a su paso por esta zona, el río Cauca ya ha sido afectado por diferentes tipos de descargas, entre ellas las provenientes del Río la Vieja, río Tuluá, La Paila, Guadalajara y del río Risaralda, los cuales a su vez reciben descargas de algunas industrias de alimentos, ingenios azucareros y residuos agrícolas provenientes de cultivos de café. En particular para el caso de la Virginia y el Río La Vieja, ambas zonas de tradición cafetera, es importante resaltar la detección del Endosulfán, un plaguicida utilizado hasta el año 1997 en Colombia para combatir el *hypotenemus hampei* (broca del café) y que en el año 2001 se prohibió su comercialización y uso [35]; sin embargo, debido a la alta demanda que tenía entre los cultivadores de café por su efectividad, y a la no prohibición de su uso en otros países, se presume que actualmente éste compuesto se esté comercializando de manera ilegal entre algunos agricultores, lo que podría explicar en cierta medida su presencia en los sedimentos fluviales.

Los puntos de monitoreo SP3, SP4 y SP6 ubicados sobre el Río Cauca y correspondientes a Guayabal, Mediacanoa y Juanchito, presentaron concentraciones intermedias, cuyas ΣPt estuvieron entre 117,0 y 133,5 $\mu g/kg$. Los puntos SP5 y SP7, correspondientes al Río Guachal y a Suarez, presentaron las menores concentraciones totales (ΣPt entre 92,7 y 94,1 $\mu g/kg$); en éste caso llama la atención que a pesar de que entre los siete puntos de monitoreo, Suarez está ubicado en la zona más alta y más cercana al nacimiento del río, y en donde se supone hay menor incidencia antropogénica, las concentraciones promedio encontradas, no fueron tan diferentes a las registradas para otros puntos ubicados en los intermedios de la cuenta alta del río. Estos resultados en Suarez sugieren una posible influencia de descargas agrícolas llevadas a cabo antes de pasar por la represa de la Salvajina, en donde por ejemplo el río recibe descargas provenientes de la ciudad de Popayán y de varios ríos y quebradas aledañas [12]. Según lo anterior, y como lo muestra la Fig. 2, el orden descendente en términos de concentraciones y número de plaguicidas encontrados en las zonas de muestreo se puede describir como sigue: flujo aguas abajo (SP1)> flujo medio (SP3, SP4, SP6)> aguas arriba (zona alta de la cuenta, SP7); los puntos ubicados en ríos tributarios (SP2 y SP5) no se incluyen dentro de esta distribución, sin embargo, es evidente su aporte de cargas contaminantes al cauce del Río Cauca, principalmente el río La Vieja (SP2).

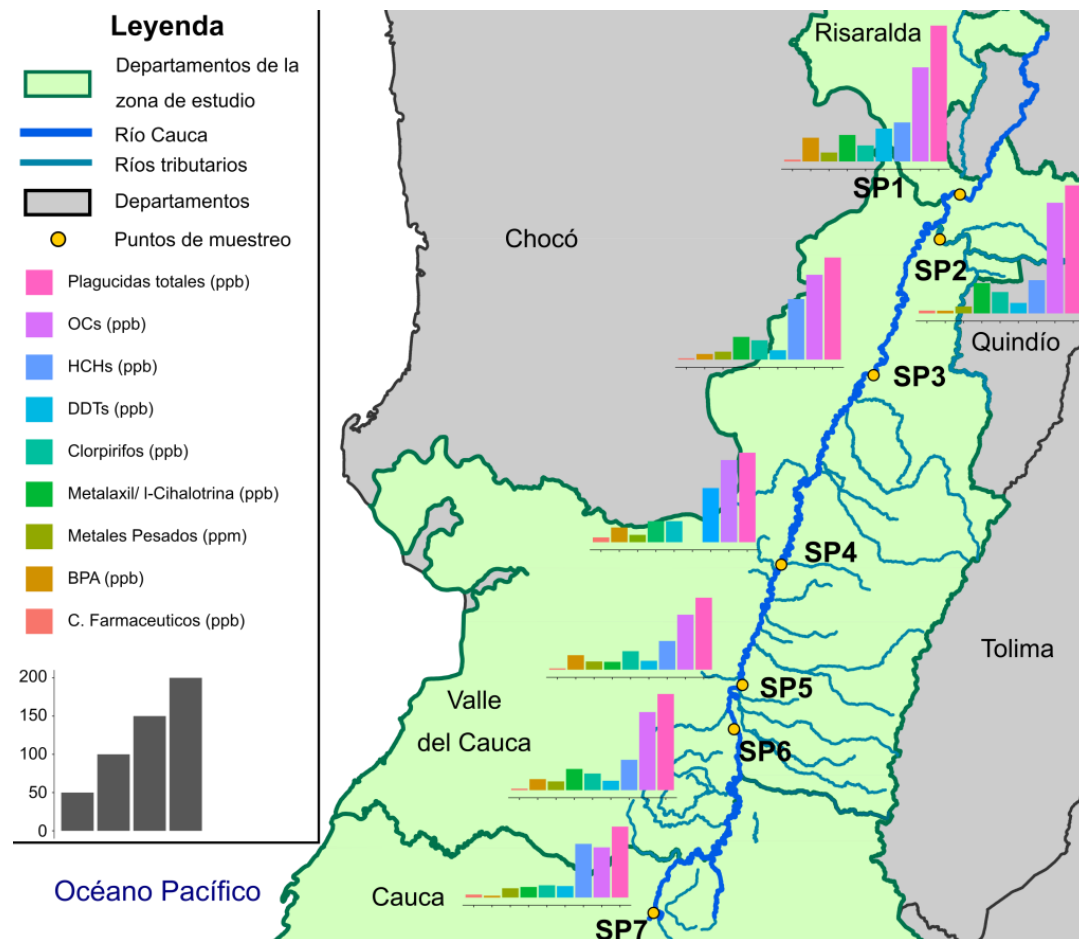


Figura 2. Mapa de distribución de las concentraciones promedio de los contaminantes determinados en los 7 puntos de muestreo.

Para explicar la presencia de metabolitos del DDT como lo son DDE y DDD, así como la ocurrencia de los isómeros HCHs que incluyen α , β , γ y δ -HCH, se puede hacer uso de las relaciones entre concentraciones de cada uno de estos compuestos [20,36-38]. En lo que respecta a los isómeros de HCH, en Colombia hasta el año 1993 se utilizó como plaguicidas de amplio espectro la mezcla técnica de HCH (55-80% de α -HCH, 5-14% de β -HCH, 8-15% de γ -HCH y 2-16% de δ -HCH) y el Lindano (formulación con el 99.9% del isómero γ -HCH)[36], éste último utilizado también como ectoparasiticida en humanos hasta 1997 [35]. En este estudio, las proporciones de los isómeros α , β y γ obtenidas en este trabajo difieren de las proporciones técnicas típicas que pudieron ser utilizadas; lo anterior se debe a que las propiedades fisicoquímicas de éstos isómeros difieren, lo que conduce a que cada uno de ellos presente un particionamiento y transformación diferente en el entorno. Entre los isómeros de HCH, el α - y γ -HCH presentan una

mayor presión de vapor y por tanto tienen más probabilidad de encontrarse en el aire, mientras que el β -HCH posee baja presión de vapor, menor solubilidad en agua y es más resistente a procesos de hidrólisis y degradación ambiental, convirtiéndolo en el isómero más estable [36]

Como se muestra en la Tabla 2 los isómeros α , β , y γ -HCH fueron detectados en la mayoría de los puntos de monitoreo. En la Fig. 3 se muestra el porcentaje relativo (%FR) de las concentraciones determinadas para cada uno de los isómeros del HCH. En comparación con los demás isómeros, los %FR del isómero α fueron menores, se obtuvo un rango entre 0 – 30%, mientras que las obtenidas para los isómeros β y γ fueron parecidas (rangos entre 38 - 54% y 25 - 56% respectivamente). Teniendo en cuenta las proporciones de estos isómeros en las mezclas técnicas, los resultados indicarían que, el α -HCH posiblemente se ha degradado o que en la zona hubo un mayor y posterior uso de formulaciones de Lindano como plaguicida agrícola o en otro tipo de aplicaciones. Las considerables proporciones del isómero β podrían explicarse por la estabilidad de éste isómero y por su procedencia producto de la transformación de los isómeros α y γ en condiciones de intemperie [36]. Dado lo anterior, β -HCH se utilizó como indicador de degradación, los valores promedio de las relaciones β -HCH/ $(\alpha+\gamma)$ -HCH se calcularon y estuvieron entre 0.5 y 1.1, lo cual indicaría que ha habido una moderada degradación de los isómeros α y γ , sin embargo, no es posible afirmar que la presencia de estos isómeros se deba principalmente al uso histórico y no a su uso reciente en la zona.

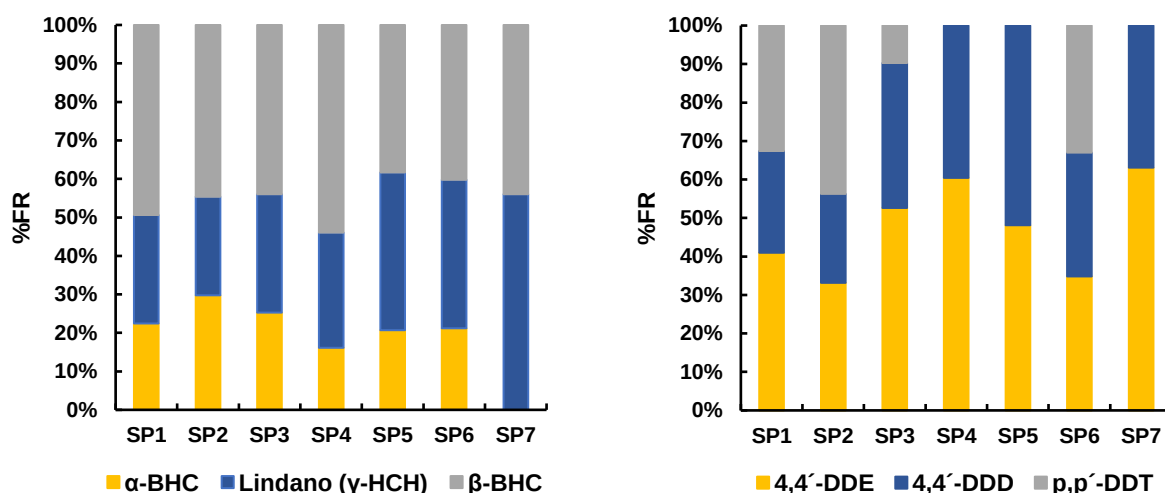


Figura 3. (A). Proporciones relativas de los isómeros α , β , y γ del Hexaclorociclohexano (HCH) (B). Proporciones relativas del p,p'-DDT y sus productos de degradación, 4,4'-DDD y 4,4'-DDE.

En cuanto al DDT, en Colombia se utilizó tanto mezclas técnicas de DDT como el Dicofol, éste último contenía niveles altos de residuos del p,p'-DDT[37]. Al igual que para el HCH, todas las formulaciones que contenían DDT para cualquier uso (agricultura, fumigación domiciliaria) fueron restringidas en el país desde el año 1993 [35]. El DDT técnico está compuesto principalmente por una mezcla de isómeros de los cuales el más abundante y activo es el p,p'-DDT, seguido del isómeros o,p'-DDT y algunos otros residuos metabólicos (p,p'-DDE y p,p'-DDD) [20]. Puesto que el DDT en el medio ambiente se puede degradar biológica y químicamente a DDD (en condiciones anaeróbicas) y a DDE (en condiciones aeróbicas) [38], es posible que las relaciones de estos productos de degradación puedan reflejar algunos de los efectos de las condiciones ambientales en el proceso de degradación y a su vez dar un indicio del uso actual o histórico de este plaguicida [35,38] Dado lo anterior, la proporción de (DDE+DDD)/DDT se ha utilizado para indicar la posibilidad del uso ilegal continuo de DDT; proporciones superiores a 0.5 revelan una procedencia histórica del DDT al presentarse sus metabolitos en concentraciones relativas mayores [35].

En esta investigación, como se muestra en la Fig. 3, las proporciones de los productos de degradación (4,4'-DDE y 4,4'-DDD) en su mayoría fueron superiores al DDT, y las relaciones (4,4'-DDE + 4,4'-DDD) /p,p'-DDT estuvieron entre 1.3 y 9.3 (Tabla S3) para los puntos de monitoreo SP1, SP2, SP3 y SP6, mientras que para los demás puntos de muestreo, ésta relación no pudo ser calculada debido a la no presencia del p,p'-DDT en las muestras de sedimento; lo anterior implica que la degradación del DDT parental se produjo de manera significativa en el área de estudio. Adicionalmente, la relación entre productos de degradación DDE/DDD se suele utilizar como indicador de las condiciones ambientales aeróbicas/anaeróbicas en los sedimentos, debido a que la generación de uno u otro isómero a partir del DDT depende en su mayoría de las condiciones óxicas o anóxicas del medio [37,38]. Cabe resaltar que en Colombia hasta el año 1974 se utilizó el DDD en formulaciones agroquímicas como plaguicida, por tanto, este cociente no tiene en cuenta las posibles contribuciones directas de este compuesto. Como se muestra en la Tabla S3, las relaciones DDE/DDD estuvieron entre 0.9 y 1.7, lo que indica una concentración relativa mayor de DDE, favorecida posiblemente por condiciones ambientales relativamente aeróbicas en los sedimentos analizados. El mayor valor de la relación anterior (1.7) se obtuvo para el punto SP7 correspondiente a Suarez y coincide con el mayor contenido de oxígeno disuelto (OD) reportado en aguas del Río Cauca (~6mg/l) [12] este comportamiento se debe a la

oxigenación que experimenta el río en este tramo, así como también a menores descargas de materia orgánica. Para los demás puntos de monitoreo, aunque el valor del cociente encontrado indica condiciones aeróbicas u óxicas en los sedimentos, no es del todo congruente con lo que se encuentra principalmente en los puntos medios de la cuenca (Juanchito, Mediacanoa, R. Guachal), en donde no es predominante las corrientes aireadas y la cantidad de materia orgánica que llega al río por diferentes descargas hace que el oxígeno disuelto decaiga a niveles casi anaeróbicos (2.5 – 0 mg/l) especialmente en temporada seca [12].

3.1.2 Metales pesados

Las concentraciones promedio, su correspondiente desviación estándar y el rango de concentraciones (mínimas y máximas) de los metales pesados en los 7 puntos de monitoreo se muestran en la Tabla 3, de igual manera, en la Fig. 4 se muestran las concentraciones obtenidas en cada campaña de muestreo. El contenido promedio de los metales pesados entre los puntos de monitoreo varió en los siguientes intervalos: Pb: 1.6 – 20.0 mg/kg; Cd: 0.06 – 0.26 mg/kg; Cr: 35.7 – 73.4 mg/kg; Hg: 0.04 – 0.37 mg/kg de sedimento. Las concentraciones promedio generales de cada metal ($\overline{HM}$) fueron: Pb: 6.44 mg/kg; Cd: 0,27 mg/kg; Cr: 49.07 mg/kg; Hg: 0.15 mg/kg de sedimento; lo anterior permite organizar los metales de mayor a menor contenido promedio como: Cr>>Pb>Cd>Hg. Entre los puntos de monitoreo, SP3, SP4 y SP7 que corresponden a Guayabal, Mediacanoa y Suarez (tres puntos ubicados sobre el río) se registraron las mayores concentraciones totales de metales, siendo 73.4, 63.5 y 49.6 mg/kg de sedimento respectivamente, con contribuciones principalmente de Cr (mayor al 70.9%). El orden descendente en concentraciones totales (Σ Total) obtenidas en los puntos de monitoreo fue el siguiente: SP3 > SP4 > SP7 > SP1 > SP2 > SP6 > SP5.

Es importante tener en cuenta que la presencia de metales en muestras de sedimento puede o no ser producto de intervenciones o actividades antropogénicas, puesto que estos elementos se pueden encontrar también en minerales de origen ígneo que son arrastrados por erosión desde el suelo. Debido a lo anterior, se realizó una revisión de datos mineralógicos de Colombia, encontrándose que en el Valle del Cauca no hay yacimientos representativos de los metales de estudio [39], por tanto, se puede considerar que las contribuciones naturales de estos metales a los sedimentos sería muy poca.

Tabla 3. Promedio, desviación estándar (DS) y rango de concentraciones obtenidas de los metales pesados monitoreados en la zona de estudio.

Metal	Promedio (DS), Rango (mg/kg sedimento)							HM
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	
Pb	2.7 (1.8), 0.6-5.7	2.2(2.2), 0.6-5.9	5.4(2.5), 4.9-6.3	6.5(3.6), 4.49-11.4	1.6(1.2), 0.6-3.5	6.7(5.0), 0.6-14.6	20(9.3), 11.9-34.8	6,44
Cd	0.26 (0.15), <LD-0.34	0.51(0.31), <LD-0.69	0.22(0.09), n.d-0.22	0.52(0.37), n.d-0.86	0.15(0.08), n.d-0.20	0.13(0.07), <LD-0.13	0.12(0.07), n.d-0.12	0,27
Cr	47.9(41.5), 23.4-120.0	40.7(31.4), 18.4-94.8	73.4(70.8), 25.9-181	63.5(54.2), 21.5-155	35.7(22.2), 22.7-74.2	32.7(29.6), 1.5-81.1	49.6(48.2), 19.6-133	49,07
Hg	0.09(0.05), n.d-0.12	0.04(0.03), <LD-0.08	0.12(0.08), n.d-0.2	0.19(0.10), n.d-0.23	0.05(0.05), n.d-0.11	0.12(0.08), n.d-0.21	0.37(0.05), 0.31-0.45	0,15
ΣTotal	51,0	43,4	79,2	70,8	37,5	39,6	70,1	-

ΣHM: Sumatoria del metal pesado individual, MP: Promedio general, unidades en mg/kg

Para el caso del cromo, geológicamente, este metal proviene principalmente de la cromita que posteriormente por procesos de meteorización e intemperización llegan a los sedimentos aportando Cr(III) que se adsorbe fácilmente sobre minerales de arcilla y se precipita en forma de sólidos homogéneos o como hidróxidos de Al(III)/Fe(III) [40-43]. En Colombia, las reservas de este mineral provienen principalmente del departamento de Córdoba, Chocó y Antioquia, en este último, se encuentran las reservas más representativas ubicadas en los municipios de Bello, San Pedro y Santa Elena corregimiento de Medellín [39,50]. Para el caso del Valle del Cauca, no hay registros de la presencia de este mineral en la zona, por tanto, el Cr encontrado en las muestras de sedimento se puede asociar principalmente a aportes antropogénicos.

Como se mencionó anteriormente y como se muestra en la Tabla 3 y la Fig. 4A, las concentraciones de Cr total en los puntos de monitoreo fueron las mayores en todos los casos, con frecuencias de detección del 100% en las campañas de muestreo. Entre las principales actividades que pueden aportar cromo (Cr^{+3} y Cr^{+6}) a los ecosistemas acuáticos se destacan, el refinado de cromo, la industria del cuero y calzado, industria de plásticos y pinturas, entre otras [43-45] Las mayores concentraciones de Cr se encontraron en SP3 y SP4 correspondientes a Guayabal y Mediacanoa (73.4 y 63.5 $\mu\text{g/kg}$ sedimento), en estas zonas se reciben descargas de los ríos Sonso, Guachal, Yumbo, y aguas residuales e industriales de los municipios de Vijes, Amaime, Buga,

Tuluá, Bugalagrande, Cartago y Cerrito; en éste último municipio se llevan a cabo actividades de curtiembres en donde se utilizan compuestos con cromo (sulfato de cromo) y sulfuro para evitar la pudrición de pieles. Debido a que por lo general estos son procesos artesanales con pobre protección e inadecuada destinación de residuos, los desechos llegan al río cerrito que pasa por el municipio y éste a su vez desemboca en el río Cauca (cerca de SP4). Un estudio en sedimentos obtenidos del departamento del Valle del Cauca y llevado a cabo en los meses de junio y octubre de 2010 y en el mes de mayo de 2011 reporta en Juanchito, Mediacanoa y Guayabal rangos de concentraciones entre 54.2 – 131.3, 41.7 – 48.43 y 101.5 – 133.9 mg/kg respectivamente [16]. Por su parte, en la misma zona Bueno *et.al* (2014) reportan en sedimentos del río concentraciones de Cr entre 43.4 – 114 mg/kg en puntos ubiados a su paso por la ciudad de Cali [15].

Para el caso del Pb, en Colombia los yacimientos minerales de este metal, principalmente en forma de galena, se encuentran en Antioquia, Boyacá, Caldas, Santander, Cundinamarca, y con escasa presencia en el departamento del Cauca [39]. Generalmente éste mineral se puede encontrar mezclado en minas de oro y plata [44,46]. Dado que en el Valle del Cauca no hay reporte de yacimientos de galena u otro mineral de Pb, es posible considerar que la presencia de este metal puede ser debidas en su mayoría a contribuciones antropogénicas. El Pb se utiliza en las industrias de pulpa y papel, acero, como aditivo en la gasolina, en la fabricación de baterías para carro, entre otros [44]; por tanto, las fuentes antropogénicas de este metal están asociadas principalmente a las descargas de aguas residuales domésticas e industriales. Su distribución en los puntos de monitoreo en las diferentes campañas de muestreo se muestra en la Fig. 4B. Las concentraciones determinadas para este metal entre puntos de monitoreo, mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) principalmente asociadas a las mayores concentraciones registradas en SP3, SP4, SP6 y SP7, éste último punto, que corresponde a Suarez, registró las concentraciones más altas en todas las campañas de muestreo (11.9 – 34.8 mg/kg) resultados que pueden estar asociadas con lixiviaciones ácidas del metal (PbSO_4) generadas de la oxidación de la galena producto de la actividad minera en la zona (corregimientos de Mindala y La Toma) [47]. Un estudio llevado a cabo entre los años 1995 – 1997 reporta en Juanchito y Mediacanoa rangos de concentraciones entre 7.4 – 10.9 y 6.7 – 7.7 mg/kg respectivamente [44]; de igual manera Sarria *et al* (2013) y Bueno *et al* (2014) reportan concentraciones entre 5.8 – 14.7 mg/kg en puntos de monitoreo sobre el Río Cauca en el Valle del Cauca [15,16]. Dichos niveles de concentraciones se encuentran dentro del rango obtenido en este estudio.

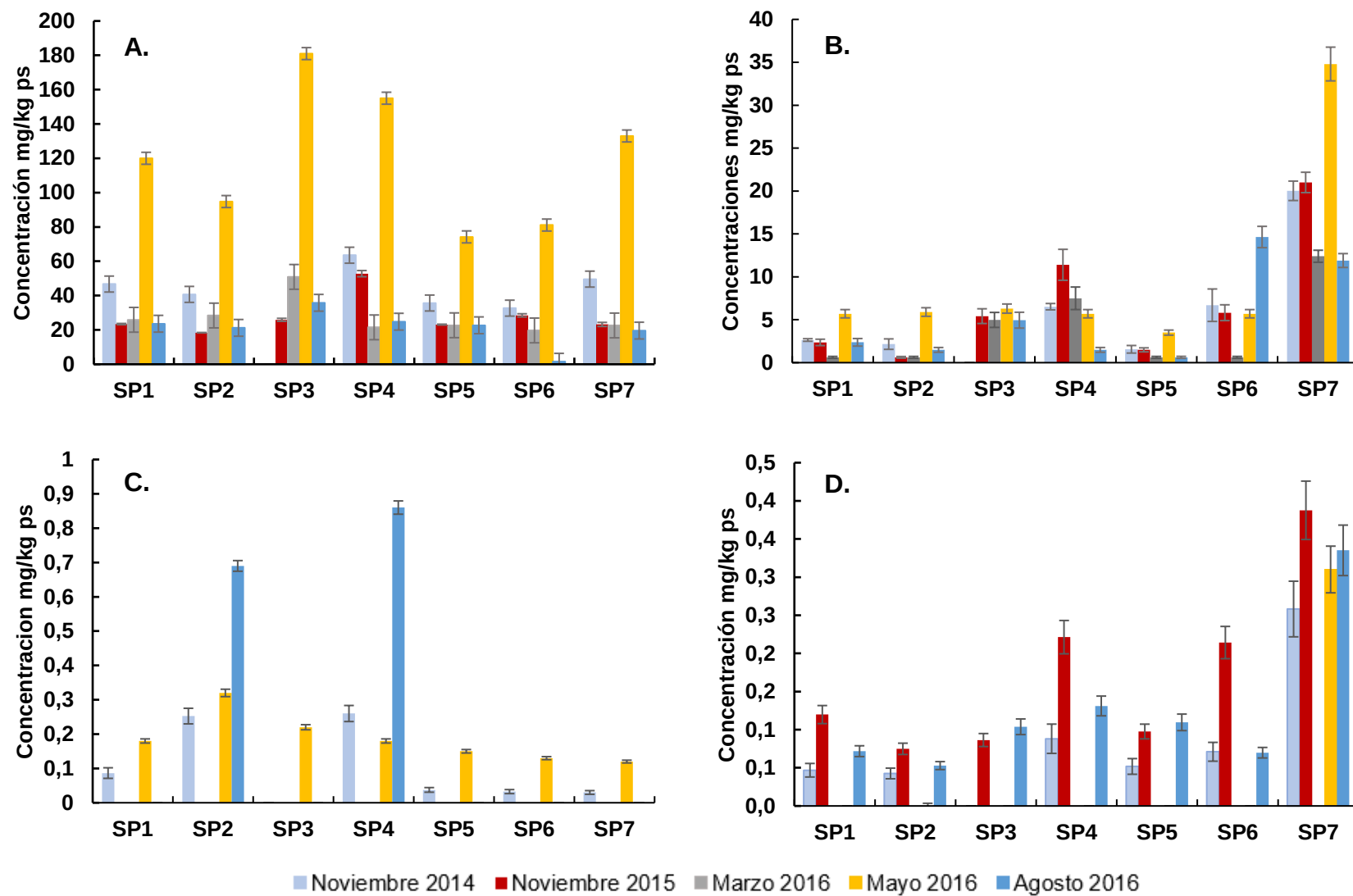


Figura 4. Distribución de concentraciones obtenidas de los cuatro metales pesados en sedimentos. (A) Cromo, (B) Plomo, (C), Cadmio, (D) Mercurio.

El Cd es un metal escaso en la naturaleza, en Colombia no hay reporte de minería de cadmio, por tanto, su presencia en los sedimentos fluviales se puede considerar de procedencia antropogénica principalmente. Al igual que el Cr, el Cd también es utilizado en la industria (manufactura metálica, plástico, microelectrónica, baterías, etc.) y adicionalmente, hace parte de los fertilizantes fosfatados, por tanto, la contribución agrícola se debe considerar [44,48,49]. Este metal presentó las menores frecuencias de detección y concentraciones promedio (Tabla 3). Como se observa en la Fig. 4C, se detectó en la mayoría de los puntos de monitoreo en los meses de noviembre (2014), mayo (2016) y esporádicamente en el mes de agosto (sólo en SP2 y SP4). Las mayores concentraciones se registraron en SP2 (R. La Vieja) y SP4 (Mediacanoa) en concentraciones promedio de 0.51 y 0.52 mg/kg con valores máximos de 0.69 y 0.86 mg/kg respectivamente. Sarria *et al.* (2013) y Bueno *et. al.* (2014) reportan para este metal concentraciones entre 0.14 – 0.32 y <1.38 mg/kg respectivamente [15,16].

En Colombia, actualmente no existe explotación primaria de mercurio, aunque hay registros de depósitos en el departamento de Quindío [39,51] y hasta 1977 estuvo en funcionamiento una mina ubicada en el municipio de Aranzazu (departamento de Caldas). Según un informe del Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial de Colombia del año 2009, las principales fuentes antropogénicas de contaminación de este metal provienen principalmente de la extracción y amalgamación de oro, la producción de cloro álcali; la industria de químicos y polímeros y la disposición de desechos [51]. En la Fig. 4D se muestra las concentraciones determinadas en cada punto de muestreo; en la mayoría de los casos, exceptuando SP7 (Suarez), este metal se detectó en tres de los cinco muestreos principalmente en los meses de noviembre de 2014, noviembre de 2015 y agosto de 2016 registrándose concentraciones promedio entre 0.04 – 0.12 mg/kg con un máximo de 0.23 mg/kg obtenido en SP4 (Mediacanoa). Para el caso de Suarez, se detectó Hg en 4 de los muestreos, registrándose concentraciones similares en un rango entre 0.31 – 0.45 mg/kg, resultados por encima de lo encontrado en los demás puntos de monitoreo. Una de las principales razones que justifica el mayor contenido de Hg en SP7 puede atribuirse a las actividades mineras del municipio y de corregimientos aledaños como Mindala y La Toma en el departamento del Cauca [47]. El uso de Hg en las extracciones mineras es preocupante, según la Organización de las Naciones Unidas, para el Desarrollo Industrial (ONUDI), Colombia es el tercer país del mundo que más contamina con mercurio puesto que libera entre 50 y 100 toneladas anuales asociadas a la extracción y amalgamación de oro [51], adicionalmente, en el caso de la minería artesanal y de pequeña escala, se sabe que utiliza mercurio de contrabando, principalmente proveniente de Perú y Ecuador [52]. Un estudio de Hg en

sedimentos tomados del río Cauca en Juanchito y Mediacanoa entre los años 1995 y 1995, reportan concentraciones entre 0.1-7.9 mg/kg y 0.6 – 1.1 mg/kg respectivamente, concentraciones por encima de las obtenidas en este estudio [44]; por otro lado, estudios llevados a cabo entre el 2010 – 2014, reportan concentraciones entre 0.01 – 0.13 mg/kg [15,16].

3.1.3 Distribución de BPA y CF

En la Tabla 4 se muestran los resultados promedio y los rangos de concentraciones de BPA y CF determinados en las muestras de sedimentos secos. Se detectó tanto el BPA como dos de los tres compuestos farmacéuticos analizados (IBU, ACT), las mayores concentraciones se registraron para el IBP en un rango entre nd – 32.9 µg/kg. La sumatoria de concentraciones totales promedio de BPA y CF (Σ BPA + CF) en cada sitio de muestreo estuvieron entre 6.2 – 33.4 µg/kg siendo SP1 (La Virginia), SP4 (Mediacanoa) y SP5 (Río Guachal) los puntos con las mayores concentraciones registradas (33.4, 25.4 y 20.5 µg/kg respectivamente).

Tabla 4. Promedio, desviación estándar (DS) y rango de concentraciones obtenidas de los CF y BPA determinados en los puntos de monitoreo.

Compuesto	Promedio (DS), Rango (mínimo-máximo µg/kg)						
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7
BPA	2.4 (1.5), 0.9-5.2	3.7(3.2), 1.1-9.1	1.8(0.7), 0.7-2.6	6.2(4.5), 0.9-10.3	1.64(0.9), 0.6-2.8	1.9(9.8), 1.0-2.5	3.8(1.2), 1.6-4.7
IBP	32.9 (17.7), nd-32.8	nd-<ld	16.6(7.5), nd-16.6	18.7(8.5), nd-19.0	24.5(15.5), nd-38.5	17.5(13.3), nd-27.8	nd-<ld
ACT	4.6 (1.1), 3.5-6.2	3.5(1.6), 0.8-5.2	3.2(1.7), 0.6-4.7	4.3(1.0), 3.4-5.5	4.2(0.6), 4.02-4.6	3.9(1.2), 3.4-4.7	2.4(1.5), 0.63-3.8
ΣBPA + CF	33.4	7.2	9.1	25.4	20.5	16.3	6.2

Como se muestra en la Tabla 4 y la Fig. 5A, el BPA se encontró en todos los puntos y campañas de muestreo, obteniéndose las mayores concentraciones en SP4 (Mediacanoa) con una concentración promedio en sedimento seco de 6.2 µg/kg y un rango entre 9 – 10.3 µg/kg, seguido del río La Vieja (SP2) y Suarez (SP7) con concentraciones promedio de 3.7 y 3.8 µg/kg con rangos entre 1.1-9.1 µg/kg y 1.6 – 4.7 µg/kg respectivamente. Es importante resaltar que debido a documentados efectos adversos del BPA en la reproducción, el desarrollo neuronal, metabólico, inmunológico y cardiovascular en animales de laboratorio [53], la preocupación sobre sus efectos en seres humanos ha dado lugar a regulaciones sobre su producción y uso. Recientemente, La Unión Europea, Canadá, algunos estados

de los Estados Unidos, Perú, Argentina y Colombia han adoptado medidas de restricción de uso de BPA en biberones y materiales que estén bajo contacto directo con alimentos [53-56]; sin embargo, restricciones de cualquier otro tipo no han sido tomadas en cuenta. Aunque el BPA no es considerado como un compuesto orgánico persistente ya que es susceptible de degradación y transformación en condiciones aeróbicas, anaeróbicas o por procesos abióticos (fotodegradación, oxidación) [9], se presume que las constantes descargas en el medio ambiente son las responsables de su frecuente detección.

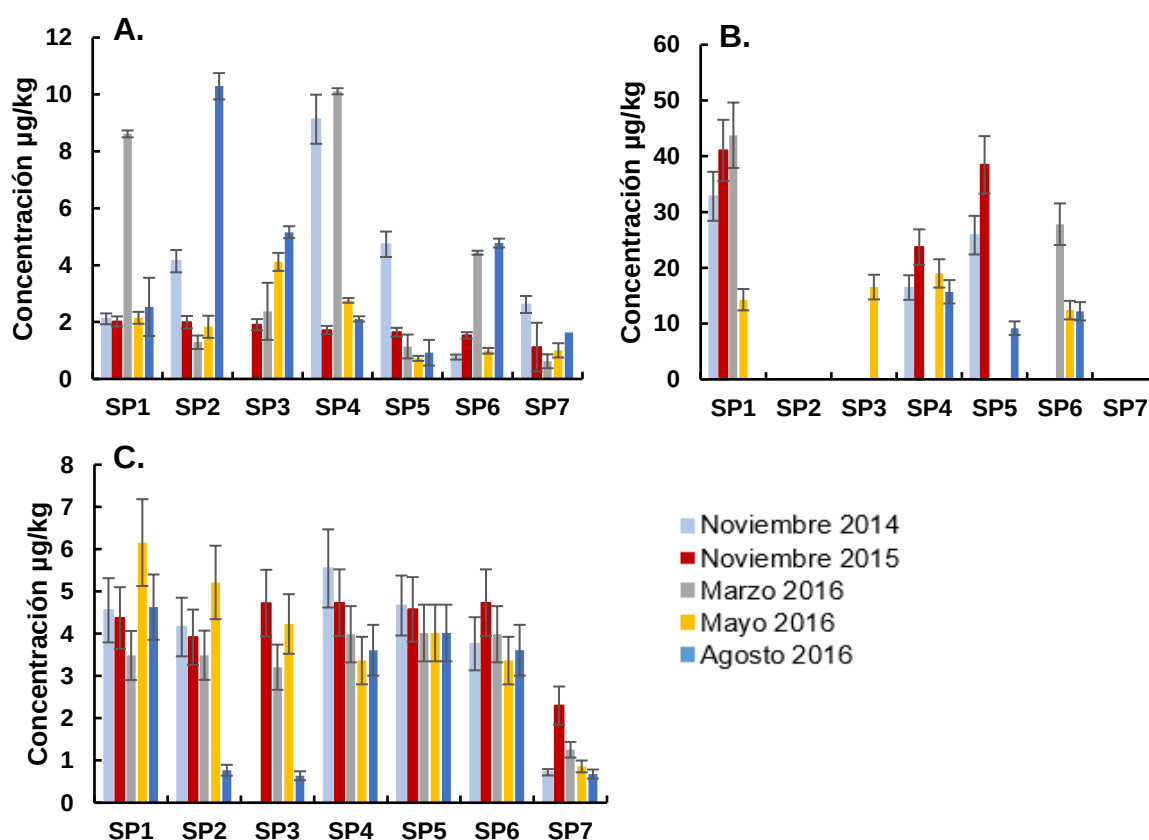


Figura 5. Distribución de concentraciones obtenidas de BPA y CF en sedimentos secos en las diferentes campañas de muestreo. (A) BPA, (B) Ibuprofeno, (C) Acetaminofén.

En la Tabla 5 se enumeran algunos datos reportados de BPA en sedimentos, en su mayoría se reportaron frecuencias de detección superiores al 85%. Las concentraciones registradas en países como China, Alemania, Italia, Estados Unidos, Japón, Corea son variadas, pero en su mayoría superiores a las reportadas en este estudio. Las mayores concentraciones obtenidas en sedimentos fluviales se ubican en Korea, Taiwan, y Alemania con concentraciones máximas de 13370, 10500 y 1630 µg/kg (en peso seco) respectivamente.

Tabla 5. Concentraciones de BPA en sedimentos de diferentes países.

País	Año (toma de muestra)	Zona de muestreo	Concentración (µg/kg)	Referencia
China	2013	Río Liaohe	n.d.–0.45	[57]
	2013	Río Hunhe	0.15–2.1	[57]
	2015-2016	Lago Taihu	1.1-200	[58]
		Lago Luoma	6.2-8.4	[58]
Italia	2005 y 2014	Río Pearl	0.9-217.7	[59]
	2015	Río Po	7-127	[60]
	2006	Río Tiber	0.36-0.51	[61]
India	2014	Thane Creek	16.3-35.79	[62]
Estados Unidos	1998, 2002, 2004, 2009, 2012	Río Detroit, Chesapeake Bay, such as the Niagara, Oswego, Ashtablua, and Buffalo Rivers, Lakes Erie and Ontario, Saginaw River, Michigan, New York	nd–106	[63]
Japón	2012	Bahía de Tokio	1.88–23.0	[63]
Korea	2008	Lago Shihwa, Río Saginaw, bahía Saginaw	nd–13370	[63]
		Ríos Ouse y Uck	< 3.4–9	[64]
Reino Unido	-	Medway River	7.7–56.1	[65]
	2009	Río Elbe y tributarios	10–380	[66]
Alemania	2000	Canales en Brandeburgo y Berlín	10–190	[67]
	1997	Río Elbe	<5-1630	[68]
Taiwán	-	Sedimentos de río	329–10500	[68]

La presencia del BPA en sedimentos se puede explicar por su liberación constante a través de descargas industriales y domésticas que llegan a los cauces de los ríos [9,63,69], adicionalmente, las características fisicoquímicas del compuesto y las condiciones del entorno juegan un papel importante. La solubilidad reportada para el BPA en fase acuosa está entre 120- 300 mg/l a 20 °C, presenta una constante de Henry entre $10^{-10} - 10^{-5}$ atm m³/L, un coeficiente de partición octanol-agua entre 2.2 y 3.4 y un coeficiente de partición carbono orgánico/agua entre 2.5 – 4.5 [9]. Estas características fisicoquímicas indican que éste compuesto es moderadamente soluble en agua, no tiende a volatilizarse significativamente desde el agua o la superficie del suelo y tiene una alta tendencia a la adsorción al suelo y al sedimento [9, 69]. Adicionalmente, se ha demostrado la incorporación de BPA en matrices sólidas mediante enlaces covalentes, por lo tanto, las dinámicas de desorción-liberación de este compuesto en matrices como el suelo y sedimento puede ser un factor clave en sus procesos de transporte, transformación, degradación y destino en el medio ambiente [9]

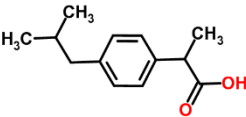
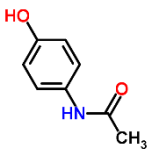
En cuanto al IBP, como se muestra en la Fig. 5B y Tabla 4, este fue encontrado en 5 de los 7 puntos de muestreo con frecuencias de detección del 20% para SP3, 60% para SP5, SP6 y del 80% para SP1 y SP4; las mayores concentraciones se registraron en SP1 en un rango entre nd-32.8 µg/kg, seguido de los puntos SP5 y SP4 con rangos entre nd-38.5 y nd-19.0 µg/kg respectivamente. La Fig. 5C muestra la distribución de concentraciones obtenidas para el ACT, se observa que en todos los puntos y campañas de muestreo se encontró residuos de este CF en concentraciones promedio parecidas (3.2 a 4.6 µg/kg) a excepción del punto SP7 en donde se registró la menor concentración promedio (2.4 µg/kg) y un rango entre 0.63 y 3.8 µg/kg. Al igual que el BPA, las principales contribuciones de estos CF provienen de las aguas residuales, de igual modo, son compuestos que se pueden degradar o transformar por procesos biológicos y factores abióticos [70-76], sin embargo, las descargas continuas justifican su persistencia en el medio ambiente.

Aunque la frecuencia de detección del IBU fue menor que la del ACT, éste último se encontró en menores concentraciones, con diferencias superiores al 200%. Algunas investigaciones muestran concentraciones similares a las obtenidas en este estudio; en la Tabla 6 se muestran datos de concentraciones de IBU y ACT en sedimentos obtenidos de diferentes ríos, resaltando que, las concentraciones de IBU siempre son superiores. Estos resultados se pueden asociar a las características fisicoquímicas de ambos compuestos; en la Tabla 7 se muestra la estructura y algunas propiedades del IBU y ACT. El IBU es una molécula anfifílica con grupos funcionales aromáticos (no polares) y un grupo ácido carboxílico (polar/aniónico), lo que le permitiría a este compuesto un mayor número de interacciones con superficies de sorción naturales como el sedimento, y principalmente con las partículas de arcilla por medio de interacciones entre el -COOH y los grupos silanoles [71]. Un valor de pKa de 4.6, indica que, a un pH menor al pKa, el IBU puede desprotonarse y, por lo tanto, encontrarse tanto en su forma neutra como en su forma aniónica. En cuanto al ACT, se reporta valores de Log Kow (coeficiente de partición octanol – agua) y Log Koc (coeficiente de carbono orgánico) inferiores al del IBU, y una solubilidad mucho mayor (1.4×10^4 mg/L), por tanto, se esperaría menor tendencia a ser adsorbido en los sedimentos y una mayor presencia en agua; se ha reportado en experimentos de adsorción, pocas interacciones hidrofóbicas y tasas de sorción insignificantes [73]. Barrios-Mera *et al.* (2016), en un estudio de compuestos farmacéuticos en aguas del Río Cauca reportan mayores concentraciones de ACT en agua superficial (rango: 0.013 a 27.00 µg/l) comparado con el IBU (0.010 a 3.50 µg/l) [17,18].

Tabla 6. Concentración de IBP y ACT en sedimentos de diferentes países.

País	Año (toma de muestra)	Zona de muestreo	Concentración (µg/kg)	Referencia
Brasil	2014	Bahía Santos	IBP: 49	[78]
Sudáfrica	2013	Río Msunduzi	IBP: 53-659 ACT: 6.33-15.8	[79]
	-	Ríos Mgeni	IBP: nd-27.2 ACT: nd-10.12	[80]
	-	Río Msunduzi	IBP: nd-20.2 ACT: nd-17.3	[80]
España	2015	Río Guadalete	IBP: 5.83-24.93	[81]
	2009	Pantano Pego–Oliva	IBU: <1.6 ACT: 0.61-15.07	[82]
	2009	Río Ebro	IBP: nd–20.6 ACT: nd–222	[83]
Estados Unidos	-	Río Alafia	ACT: nd- 5.23	[84]
Taiwan	2011-2012	Río Dianbao	ACT: 1-6	[85]

Tabla 7. Estructuras y características fisicoquímicas del IBU y ACT.

Estructura	Compuesto	pKa	Log Kow	Log Koc	Solubilidad en agua (mg/L)
	IBP	4.2	3.6 – 3.97	2.596	21
	ACT	9.4-9.7	0.46	1.790	1.4x10 ⁴

De manera general, las concentraciones totales de BPA y CF en los puntos de monitoreo estuvieron en un rango entre 6.2 y 33.4 µg/kg, obteniéndose las mayores concentraciones en SP1 (La Virginia) y las menores concentraciones totales en SP7 (Suarez), ambos puntos ubicados respectivamente en la salida y la entrada del Valle del Cauca. Lo anterior concuerda con las menores descargas de aguas residuales que llegan al río en la zona de Suarez y las mayores descargas que se presentan en la Virginia debido a los aportes de aguas residuales de los municipios de La Unión, La Victoria, Obando, Cartago y los ríos tributarios como el río La Vieja y el río Risaralda [12]. Para SP4 y SP6, dos de los 5 puntos ubicados sobre el Río Cauca, las concentraciones promedio fueron 16.3 y 25.4 µg/kg respectivamente, obteniéndose de nuevo las mayores concentraciones en el punto ubicado en la zona

más alejada del nacimiento del río. Comparando los dos ríos tributarios evaluados, las concentraciones promedio registradas para SP2 (río La Vieja) y SP5 (río Guachal) fueron 7.2 y 20.5 µg/kg respectivamente, observándose una diferencia marcada de más del 60% e indicando un mayor aporte al río por parte de SP5. Los altos valores encontrados en el río Guachal pueden estar relacionados con los diferentes vertimientos localizados y los efluentes que llegan a esta zona (río Palmira, río Bolo, río Párraga y río Frayle) [12].

Teniendo en cuenta que la principal vía de depósito de BPA y CF en el río es a través de vertimientos directos de aguas residuales/industriales, y que dichos vertimientos aportan buena proporción de la materia orgánica encontrada en las aguas, se comparó los parámetros de DBO y DQO con las concentraciones totales de estos compuestos (Σ BPA + CF, Σ CF). Como se observa en la Tabla 8, según datos obtenidos de la CVC, de manera general en los 5 muestreos los mayores valores de DBO y DQO se registran en SP1, SP3, SP4 y SP5, cuyos puntos de monitoreo (a excepción de SP3, Guayabal) concuerdan con las mayores concentraciones totales de BPA y CF.

Tabla 8. Datos de DBO y DQO en aguas del Río Cauca entre 2014 – 2016.

	Noviembre 2014		Noviembre 2015		Marzo 2016		Mayo 2016		Agosto 2016	
	DBO	DQO	DBO	DQO	DBO	DQO	DBO	DQO	DBO	DQO
SP1	4.5	56.6	3.5	187.0	2.8	22.8	3.3	25.5	3.0	9.1
SP2	3.3	9.7	-	-	-	-	2.7	32.4	4.3	50.0
SP3	3.7	18.2	5.8	171.0	4.1	54.9	2.6	53.9	4.2	23.1
SP4	6.6	116.5	16.3	131.0	4.2	20.4	2.7	62.8	5.2	12.3
SP5	13.8	274.0	13.2	151.0	-	-	3.4	90.2	-	-
SP6	2.5	13.0	2.4	11.1	2.4	13.8	2.0	46.1	1.6	5.2
SP7	3.9	33.9	3.4	67.5	2.4	13.1	1.7	30.3	3.1	10.8

*Datos obtenidos de archivos de la CVC

En la Fig. 6 se relacionan las concentraciones obtenidas en la campaña de muestreo del mes de noviembre de 2015 con resultados obtenidos en muestras de agua tomadas en los mismos puntos de muestreo (sin incluir SP3) bajo un trabajo en conjunto con el instituto CINARA de la Universidad del Valle. Al igual que ocurrió en los sedimentos, en las muestras de agua colectadas no se detectó EE2 (LD: 0.2 ng/L), por su parte para los demás compuestos se observó una notable diferencia en los órdenes de magnitud de las concentraciones en ambas matrices, siendo mayores los resultados en sedimentos. Las relaciones entre las concentraciones en sedimentos y agua arrojaron factores de acumulación estimados (Concentración sedimento/Concentración agua) entre 13 a 178, 45 a 2930 y de 55 a 395 para el BPA, IBP y ACT respectivamente.

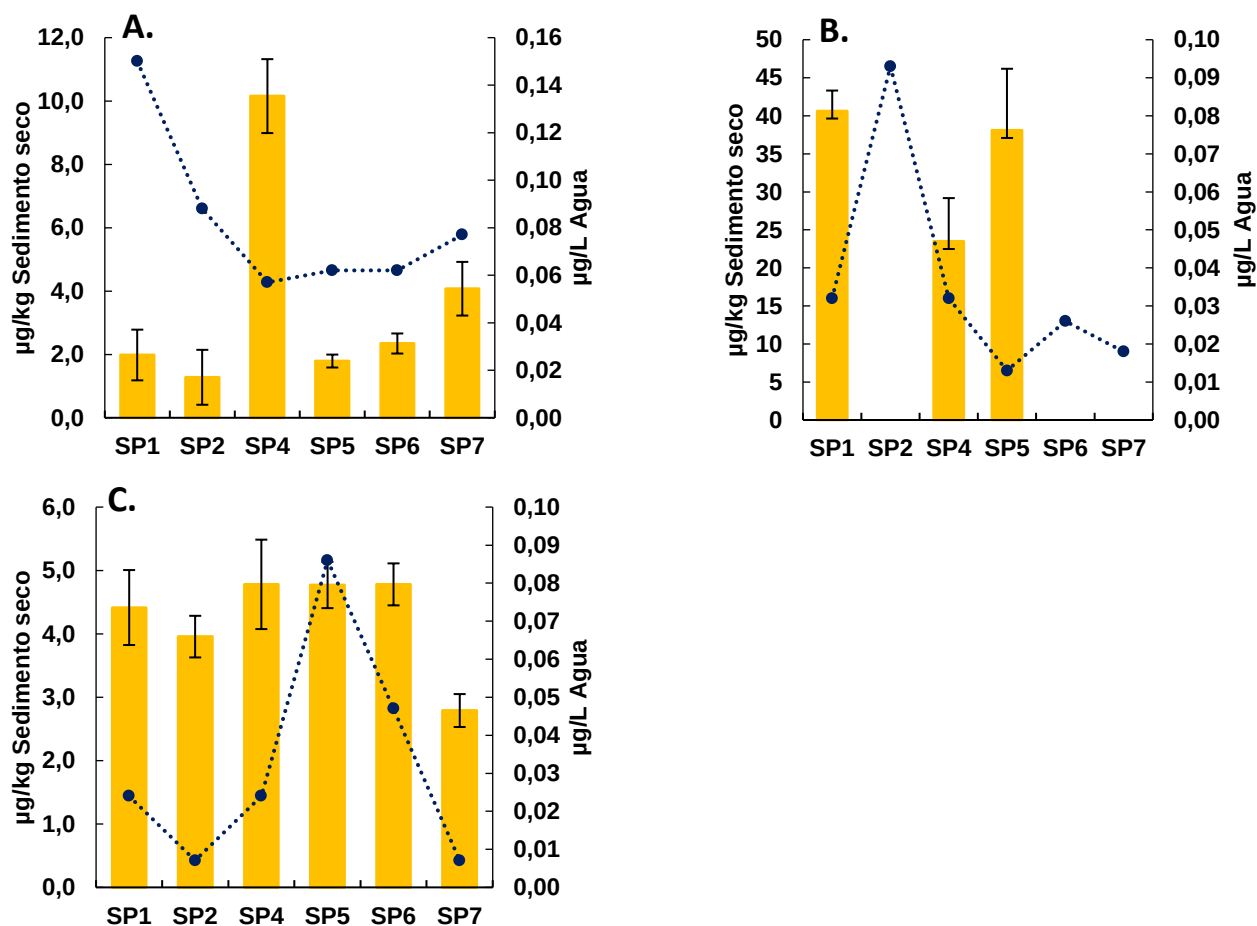


Figura 6. Concentración de (A) BPA, (B) IBU y (C) ACT en sedimentos y agua obtenidos en los diferentes puntos de monitoreo en el Río Cauca y tributarios (noviembre 2015).

3.2 Consideraciones ambientales: evaluación del riesgo ecológico

En la Tabla 9 se muestran las concentraciones de efecto umbral (TEC) y las concentraciones de efecto probable (PEC) reportadas en la SQG; así mismo, en la Tabla 10 se encuentran las concentraciones PNEC_s estimadas para los compuestos orgánicos que no registran umbrales de toxicidad definidos en sedimentos. Los datos de toxicidad en agua para daphnias, algas y peces, así como los valores de PNEC_a utilizados en cada caso para la estimación de los PNEC_s se recopilan en la Tabla S4.

Tabla 9. Concentraciones de efecto umbral (TEC) y concentraciones de efecto probable (PEC) reportadas en la guía de consenso de calidad de sedimentos de agua dulce^a.

Compuesto	Umbral toxicológico	Concentración de umbral (µg/kg)	Compuesto	Umbral toxicológico	Concentración de umbral (µg/kg)
γ-HCH	TEC	2.37	Pb	TEC	35.8
	PEC	4.99		PEC	128
4,4'-DDE	TEC	3.16	Cd	TEC	0.99
	PEC	31.3		PEC	4.98
4,4'-DDD	TEC	4.88	Cr	TEC	43.4
	PEC	28.0		PEC	111
DDT	TEC	4.16	Hg	TEC	0.18
	PEC	62.9		PEC	1.06
Endrín	TEC	2.22	BPA	-	9.9 ^b
	PEC	207			
ΣDDTs	TEC	5.28			
	PEC	572			

^a MacDonald *et al* (2000).

^b Canadian Environmental Protection Act. 1999. Federal Environmental Quality Guidelines

Tabla 10. Concentraciones de efecto no probable en sedimentos (PNECs) estimados a partir de concentraciones de efecto no probable en agua (PNECa).

Compuesto	Koc ^a	PNECa (ug/l)	foc ^b	PNECs (µg/kg)
IBU	422.2	0.018 ^c	0.0071	0.05
ACT	45.1	2.80	0.0071	0.90
α-HCH	1096.5	0.37	0.0071	2.88
β-HCH	2807.0	1.57	0.0071	31.1
Heptacloro	41260.0	0.007	0.0071	2.05
Metalaxil M	38.6	12.0	0.0071	3.28
Metoxicloro	7028.0	0.0008	0.0071	0.04
Clorpirifos	7283.0	0.014	0.0071	0.72
λ-Cihalotrina	283707.0	0.025	0.0071	50.3
Endosulfán I	11500	0.000001	0.0071	0.000082

^aBases de datos ChemSpider (www.chemspider.com), PPDB: Pesticide Properties DataBase (sitem.herts.ac.uk), EPISuite (Software US-EPA. www.epa.gov)

^b g Materia orgánica (MO)/l .724 = g C orgánico (%MO promedio en los sedimentos: 1.2%)

^cHuang *et al.* (2018)

En la Figura 7 se muestran las gráficas que relacionan los valores de HQ calculados para los plaguicidas, teniendo en cuenta las concentraciones máximas y mínimas encontradas en cada punto de monitoreo, y los valores de efecto umbral registrados en la SQG (PEC y TEC) o estimados por EqPT. En cuanto al valor mínimo de concentración (MEC) empleado para algunos plaguicidas que no

fueron detectados (nd), se asumió como concentración indicativa el valor del límite de detección dividido raíz de 2 ($LD/\sqrt{2}$) [86].

Para los plaguicidas cuyos PNEC_s se estimaron por EqPT, todos los compuestos a excepción del β -HCH y λ -Cihalotrina, presentaron valores de HQ superiores a la unidad, lo que representaría un riesgo para organismos que habitan o interactúan con los sedimentos. El Endosulfán I fue el que mayor valor de HQ registró, superando más de 20.000 veces la unidad; en segundo lugar, el Metoxicloro, con cocientes entre 79.5 – 522.5; para el α -HCH, Heptacloro y Clorpirifos, los rangos de HQ obtenidos estuvieron entre 0.3-3.2, 1.24-8.8 y 0.3-2.2, respectivamente. Para el caso del Metalaxil M que sólo se registró en SP1 (La Virginia), los valores de HQ estuvieron entre 1.1 – 10.5. Es importante resaltar que en la estimación por EqPT son diversas las incertidumbres puesto que parte de un modelo en donde la concentración de umbral de toxicidad en sedimentos se desarrolla a partir un umbral de toxicidad en agua, asumiendo que se establece un equilibrio entre la concentración en el poro de agua y el sedimento [87]. Por otro lado, de los compuestos con valores de TEC y PEC reportados en la SQG [30], el Lindano en todos los puntos de muestreo superó los HQ-PEC y por consiguiente los valores de HQ-TEC. Para los demás compuestos, los valores de HQ-TEC superaron la unidad, siendo el Endrín el compuesto con el mayor valor registrado ($1.91 > HQ-TEC < 14.59$), seguido de $\Sigma DDTs$ ($1.07 > HQ-TEC < 9.7$). Para el p.p'-DDT, en SP1 (La Virginia), SP2 (R. La Vieja) y SP6 (Juanchito), los valores de HQ-TEC estuvieron entre 3.0 – 5.8 y entre sus metabolitos, para el 4.4'-DDE los HQ-TEC máximos como mínimos (excepto en SP2) superaron la unidad obteniéndose cocientes entre 1.92 – 5.95.

Según los anteriores resultados obtenidos para plaguicidas, las concentraciones a las que se encuentran estos compuestos en los sedimentos representan un riesgo para la subsistencia de organismos bentónicos y organismos acuáticos. De los compuestos que representan un riesgo, se ha evidenciado que algunos actúan crónicamente como disruptores endocrinos ejerciendo efectos estrogénicos y/o efectos androgénicos en peces, presentan propiedades de alteración tiroidea, afectan las funciones metabólicas, como la termorregulación, el consumo de agua, de alimentos y el comportamiento en vertebrados. Se presenta también en los organismos pérdidas de peso, deterioro del desarrollo, reducción de la reproducción y el éxito de la eclosión, inducción de embriotoxicidad y teratogenicidad en peces, anfibios e invertebrados [88].

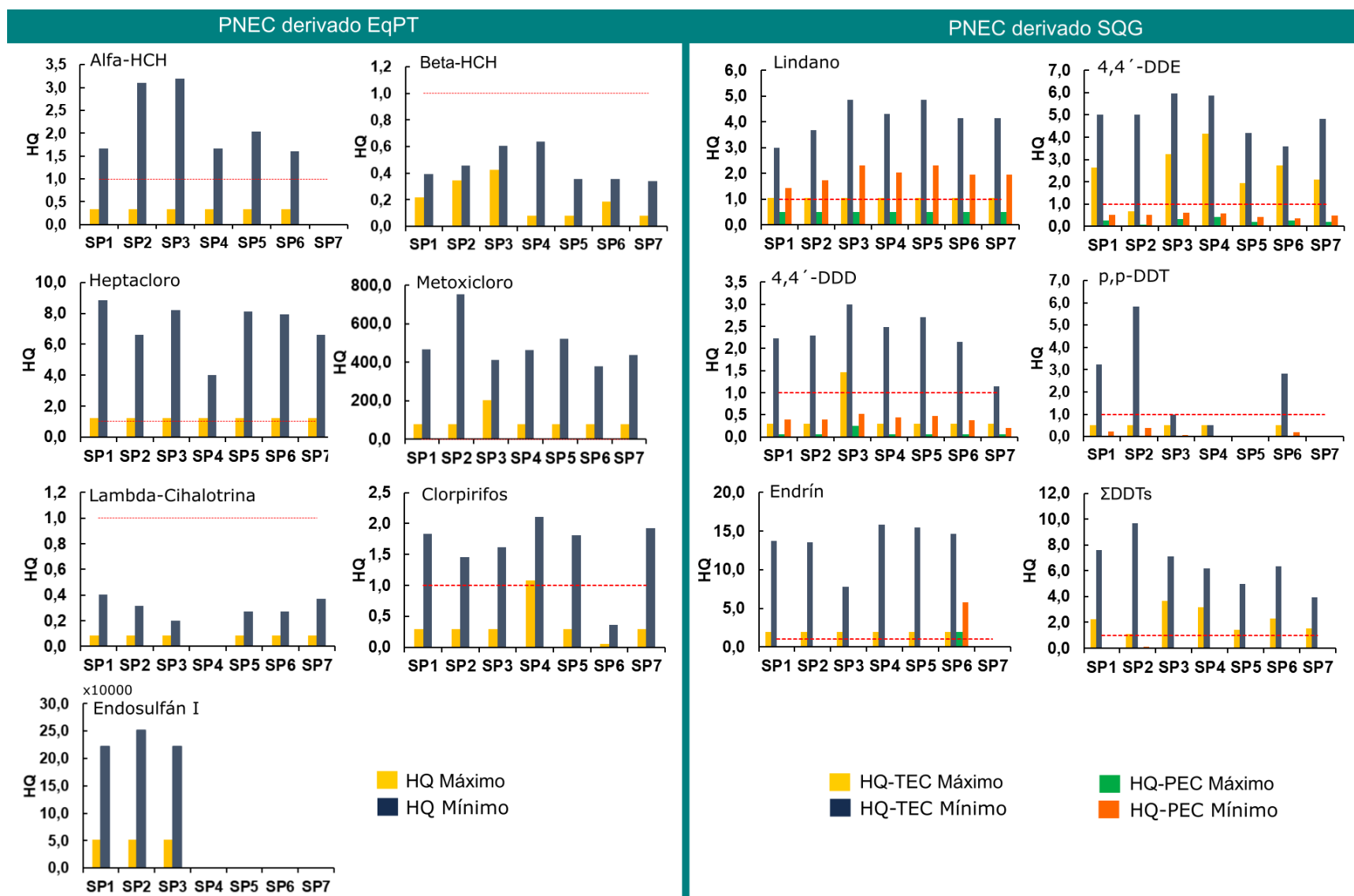


Figura 7. Cocientes de peligro (HQ) máximos y mínimos calculados para los plaguicidas determinados en los diferentes puntos de monitoreo.

En la Fig. 8 se muestran los cocientes HQ-TEC y HQ-PEC calculados para los cuatro metales pesados analizados, se observa que el Cr y el Hg superaron los umbrales de toxicidad reportados. El Cr por su parte presentó valores de HQ-PEC máximos entre 0.6 – 1.6, indicado que puede existir efectos adversos en los organismos; sin embargo son pocos los estudios realizados a nivel de laboratorio o en campo, sobre efectos biológicos de este metal, parte de la dificultad se debe a que el Cr se puede encontrar en dos estados de oxidación Cr III (poco soluble) y Cr VI (muy soluble y móvil), cada uno con propiedades geoquímicas y efectos toxicológicos diferentes [90]. El Cr III por ejemplo, es un elemento esencial para el metabolismo animal y vegetal, por tanto no es tóxico en condiciones naturales, mientras que los efectos tóxicos generalmente se atribuyen al Cr VI [89].

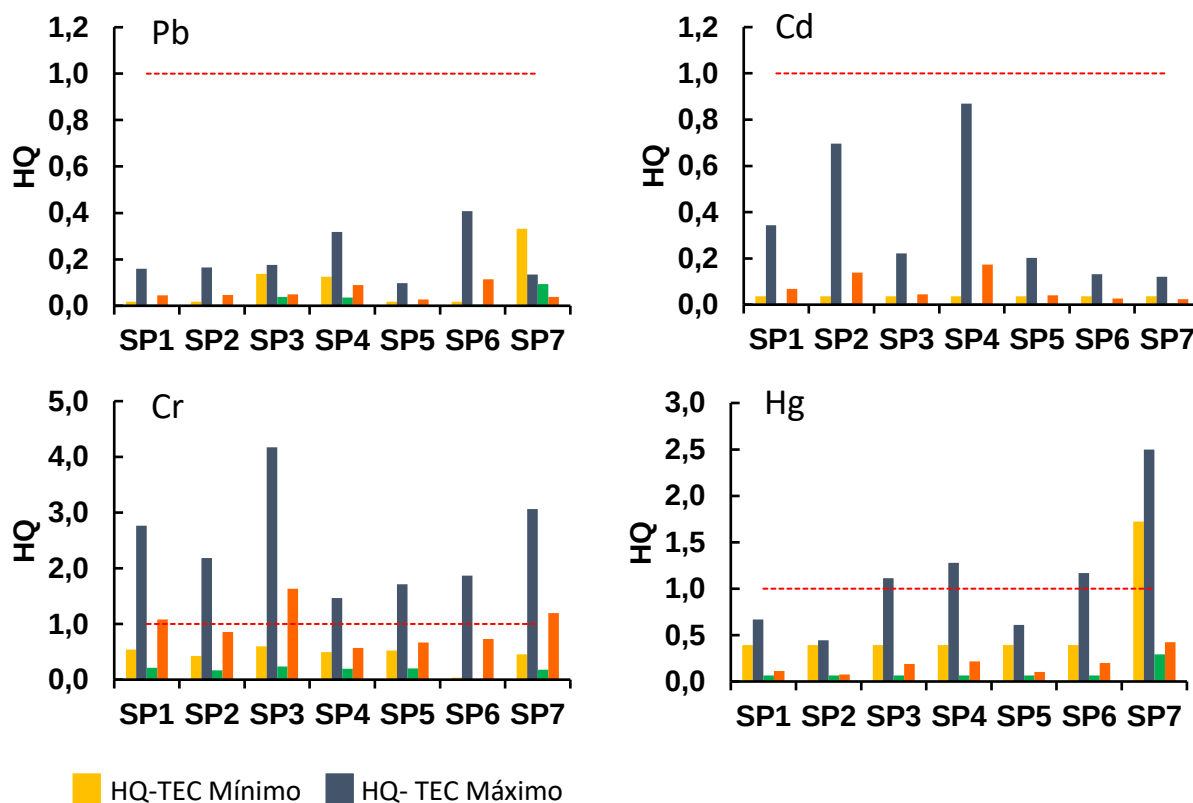


Figura 8. Cocientes de peligro (HQ) máximos y mínimos calculados para los metales pesados determinados en los diferentes puntos de monitoreo.

En el caso del Hg, los HQ-TEC superaron la unidad en SP3 (Guayabal), SP4 (Mediacanoa), SP6 (Juanchito) y SP7(Suarez), en este último se presentó los mayores cocientes, siendo 1.7 el valor mínimo y 2.5 el valor máximo. Se ha reportado que concentraciones bajas de Hg pueden dañar el sistema nervioso, el sistema motor, el sistema cardiovascular y el sistema renal; sin embargo, al igual que en el Cr, el Hg se presenta como especies inorgánicas (Hg^0 , Hg^{+1} o Hg^{+2}) y orgánicas (metilmercurio) que exhiben toxicidades bastante diferentes, siendo los compuestos orgánicos, especialmente el metilmercurio los más tóxicos [90]. Por lo anterior, es muy difícil representar con precisión la toxicidad potencial o la disponibilidad biológica utilizando la concentración total de Hg, pero, los datos aquí obtenidos son un indicio de la peligrosidad de su presencia y, teniendo en cuenta que es posible que la mayor parte del mercurio ambiental al que están expuestos los organismos acuáticos/bentónicos sea inorgánico, hay una fuerte indicación de que la acción bacteriana conduce a la metilación en sistemas acuáticos, sin descartar los posibles efectos adversos que las especies inorgánicas puedan producir [90,91].

Para finalizar, en la Fig. 9 se muestran los valores de HQ determinados para IBU, ACT y BPA; entre estos tres compuestos, el IBU registró los mayores cocientes HQ, en SP1 (La Virginia) y SP4 (Mediacanoa) registró los mayores valores (656 y 206 respectivamente). Para el ACT el HQ máximo fue de 6.9; por su parte, el BPA los valores del cociente HQ para las concentraciones máximas estuvieron entre 0.2 – 1.04, siendo SP1 (La Virginia), SP2(R. La Vieja) y SP4 (Mediacanoa) los puntos de muestreo que presentarían un mayor riesgo para los organismos acuáticos sedimentados. Se ha reportado en organismos acuáticos que estos tres compuestos pueden alterar el sistema hormonal y sexual de los peces, afectar su reproducción, lo que significa que pueden actuar como disruptores endocrinos [9, 92,93]. El ACT también han sido asociados al desarrollo de malformaciones espinales, en los túbulos renales, en el hígado en peces; por su pártete el IBU se asocia con modificaciones en los perfiles hematológicos, bioquímicos y enzimáticos [92].

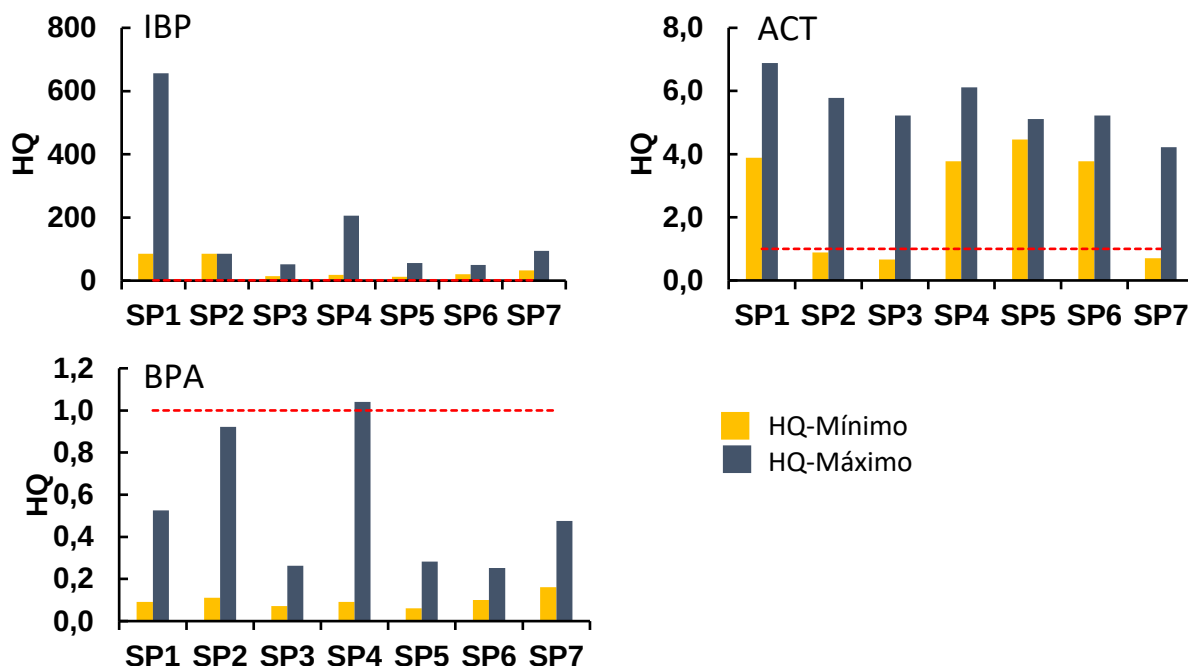


Figura 9. Cocientes de peligro (HQ) máximos y mínimos calculados para el BPA y CF determinados en los diferentes puntos de monitoreo.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio documentan la presencia y distribución de plaguicidas, metales pesados, compuestos farmacéuticos y de BPA en sedimentos obtenidos en el río Cauca y dos de sus ríos tributarios, en puntos seleccionados entre Suarez (Departamento del Cauca) y La Virginia (Departamento de Risaralda). Entre los plaguicidas analizados, las mayores concentraciones y frecuencias de detección se presentaron para OCPs entre ellos Metoxicloro, α -HCH, Lindano, Heptacloro, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD en concentraciones promedio en un rango entre 5.9 – 26.3 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento; adicionalmente, el Clorpirifos, un OPPs utilizado actualmente en diferentes cultivos en la región, se detectó en la mayoría de los puntos de muestreo en concentraciones promedio entre 9.0-12.1 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento. Las mayores concentraciones totales de plaguicidas se registraron en los puntos ubicados en la parte norte de la zona evaluada, que corresponden a La Virginia y al río La Vieja con ΣPt de 177.6 y 167.3 $\mu\text{g/kg}$ de sedimento respectivamente, las menores concentraciones se obtuvieron en Suarez y el Río Guachal. De los metales pesados analizados, las mayores concentraciones se obtuvieron para Cr, seguido de Pb, Cd y Hg en su orden, entre los puntos de monitoreo SP3, SP4 y SP7 que corresponden a Guayabal, Mediacanoa y Suarez (73.4, 63.5 y 49.6

mg/kg de sedimento, respectivamente). Adicionalmente, BPA, ACT e IBU fueron detectados en los sedimentos, las mayores concentraciones se registraron para el IBU con una concentración máxima determinada de 32.9 µg/kg y las mayores concentraciones totales de estos compuestos se registraron en La Virginia, Mediacanoa y el río Guachal. La estimación del riesgo ecológico para organismos bentónicos reveló un riesgo potencial asociado con la presencia principalmente de Lindano, Endosulfán I, Clorpirifos, Metoxicloro, Heptacloro, α -HCH, IBU, ACT, Hg y Cr; sin embargo, la falta de normativas y de estudios sobre los valores de toxicidad para algunos compuestos dan lugar a incertidumbres en la estimación del riesgo.

5. REFERENCIAS

- [1] Doong R. *et al. Mar Pollut Bull.*, 2008, 57 (6-12): 846-857.
- [2] Lapworth D. *et al. Environ Pollut.*, 2012, 163: 287-303.
- [3] Bhuyan S. *et al. Environ Nanotechnol Monit Manage.*, 2017, 8: 273-279.
- [4] Zhang X., Luo Y. y Goh K. *Environ Pollut.*, 2018, 234: 48-58.
- [5] Buah-Kwofie A., Humphries MS y Pillay L. *Sci Total Environ.*, 2018, 15 (621) :273-281.
- [6] Rajeshkumar S. *et al. Chemosphere*, 2018, 191:626-638.
- [7] Ramachandra T. *et al. J Environ Manage.*, 2018, 15 (206):1204-1210.
- [8] Qu C. *et al. J Geochem Explor.*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.12.010>.
- [9] Im J. y Löffler F. *Environ Sci Technol.*, 2016, 50(16):8403-16
- [10] Blum K. *et al. Sci Total Environ.* 2018, 612:1532-1542.
- [11] Zhao H. *et al. Mar Pollut Bull.* 2017 Dec 15;125(1-2):208-215.
- [12] Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca – CVC. El Río Cuaca en su valle alto: un aporte al conocimiento de uno de los ríos más importantes de Colombia. Sandoval M y Ramirez C. Santiago de Cali: CVC, 2007, 400 p. https://www.cvc.gov.co/images/CVC/Tematicas/Recurso_Hidrico/El-rio-Cauca-en-su-valle-alto/0-presentacion.pdf
- [13] Benitez-Campo N. *et al. Rev Ciencias Univalle*, 2012, 16:131-143.
- [14] Vivas A. *et al. Rev Colom Quim.*, 2014, 43 (2): 18-24.
- [15] Bueno Zabala K., Pérez-Vidal A. y Torres-Lozada P. *Rev. ing. univ. Medellín*, 2013, 13(24): 59-75.
- [16] Sarria, R., 2015. Desarrollo de una herramienta para la gestión de la calidad del agua del Río Cauca en su paso por el Departamento del Valle basado en sistemas inteligentes, Departamento de química. Universidad del Valle: Cali, Colombia.
- [17] Barrios-Mera C. *et al. Memorias congreso AGUA 2016, CINARA (Universidad del Valle)*. Estudio exploratorio de analgésicos y anti-inflamatorios en el río cauca tramo: puente del hormiguero-puente del paso del comercio.
- [18] Rodríguez-Barajas N. *et al. Memorias congreso AGUA 2016, CINARA (Universidad del Valle)*. Estudio de la presencia de disruptores endocrinos en el agua residual y río cauca en su paso por la ciudad de Cali.
- [19] Whang L. *et al. Ecotoxicol Environ Saf.*, 2013, 93: 112-120.
- [20] Barakat A. *et al. Chemosphere*, 2013, 93(3):545-554.
- [21] Issa B. *et al. Curr World Environ.*, 2011, 6(1): 29-38.
- [22] Anastassiades M. y Lehotay S. J. *J. AOAC Int.*, 2013, 86: 412-431.
- [23] AOAC 2007. AOAC Official Method 2007.01. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. [http://www.weber. hu/PDFs/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf](http://www.weber.hu/PDFs/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf) [1 Mayo 2017].
- [24] Lehotay S. *et al. J. Chromatogr. A* 1217(16): 2548-2560.
- [25] Martínez-Lara J. y Páez I. *Rev Int Contam Ambient.*, 2017, 33(4):559-573.
- [26] Páez I y Martínez J. *Temas agrarios*, 2015, 20(2): 30-42.
- [27] Ahumada D. y Guerrero J. *Vitae*, 2010, 17(1): 51-58.

- [28] SANTE (2017). Guidance of Health and Food Safety, SANTE/11945/2015. Analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Guía. Unión Europea, 42 pp
- [29] Página web, Ecological Risk Assessment (EPA). <https://www.epa.gov/risk/ecological-risk-assessment>
- [30] MacDonald D, Ingersoll G, Berger T. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000; 39: 20-31.
- [31] U.S. EPA. Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Procedures for the Determination of the Freely Dissolved Interstitial Water Concentrations of Nonionic Organics. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-02/012, 2012. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryID=237621
- [32] Domagalski J. y Kathryn M. *Estuaries*, 1993, 16 (3): 416-426.
- [33] Hernando M *et al. Talanta*, 2006; 69(2): 334-342.
- [34] Instituto Colombiano Agropecuario. <https://www.ica.gov.co/getdoc/d3612ebf-a5a6-4702-8d4b-8427c1cdaeb1/REGISTROS-NACIONALES-PQUA-15-04-09.aspx>
- [35] Página web, ICA. <https://www.ica.gov.co/getdoc/b2e5ff99-bd80-45e8-aa7a-e55f0b5b42dc/PLAGUICIDAS-PROHIBIDOS.aspx>
- [36] Wenyou H *et al. Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2010; 59(1): 71-79.
- [37] Wang L *et al. Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2013; 93: 112-120.
- [38] Limin H *et al. Chemosphere*, 2009; 77(5): 663-672.
- [39] Página web, Mineral Resources of Colombia (other than Petroleum). <https://pubs.er.usgs.gov/publication/b964B>
- [40] Página web, The Mineralogy of Chromium. <https://www.mindat.org/element/Chromium>
- [41] Página web, Mineral Species containing Chromium (Cr). <http://webmineral.com/chem/Chem-Cr.shtml#.WnmeTqjbiIU>
- [42] Página web, Cr – Chromium. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Cr.pdf>
- [43] Wuana R. y Okieimen F. *ISRN Ecology*, 2011, 2011: 20 p.
- [44] Página web, Ministerio de Salud y Protección Social. <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/INEC/IGUB/Diagnostico%20de%20salud%20Ambienta%20compilado.pdf>
- [45] Hudson-Edwards K. *Mineral Mag.*, 2003, 67(2): 205–217
- [46] Página web, Pb – Lead. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Pb.pdf>
- [47] Página web, Corporación Autónoma Regional del Cauca. <http://crc.gov.co/files/ConocimientoAmbienta/mineria/MINERIA%20SUAREZ/DIAGNOSTICO%20%20MINERO.pdf>
- [48] Järup L. *Br. Med. Bull.*, 2003; 68(1): 167-182.
- [49] Página web, <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Cd.pdf> Libro virtual
- [50] Página web, <http://www.bdigital.unal.edu.co/20792/1/16993-53662-1-PB.pdf>
- [51] Página web http://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/mercurio/Inventario_Cuantificacion_Mercurio.pdf
- [52] Página web http://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/mercurio/Sinopsis_Nacional_de_la_ASGM.pdf
- SINOPSIS NACIONAL DE LA MINERÍA AURÍFERA ARTESANAL Y DE PEQUEÑA ESCALA
- [53] Chen D *et al. Environ. Sci. Technol.*, 2016; 50(11): 5438-5453.
- [54] Página web, Invima. <https://www.invima.gov.co/images/pdf/normatividad/alimentos/resoluciones/resoluciones/2012/4143.PDF>
- [55] Página web, http://www.anmat.gov.ar/boletin_anmat/abril_2012/Dispo_2269-12.pdf
- [56] Página web http://www.digemid.minsa.gob.pe/UpLoad/UpLoaded/PDF/Comunicados/2017/Of_5055-2017.pdf
- [57] Hangbiao J, Lingyan Z. *Water Res.*, 2016; 103: 343-351.
- [58] Zhengyu Y *et al. Chemosphere*, 2017; 184: 318-328.
- [59] Xianzhi P *et al. J. Hazard. Mater.*, 2017; 323: 139-146.

- [60] Vigano L, Mascolo G, Roscioli C. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 2015; 22(18): 14050-14066.
- [61] Patrolecco L *et al.* *Water Air Soil Pollut*, 2006; 172: 151-166.
- [62] Tiwari M, Sahu S, Pandit G. *Environ Sci Pollut Res*, 2016; 23(18): 18789-18799.
- [63] Chunyang L *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 2012; 46(21): 11558-11565.
- [64] Liu R, Zhou J. *J. Chromatogr. A*, 2004; 1038: 19-26.
- [65] Hibberd A *et al.* *Talanta*, 2009; 77(4): 1315-1321.
- [66] Stachel B *et al.* *Environ Pollut*, 2003; 124(3): 497-507.
- [67] Farhana M, Wan L. *JOBIMB*, 2015; 3(2): 30-38.
- [68] Huang Y *et al.* *Environ. Int.*, 2012; 42: 91-99.
- [69] Careghini A *et al.* *Environ Sci Pollut Res*, 2015; 22(8): 5711-5741.
- [70] Rubasinghege G *et al.* *Water Res.*, 2018; 131: 22-32.
- [71] Vulava V *et al.* *Sci. Total Environ.*, 2016; 565: 1063-1070.
- [72] Oh S, Sik W, Hong K. *Environ Sci Pollut Res*, 2016; 23(22): 22882-22889.
- [73] Yu-Chen A *et al.* *J. Hazard. Mater*, 2010; 183: 242-250.
- [74] De Laurentiis E *et al.* *Water Res.*, 2014; 53: 235-248.
- [75] Li J, Ye Q, Gan J. *Water Res.*, 2014; 49: 44-52.
- [76] Liang C *et al.* *Water Res.*, 2016; 98: 215-224.
- [78] Pusceddu F *et al.* *Environ Pollut*, 2018; 232: 274-283.
- [79] Matongo S *et al.* *Chemosphere*, 2015; 134: 133-140.
- [80] Gumbi B *et al.* *Environ Sci Pollut Res*, 2017; 24(24): 20015-20028.
- [81] Biel M, Corada C, Lara P. *Chemosphere*, 2017; 185: 1001-1010.
- [82] Vázquez P *et al.* *Sci. Total Environ.*, 2012; 440: 24-32.
- [83] Ferreira B *et al.* *Chemosphere*, 2011; 85(8): 1331-1339.
- [84] Yang Y, Toor G, Williams C. *J Soils Sediments*, 2015; 15(4): 993-1004.
- [85] Yang C, Wang C, Chiu Y. *J Soils Sediments*, 2015; 15(1): 198-210.
- [87] Carriger J *et al.* *Soil Sediment Contam*, 2006; 15(1): 21-45.
- [88] Kohler H, Triebkorn R. *Science*, 2013; 341(6147): 759-765.
- [89] Leslie H *et al.* *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1999; 37(2): 182-189.
- [90] Du M *et al.* *J Environ Sci*, 2015; 28: 74-80.
- [91] Página web, Mercury. http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_3.htm
- [92] Bouissou C *et al.* *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2014; 69(3): 296-303.
- [93] Peng X *et al.* *J. Chromatogr. A*, 2006; 1116: 51-56.

Capítulo 2

Evaluación e implementación de muestreadores pasivos de poli (etilen-co-vinil acetato) como alternativa de muestreo pasivo de plaguicidas en aguas del Río Cauca (Colombia)

Resumen

El muestreo pasivo en sistemas acuáticos es una metodología alternativa, económica, sensible y de fácil implementación para el monitoreo de compuestos orgánicos, en donde es frecuente el uso de polímeros y resinas como adsorbentes de los analitos. El objetivo de esta investigación fue evaluar el uso del poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA) soportado sobre filtros de fibra de vidrio (GF) y láminas de aluminio (Al) como muestreadores pasivos de plaguicidas en agua y a su vez, utilizar dicha metodología como técnica de muestreo en aguas del Río Cauca y ríos tributarios. Los muestreadores se prepararon por recubrimiento directo del EVA disuelto en diclorometano sobre las superficies de GF y Al. Se realizó una caracterización superficial de los materiales preparados y se determinó la capacidad de adsorción de trece plaguicidas: 3 organofosforados (OPPs), 1 piretroide y 9 organoclorados (OCPs) a través de experimentos de captación a nivel de laboratorio. Adicionalmente se calcularon las tasas de muestreo (R_s) y los coeficientes de partición EVA-Agua (K_{EVA-W}) para cada uno de los plaguicidas. La cuantificación analítica se llevó a cabo por cromatografía de gases (GC) con acople a espectrometría de masas con trampa de iones cuadrupolar en modo tándem en el tiempo (QIT-MS²). La capacidad de uso para muestreo en condiciones de campo se evaluó mediante la ubicación de los dispositivos preparados con EVA soportados sobre Al (Al-EVA) en 7 puntos de monitoreo, 5 de ellos ubicados directamente sobre la corriente principal del Río Cauca entre Suarez (Departamento del Cauca) y La Virginia (Departamento de Risaralda) y 2 sobre ríos tributarios (río Guachal y río La Vieja). Se evidenció que los muestreadores preparados presentan una mayor capacidad adsorbente frente a plaguicidas de mayor carácter hidrofóbico. En los experimentos de captación a nivel de laboratorio, para los plaguicidas más polares (K_{OW} entre 3.5 – 5.0) el tiempo de equilibrio se alcanzó entre 4-10 días, por su parte los plaguicidas más apolares (K_{OW} entre 5.6 – 7.0) se equilibraron entre 11 – 15 días de exposición. Las mayores R_s y Log K_{EVA-W} se obtuvieron para el 4,4'-DDD, Heptacloro, 4,4'-DDE, p,p'-DDT y λ -Cihalotrina en un rango entre 27.5 – 58.8 mL/día y 4.2-4.4, respectivamente. En el estudio de campo realizado, se determinó la presencia de los 16 plaguicidas, 10 OCPs, 4 OPPs, 1 piretroide y 1 Triazol en concentraciones entre 0.3- 1.6 ng/L; las mayores concentraciones se registraron para el Dimetoato, Hexaconazol y los isómeros de HCH (α , β y γ) y las menores para 4,4'-DDE, 4,4'-DDD y Heptacloro.

1. Introducción

Los plaguicidas son compuestos contaminantes que han sido detectados en fuentes naturales de agua dulce en concentraciones en el orden de los nanogramos y miligramos por litro [1-4]. La recurrente detección de estos compuestos en cuerpos de agua se explica principalmente por su deposición desde vertimientos directos o por procesos de lixiviación y arrastre desde los suelos de uso agrícola [3,5]. Aunque aún, actualmente los plaguicidas son componentes importantes para mantener las producciones agrícolas, es innegable los perjuicios ambientales que pueden producir su recurrente uso.

Plaguicidas organoclorados (OCPs) como el Aldrín, Toxafeno, p,p'-DDT, Clordano, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Mirex y Hexaclorobenceno, a través del Convenio de Estocolmo, han sido catalogados como compuestos orgánicos persistentes (COPs) cuya producción, importación y uso están prohibidos en más de 50 países en todo el mundo. Estos compuestos amenazan la supervivencia a largo plazo de los ecosistemas y la salud humana, debido a sus características particulares, entre las que se destacan su alta toxicidad, estabilidad, elevado factor de bioacumulación, capacidad de transporte y elevada persistencia [6-8]. No sólo los plaguicidas organoclorados representan un peligro en el medio ambiente, otras familias de plaguicidas, como por ejemplo los organofosforados (OPPs) que a diferencia de los OCPs se degradan rápidamente por hidrólisis y presentan una toxicidad aguda que puede llegar a afectar el sistema nervioso [9]. Lo anterior, hace necesario que se desarrollen programas de monitoreo ambiental que permitan diagnosticar el estado del medio ambiente respecto al vertimiento y presencia de plaguicidas.

Debido a la importancia del agua como recurso de vida de los ecosistemas, la evaluación cualitativa y cuantitativa de su contaminación es una preocupación prioritaria a nivel mundial [1,3,4]; sin embargo, el monitoreo continuo de fuentes naturales sigue siendo hoy en día un reto, debido a los costos que conlleva el despliegue en campo y los análisis químicos e instrumentales correspondientes. Actualmente existen dos estrategias generales de seguimiento de compuestos orgánicos en agua dulce y ecosistemas marinos: el muestreo puntual y muestreo pasivo [10]. El primero consiste en la recolección de elevados volúmenes de agua en un tiempo específico, mientras que el segundo, se basa en el flujo libre por difusión de los contaminantes desde el medio evaluado hacia una fase receptora, que se encuentra en un dispositivo situado en el lugar de muestreo durante un tiempo prolongado [10,11].

Recientemente, el muestreo pasivo se ha convertido en una opción atractiva para muchos investigadores ya que proporciona mediciones integradas en el tiempo, económicas, técnicamente sencillas y reduce los límites de detección [1,10,11]. Las fases receptoras que se utilizan en este tipo de dispositivos de muestreo consisten en materiales poliméricos adsorbentes o líquidos con afinidad química por los compuestos de interés [4,10-13]. Para el muestreo en agua de compuestos orgánicos se han utilizado diferentes tipos de dispositivos, basados en su mayoría, en polímeros. Por ejemplo, los muestreadores denominados bolsas de difusión pasiva consisten en membranas de polietileno de baja densidad (LDPE) selladas y rellenas con agua desionizada para el muestreo de compuestos orgánicos clorados y volátiles [10,11]. Un dispositivo similar al anterior y de mayor aceptación científica se conoce como dispositivo de membrana semipermeable (SPMD) que consiste en tubos planos de polietileno con una fina película de trioleína; la utilidad de los SPMD ha sido demostrada para el monitoreo de bifenilos policlorados (PCBs), OCPs, compuestos aromáticos policíclicos (PAHs), entre otros [10-13]. Otros polímeros utilizados son: películas de cloruro de polivinilo y poliestireno [1], copolímeros de estireno divinilbenceno o polímeros de esteres acrílicos (resinas denominadas XAD 2, XAD 4, XAD 7) [13].

Un polímero de uso reciente en el monitoreo de contaminantes orgánicos es el copolímero etil-acetato de vinilo (EVA) que, soportado en diferentes sustratos (como por ejemplo, superficies de vidrio, aluminio y platos de titanio) ha mostrado ser un material apto para la captación de compuestos orgánicos contaminantes, entre los que se encuentran OCPs, PAHs y PCB's [1, 15- 20]. En su estructura, el EVA presenta redes alifáticas y polares que permiten la captación de diferentes tipos de compuestos evidenciando una rápida cinética de adsorción [16].

Se ha publicado el uso de EVA soportado sobre vidrio para determinar la presencia de plaguicidas clorados en tejidos de peces [15], así como dispositivos de muestreo pasivo para PCB's, PAH's, compuestos perfluorados y plaguicidas en sistemas de ambientes interiores y atmósfera urbana [15-17]. En lo que respecta al muestreo de contaminantes en agua, muestreadores basados en EVA se han utilizado para el monitoreo de ecosistemas estuarinos [1,19]; como receptor de PAH's en sedimentos [20] y como dispositivo de captación de cipermetrina en áreas de cría de salmón [21]. Sin embargo, la aplicación de muestreadores basados en EVA para sistemas de agua dulce con alta carga de sedimentos y material orgánica, es prácticamente escasa; por tanto, el objetivo de la presente investigación fue preparar y caracterizar funcionalmente el EVA soportado sobre filtros de fibra de

vidrio (GF) y láminas de aluminio como superficies poliméricas de captación pasiva de 13 plaguicidas en agua, así como también ajustar las condiciones analíticas e instrumentales para su análisis y finalmente evaluar su aplicación como dispositivos de muestreo para la captación de plaguicidas en cinco puntos de muestreo ubicados en aguas del Río Cauca entre Suarez y La Virginia y dos de sus ríos tributarios (R. La Vieja y R. Guachal).

2. Teoría de captación

La captación de los analitos hacia la fase receptora (material del muestreador) sigue el modelo de difusión pasiva descrito por diferentes investigadores [10,11,22], en donde, los perfiles de adsorción están básicamente conformados por tres diferentes regímenes de acumulación. Inicialmente, la adsorción de analitos es casi lineal y la tasa de desorción desde la fase de recepción hacia el agua es insignificante. La adsorción lineal continúa aproximadamente hasta que se obtiene la media saturación de la fase receptora y luego se convierte en curvilínea. Finalmente, a medida que va aumenta el tiempo de exposición, la adsorción neta disminuye y se acerca al equilibrio del particionado con el medio, es decir, las tasas de captación y liberación del producto químico serán iguales. En la Figura 1 se muestran los regímenes de acumulación característicos del muestreo pasivo en donde se relaciona la cantidad del contaminante en el muestreador (N^t) y el tiempo de exposición.

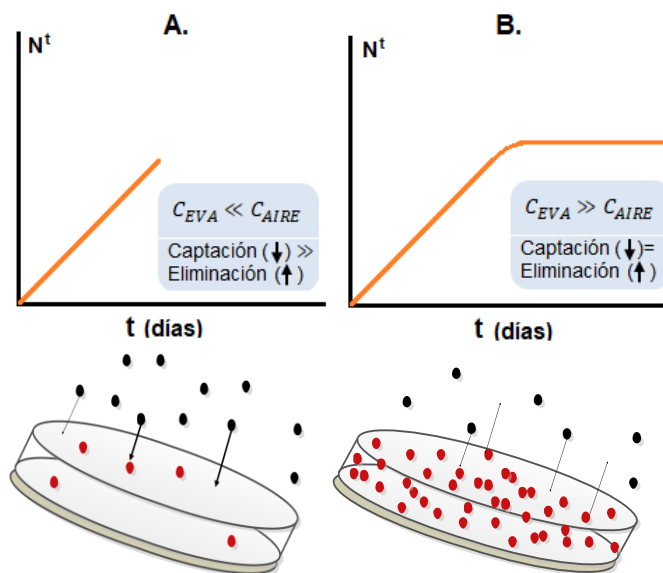


Figura 1. Regímenes teóricos de captación típicos para muestreadores pasivos. (A) Régimen lineal, (B) Régimen de equilibrio.

Teniendo en cuenta la teoría de captación del muestreo pasivo, el volumen de agua muestreada por el material de captación después de un período de exposición determinado (t, días), se define como el volumen de agua equivalente (Veq, L):

$$V_{eq} = \frac{N^t}{C_w} \quad (1)$$

donde N^t es la cantidad acumulada de contaminantes en el muestreador pasivo después de t días de exposición y C_w es la concentración en la fase acuosa. La relación entre Veq y el tiempo de despliegue permite determinar la tasa de muestreo (R_s , L/día), un factor importante que representa la cantidad de agua al día que el muestreador es capaz de limpiar [10,11,22]. Durante la fase de captación lineal, se supone que el material adsorbente actúa como un sumidero infinito para los contaminantes y que la tasa de desorción del analito es despreciable en comparación con la tasa de absorción (Fig. 1A) [22]. En este caso, la Ec. 2 se puede usar para calcular la concentración del analito en el agua (C_w):

$$C_w = \frac{N^t}{R_s t} \quad (2)$$

Donde R_s es la tasa de muestreo (L/día) y t el tiempo de exposición del muestreador. De lo anterior se deduce que, conociendo la cantidad de contaminante en el muestreador, el tiempo de exposición y el valor de R_s , es posible calcular C_w para contaminantes muestreados en la fase lineal.

Por su parte, en la fase de equilibrio, donde el tiempo de exposición es suficientemente largo para establecer el equilibrio entre el agua y la fase de recepción (Fig. 1B), la Ec. 3 se puede utilizar para determinar C_w :

$$C_w = \frac{C_{PS}}{K_{PS-W}} = \frac{N^t}{K_{PS-W} \times M_{PS}} \quad (3)$$

Donde C_{PS} es la concentración en el muestreador pasivo, M_{PS} es la masa del material adsorbente y K_{PS-W} es el coeficiente de partición del plaguicida entre la fase receptora del muestreador pasivo y el agua (L/kg).

3. Metodología

3.1 Preparación de los muestreadores

Se utilizó poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA, Elvax® 40W, Dupont Canadá) como polímero de recubrimiento y como sustratos soporte, superficies circulares (4.6 cm de diámetro) de filtros de fibra de vidrio (GF) y láminas de aluminio. Para el recubrimiento, se preparó una solución de impregnación con 8 g de EVA por cada 200 mL de diclorometano [1,13,16,18,19] y, posteriormente, de manera individual ambos sustratos se sumergieron en la solución por 10 segundos, eliminando el solvente remanente por medio de una corriente de aire y calentamiento en horno a 100 °C durante 3 h. Se prepararon GF con EVA (GF-EVA) con una y dos impregnaciones sucesivas del polímero identificados como GF-EVA-M1 y GF-EVA-M2, respectivamente; por su parte, las láminas de aluminio se identificaron como Al-EVA.

3.2 Caracterización superficial de los muestreadores pasivos

Con el fin de identificar las características de las superficies, los muestreadores GF-EVA se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Jeol® JSM6490 LV®). Además, sus permeabilidades hidráulicas se determinaron a través de mediciones de permeabilidad (L) para obtener información relacionada con el proceso hidrodinámico de captación. Para la determinación de L, se utilizó un equipo de ultrafiltración (Amicon 8050, Millipore) de 44.5 mm de diámetro operado a 50 kPa de presión [22]. Se pasó agua destilada a través de los GF-EVA para la recolección de permeado en tubos de ensayo. La cantidad de agua y el tiempo de permeado se determinaron por triplicado. Los valores de flujo se calcularon usando la ley de Darcy:

$$J = LP \quad (4)$$

Donde J es el volumen de flujo ($\text{Lm}^{-2}\text{s}^{-1}$), L es la permeabilidad ($\text{ms}^{-1}\text{kPa}^{-1}$) y P es la presión aplicada (kPa). La permeabilidad relativa (L_{rel}) se calculó mediante:

$$L_{rel} = \frac{L_2}{L_1} \quad (5)$$

Donde L1 es la permeabilidad calculada para GF sin impregnación y L2 es la permeabilidad para el muestreador pasivo (es decir, GF-EVA-M1 y GF-EVA-M2). Adicionalmente, el cambio porcentual promedio en el radio de poro (Δr_p) se evaluó utilizando el concepto equivalente de membrana basado en el modelo Hagen Poiseuille [22]; por lo tanto, la Ec. 6 se establece como sigue:

$$\Delta r_p = (1 - L_{rel}^{0.5}) \times 100 \quad (6)$$

3.3 Métodos analíticos e instrumentales

3.3.1 Plaguicidas analizados

Se analizaron 13 plaguicidas, 3 OPPs (Profos, Clorpirifos y Fenclorfos) y 9 OCPs (α -HCH, γ -HCH, Heptacloro, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, p,p'-DDT, Endrín, Metoxicloro, Endosulfán I) y un piretroide (λ -Cihalotrina), cuyos estándares puros se obtuvieron en Chem Service Inc. (USA) y Dr Ehrertorfer (Alemania) con purezas superiores al 98%. Como estándar interno de recuperación se utilizó el 1-Bromo-2-Nitrobenceno (Chem Service Inc).

3.3.2 Extracción de los plaguicidas en GF-EVA y AI-EVA

El método extractivo en los tres tipos de materiales consistió en dos lavados consecutivos con 20 mL de metanol cada uno, con un tiempo de contacto (material-solvente) de 24 h (a 4 °C). Los extractos se mezclaron, se filtraron empleando filtros de Nylon de 0.45 μ m, se rota-evaporaron hasta sequedad, se reconstituyeron con 2 mL de hexano:acetona (80:20 v/v) y se limpiaron con 25 mg de Octadecilsilano (C₁₈, UCT-ENvironclean) para su posterior análisis cromatográfico.

3.3.3 Extracción de plaguicidas en agua

Como se muestra en la sección 3.4 correspondiente a los experimentos de captación de los materiales, se tomaron muestras de agua para determinar las concentraciones de plaguicidas en la fase acuosa durante el tiempo de despliegue. Las concentraciones individuales de plaguicidas en dichas muestras se determinaron por extracción líquido-líquido [23]; para lo cual, en cada caso se tomaron 5 mL de agua y se adicionaron 6.0 g de NaCl seguido por agitación en vortex (1 min) y posterior adición de 2.0 mL de hexano:acetona (80:20 v/v). Las soluciones se agitaron y centrifugaron por 10 min a 3500 rpm. Finalmente, 1.0 mL del sobrenadante se tomó para el posterior análisis cromatográfico.

3.3.4 Análisis instrumental por GC-ITQ MS²

Se utilizó un cromatógrafo de gases (TRACE 1300) acoplado a un espectrómetro de masas con trampa de iones cuadrupolar ITQ 700 (Thermo Scientific, EEUU). Detalles de la configuración instrumental se muestran en la sección 2.2.1.2 del Capítulo 1.

3.3.5 Parámetros de calidad analítica

La determinación cuantitativa e instrumental de los contaminantes tanto en los materiales preparados como en las muestras de agua se realizó por calibración externa. Se determinó el porcentaje de efecto matriz (% EM), se verificó la linealidad de los calibrados, y tanto la precisión como la exactitud de las metodologías extractivas se verificaron a través de diferentes fortificaciones con extracciones intra e inter-día bajo tres niveles de concentración (10, 30 y 60 µg/L para agua y 10, 90 y 100 µg/L en EVA, en extracto final). La sensibilidad de las metodologías extractivas e instrumentales utilizadas se evaluó mediante el cálculo de los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) basados en relaciones señal/ruido (S/N) de 3 y 10 respectivamente.

3.4 Experimentos de captación a nivel de laboratorio: calibración de los muestreadores.

Para corroborar la captación de los plaguicidas por parte de cada uno de los materiales, y a su vez determinar el tiempo necesario para llegar al régimen de equilibrio según la teoría de muestreo pasivo (Fig. 1B); los materiales preparados fueron sumergidos en agua fortificada con plaguicidas, para observar la disminución de la concentración de los contaminantes en la fase acuosa por la presencia de los adsorbentes.

El agua fortificada se preparó agregando 51.4 mg de MgSO₄, 82.3 mg de NaHCO₃, 3.43 mg de KCl, y 51.4 mg de CaSO₄.H₂O por litro de solución. La presencia de materia orgánica disuelta y coloides en dispersión se simuló adicionando 2.0 g de suelo/L solución. La mezcla se dejó bajo agitación y aireación por 24 h, se decantó y finalmente se adicionaron las plaguicidas de estudio dejando bajo agitación por 24 h más; las concentraciones iniciales de los plaguicidas en el agua contaminada se muestran en la Tabla 1. El pH del agua preparada fue de 7.4, con una dureza media de 73.5 mg CaCO₃/L.

Tabla 1. Concentración inicial de los plaguicidas en el agua.

Plaguicida	µg/L	Plaguicida	µg/L	Plaguicida	µg/L
Profos	30.1	Fenclorfos	12.5	4,4'-DDE	7.1
γ-HCH	25	Clorpirifos	12.6	p,p'-DDT	5,8
α-HCH	25.6	Endrín	13.3	λ-Cihalotrina	4.3
Metoxicloro	24.6	4,4'-DDD	6.1		
Endosulfán I	44.6	Heptacloro	7.8		

Se utilizó contenedores de vidrio con tapa hermética de 400 cm³ de volumen, se adicionó 300 mL del agua fortificada y, por cada material evaluado, se preparó un set de 12 contenedores sumergiendo en

el agua los materiales preparados. Para el caso de GF-EVA-M1 y GF-EVA-M2 se utilizó una unidad de cada material (16.7 ± 1.2 y 32.8 ± 1.3 mg de EVA, respectivamente) dispuestos en mallas de acero inoxidable; por su parte, para la evaluación de los Al-EVA, se utilizó por cada contenedor cinco unidades del material lo que corresponde a 13.5 ± 0.5 mg de EVA por contenedor. Los muestreadores fueron ubicados durante varios intervalos de tiempo entre 1 a 20 días, terminado estos periodos de exposición se realizaron las extracciones de los plaguicidas adsorbidos por el EVA y adicionalmente se tomaron muestras de agua (5 mL por duplicado) para determinar las concentraciones de los contaminantes en el agua. Posteriormente, todos los extractos fueron analizados por GC-ITQ MS².

Para cada plaguicida en cada material, se determinó los valores de R_s teniendo en cuenta la Ec. 1 y los tiempos respectivos de despliegue; los coeficientes de partición de los plaguicidas entre el EVA y el agua, en este caso denominados K_{EVA-W} , se determinaron teniendo en cuenta las concentraciones obtenidas en el muestreador (C_{EVA}) y las obtenidas en el agua (C_w) en el tiempo de exposición correspondiente al inicio del régimen de equilibrio, datos obtenidos de los perfiles de captación.

3.5 Despliegue en campo: Río Cauca

Se realizó una prueba preliminar de despliegue en campo de los muestreadores. Para ello, se dispusieron tres materiales tipo GF-EVA-M1 (12.5 cm diámetro, 0.099 ± 0.023 g de EVA) y fueron dispuestos entre dos mallas de acero inoxidable sostenidos en un soporte plástico de policloruro de vinilo con pesas ancladas en la parte baja para regular el peso. El punto de muestreo se ubicó sobre el Río Cauca cerca al corregimiento del Hormiguero, zona rural del municipio de Cali ($03^\circ 18' 05''$ N y $76^\circ 28' 37''$ O). Los muestreadores fueron ubicados por un periodo de 25 días, después de este tiempo, cada muestreador se enjuagó con agua tipo I (agua ultra pura con conductividad menor a $0.06 \mu S$) y se almacenó en bolsas de aluminio a $4^\circ C$ para su análisis en el laboratorio. En la Fig. 2 se muestra el mecanismo de despliegue utilizado en campo.

Un segundo despliegue se llevó a cabo en 5 puntos ubicados sobre el río Cauca entre Suarez (Departamento del Cauca) y La Virginia (Departamento de Risaralda) y 2 ríos tributarios (Río La Vieja y Río Guachal), las coordenadas geográficas se muestran en la Tabla 1 del Capítulo 1. En esta ocasión, se utilizaron muestreadores tipo Al-EVA (24 x 24 cm, 1.45 ± 0.2 g de EVA) por razones que serán descritas en la sección 4.5 de este capítulo. Los muestreadores fueron dispuestos entre mallas de acero inoxidable y se sujetaron a un bloque de cemento que le permitiera estar soportado durante el despliegue; se dejaron por un tiempo de exposición de 15 días, se instalaron entre el 17 y 21 de

septiembre hasta el 3 y 5 de octubre de 2017. En la Figura 3 se muestra la forma en que fueron dispuestos los Al-EVA en los puntos de muestreo y los componentes básicos de la estructura de despliegue. Las concentraciones en el agua se calcularon con la Ec.3, teniendo en cuenta la concentración determinada en el EVA (C_{EVA}) y el K_{EVA-W} obtenido experimentalmente.

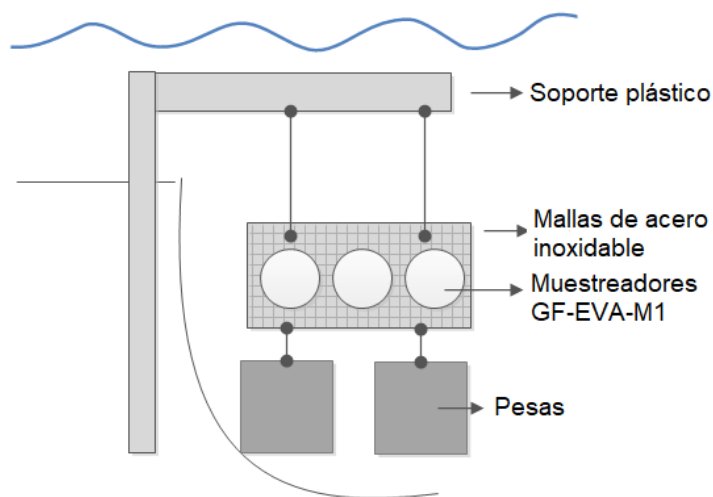


Figura 2. Estructura de despliegue inicial utilizada para la exposición de los muestreadores GF-EVA-M1 en un punto de muestreo en el Río Cauca.

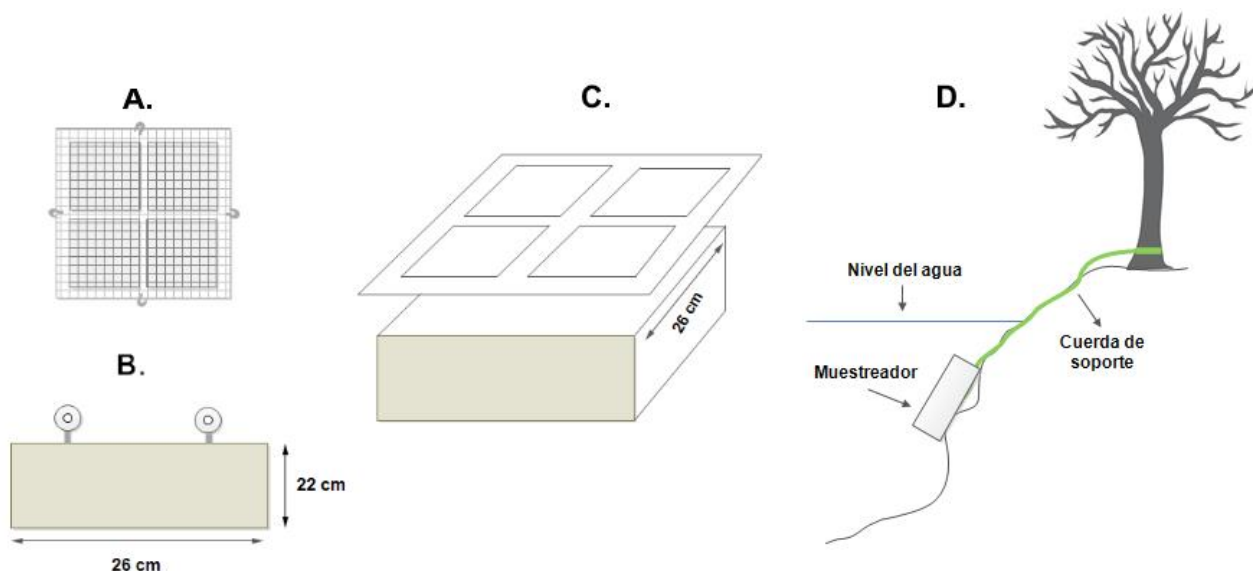


Figura 3. Despliegue general de los muestreadores Al-EVA. A) Mallas de acero inoxidable utilizada como soporte de los muestreadores, B) Pesa de cemento utilizada como base de estabilización, C) Disposición de los muestreadores en el soporte sobre la pesa de estabilización, D) Disposición del muestreador en campo.

4. Resultados y discusión

4.1 Características de los muestreadores preparados

La cantidad de EVA en los GF-EVA y Al-EVA se muestra en la Tabla 2. Estos resultados evidencian que el proceso preparativo de los materiales es reproducible (CV inferiores al 7.6 %). A nivel superficial, se observa a partir de las imágenes de SEM (Fig. 4), que el EVA ocupa los intersticios de los poros del GF, obteniéndose como es de esperar, un mayor cubrimiento para los GF-EVA-M2. Lo anterior se corrobora en los experimentos de permeabilidad hidráulica, en donde la permeabilidad para el GF-EVA-M1 fue superior, con un Δr_p inferior.

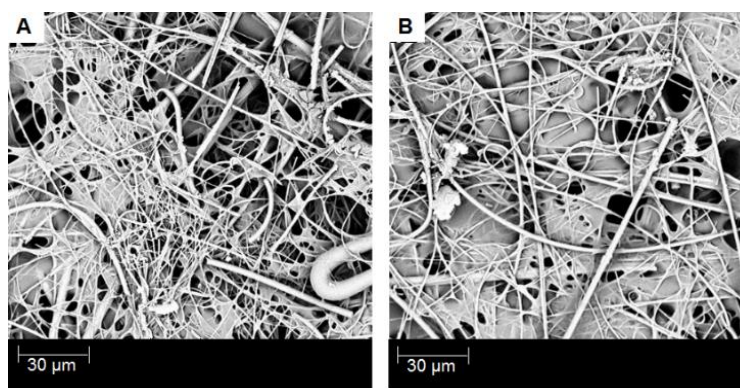


Figura 4. Imágenes de SEM obtenidas para (A) GF-EVA-M1 y (B) GF-EVA-M2.

Tabla 2. Cantidad de EVA (g) en los GF-EVA y Al-EVA, permeabilidad (L) y variación de tamaño de poro Δr_p

Material	Masa de EVA (g)	CV (%)	$L \times 10^{-7}$ ($\text{ms}^{-1}\text{kPa}^{-1}$)	L_{rel} (%)	Δr_p
GF-EVA-M1	0.0167	7.6	4.78	24	51.0
GF-EVA-M2	0.0326	4.1	2.35	12	65.7
Al-EVA	0.0027	4.9	-	-	-
GF	-	-	20.1	-	-

Teniendo en cuenta que la tasa de flujo de agua debe influir en la adsorción de compuestos por cambios en los tiempos de residencia en el interior del filtro, para un alto índice de flujo, deben esperarse pequeños tiempos de residencia y, por tanto, una retención menor. Según lo anterior, los GF-EVA-M2 al tener menor L, tendrían desde este punto de vista, una mejor capacidad de captación de los plaguicidas.

Se utilizó el peso promedio de EVA impregnado en cada superficie y la densidad de EVA ($\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$) para calcular el volumen de EVA en cada muestreador, siendo 0.0167, 0.0350 y 0.0029 cm^3 para GF-EVA-M1, GF-EVA-M2 y Al-EVA, respectivamente. Teniendo en cuenta un área expuesta de 16.6 cm^2 , el espesor de las capas de EVA calculado en cada lado de las superficies corresponde a 10.2, 21.5 y 1.8 μm . Sin embargo, para los GF-EVA, estos valores de espesor se deben considerar como aproximaciones puesto como se evidenció en las imágenes superficiales, son materiales porosos en lugar de unas superficies densas revestidas con la película activa.

4.2 Parámetros de calidad analítica de los métodos analíticos e instrumentales

4.2.1 Efecto matriz

El análisis de plaguicidas por cromatografía de gases en muestras ambientales, comúnmente se ve afectado por un fenómeno conocido como “*aumento de la señal inducida por el efecto de la matriz*” (término usado en la literatura en inglés como *matrix induced signal enhancement*), fenómeno que deriva en el incremento de la señal cromatográfica del analito producido por la presencia de componentes de la matriz que no son eliminados en la etapa de extracción y limpieza [5]. Adicionalmente, en el sistema MS puede ocurrir la unión de los iones producidos por los analitos, con otros iones presentes de la matriz a través de procesos de afinidad electrónica, lo que podría modificar la respuesta en el detector del sistema MS [24].

En éste caso particular, los componentes de la matriz están asociados a aditivos que se le agregan al polímero en el proceso de fabricación para darle características específicas. En la Fig. 5 se muestra un cromatograma en modo full scan de soluciones obtenidas de los GF-EVA-M2 después de haber pasado por el proceso extractivo implementado (sección 3.3.2). Para los demás materiales, el perfil cromatográfico fue similar. De manera general, se determinó principalmente dos picos de coextractivos predominantes, identificados según la base de datos (NIST MS Search 2.0) como el butil hidroxitolueno (BHT, tr: 9.76 min), un antioxidante sintético y el ftalato de di-6-metilheptilo (tr: 16.3 min), utilizado principalmente como aditivo para incrementar la flexibilidad de los polímeros. Por tanto, estos dos componentes mayoritarios de matriz pueden afectar las áreas cromatográficas de los plaguicidas, puesto que consiguen actuar como agentes protectores que permiten el paso directo de mayor cantidad de analito desde el inyector a la columna [25,26].

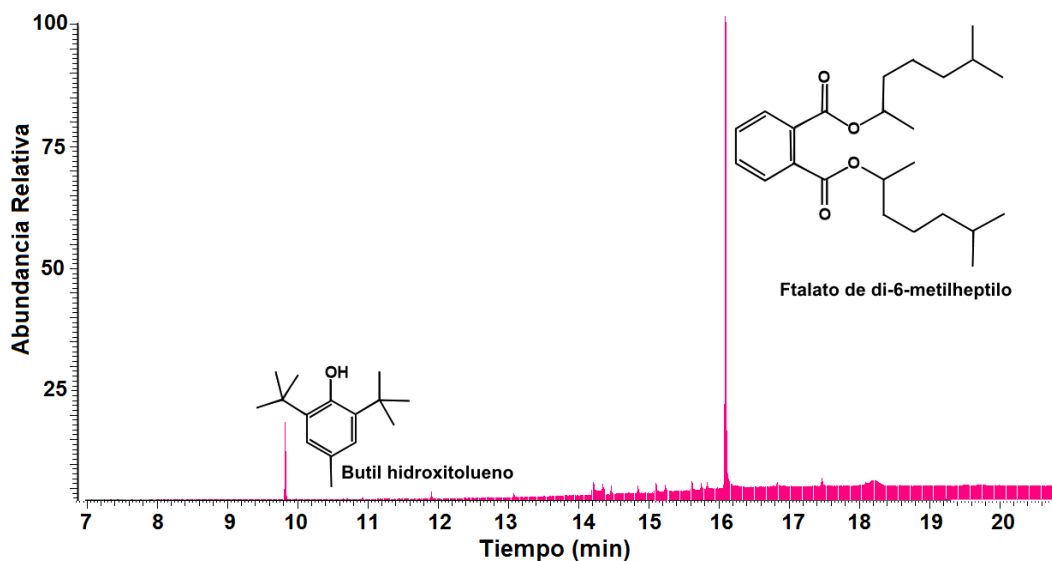


Figura 5. Cromatograma en modo full scan obtenido tras la inyección de un extracto en metanol de GF-EVA-M2.

La cuantificación y determinación del efecto de la matriz en las áreas cromatográficas es fundamental puesto que, si existe dicho fenómeno y no se tiene en cuenta, se puede caer en sobre o sub-estimaciones de las concentraciones ambientales de los analitos [5,25,26]. Para evaluar el efecto de los componentes de matriz en las áreas cromatográficas de los plaguicidas, se determinó el porcentaje de efecto de la matriz (%EM) en los picos cromatográficos para cada uno de los analitos a partir de la Ec. 7. Para ello, se compararon las áreas promedio de los plaguicidas en solvente (A_1), con las áreas promedio obtenidas de extractos de matriz (A_2).

$$EM(\%) = \frac{A_1}{A_2} \times 100 \quad (7)$$

Un %EM del 100% indica un nulo efecto de los componentes de matriz puesto que las áreas cromatográficas en solvente y en matriz resultan ser las mismas. Valores de %EM de $100 \pm 20\%$ son porcentajes aceptables e indican la ocurrencia de efectos de matriz pequeños [5, 27]. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos del cálculo de %EM promedio obtenidos para cada plaguicida en los tres materiales (GF-EVA-M1, GF-EVA-M2 y Al-EVA). Los resultados muestran que sólo el α -HCH, Endosulfán I y Heptacloro presentan %EM aceptables, los demás compuestos presentaron porcentajes superiores a 120%, los mayores %EM se registraron para el Metoxicloro, Endrín, y λ -Cihalotrina (225.8, 260.8 y 181.5, respectivamente). Es preciso resaltar que, para los tres materiales, los %EM

fueron similares, lo cual es un indicativo de que el efecto matriz está asociado al EVA mas no a la superficie o sustrato utilizado para soportarlo.

Tabla 3. Efecto matriz promedio EM (%) y su correspondiente CV calculado para cada plaguicida.

Compuesto	EM (%)	CV (%)	Compuesto	EM (%)	CV (%)
Profos	177.5	14.9	Endrín	260.8	10.3
γ -HCH	122.8	15.3	p,p'-DDD	149.0	19.1
α -HCH	114.9	7.4	Heptacloro	112.9	14.9
Endosulfán I	123.6	13.8	4,4'-DDE	130.6	15.2
Metoxicloro	225.8	22.6	4,4'-DDT	130.7	15.7
Fenclorfos	160.1	11.6	λ -Cihalotrina	181.5	10.3
Clorpirifos	155.9	5.2			

Adicionalmente, en la Fig. 6 se muestra para 4 plaguicidas evaluados, curvas de calibración comparativas preparadas con solvente y con extractos de matriz obtenidos de GF-EVA-M2; a excepción del α -HCH, las curvas de los demás compuestos muestran diferencias sustanciales en sus pendientes.

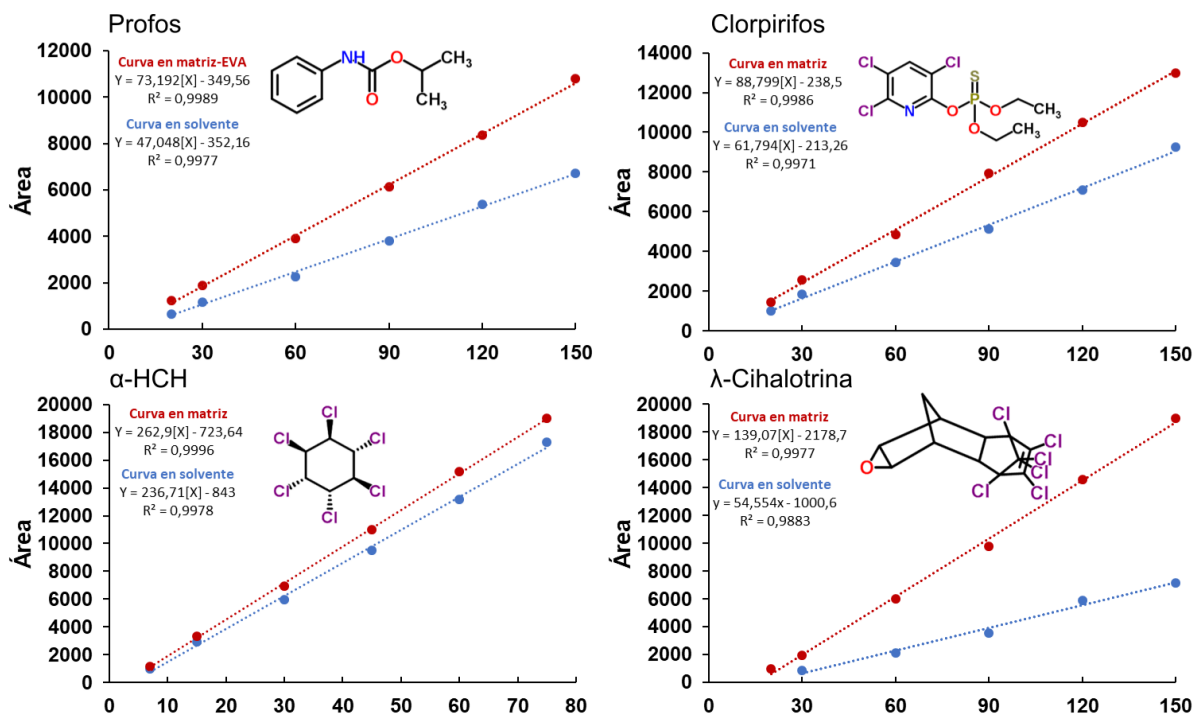


Figura 6. Evidencia de efecto de matriz en los plaguicidas analizados (Profos, Clorpirifos, α -HCH, λ -Cihalotrina). Comparación de curvas de calibración preparadas en solvente hexano: acetona (80:20 v/v) y en matriz (extractos GF-EVA-M2).

Los EM (%) calculados y las notorias diferencias en las pendientes para la mayoría de los compuestos son evidencia de la fuerte influencia de la matriz en la respuesta cromatográfica; por lo tanto, para todo el proceso de análisis cuantitativo de los muestreadores pasivos, se hizo necesario el uso de curvas de calibración con ajuste matricial para una cuantificación más confiable.

4.2.2 Exactitud, precisión y sensibilidad

En la Tabla 4 se resumen los parámetros de calidad generales determinados para el análisis de los contaminantes en EVA. La validez del método extractivo aplicado para el análisis de plaguicidas en los diferentes materiales, se evaluó a partir de experimentos de recuperación en los cuales, las superficies preparadas (GF-EVA-M1, GF-EVA-M2, Al-EVA) fueron cuidadosamente dopadas bajo tres niveles de concentración (10, 90 y 100 µg/L en extracto final). Los porcentajes de recuperación obtenidos con el método extractivo utilizado (%R) mostró buena eficiencia con tasas de recuperación entre 78.9 y 121.9% y precisiones (en términos de CV %) menores al 10.3%. Se trabajó con dos curvas de calibración, de rango bajo con concentraciones entre 3.4 y 135.9 µg/L y de rango alto entre 96.1 y 490.9 µg/L; para todos los plaguicidas en ambas curvas se obtuvo $R^2 > 0.9965$. Los LD y LC estuvieron entre 1-24 y 3.0-5.0 µg/L respectivamente.

Tabla 4. Parámetros de calidad analítica para el análisis de plaguicidas en EVA (%R, CV, LD, LC).

Analito	Linealidad		R ²		LD	LC	%R	CV (%)
	Rango lineal (µg/L)				(ng)	(µg)		
Profos	15.8-130.1	138.9-400.5	0.9965	0.9971	18.0	28.0	78.9	4.6
γ-HCH	5.1-120.2	125.3 -380.4	0.9994	0.9987	6.0	10.0	110.5	4.5
α-HCH	4.0-120.4	125.6- 411.3	0.9998	0.9991	2.0	6.0	73.9	9.2
Endosulfán I	5.2-125.5	130.5-420.6	0.9998	0.9957	6.0	10.0	118.5	10.3
Metoxicloro	5.6-138.9	150.2-450.6	0.9998	0.9986	4.0	8.0	106.8	1.4
Fenclorfos	13.5-120.6	128.6-396.8	0.9987	0.9995	18.0	24.0	102.3	4.5
Clorpirifos	16.9-135.9	140.9-490.9	0.9995	0.9987	22.0	28.0	89.6	3.1
Endrín	20.3-150.9	159.8-510.8	0.9801	0.9981	20.0	40.0	116.3	3.8
4,4´-DDD	3.8-90.3	98.6-320.6	0.9996	0.9992	4.0	6.0	83.1	6.1
Heptacloro	4.0-132.5	140.1-401.2	0.9937	0.9974	2.0	6.0	99.4	5.5
4,4´-DDE	3.4-90.8	96.1-321.5	0.9990	0.9998	1.0	6.0	121.9	1.7
p,p-DDT	10.5-98.6	101.2-380.6	0.9987	0.9990	10	20.0	98.7	3.1
λ-Cihalotrina	16.1-120.6	130.1-410.6	0.9989	0.9978	24	29.4	85.3	4.3

Con respecto a las extracciones de los plaguicidas en agua, como se muestra en la Tabla 5, el proceso extractivo utilizado mostró excelentes recuperaciones (%R entre 85.6 – 115.3%) con CV inferiores al 3.3%. Los LD y LC del método estuvieron entre 1.9 -3.5 y 3.0-6.6 µg/L.

Tabla 5. Parámetros de calidad analítica para el análisis de plaguicidas en agua (%R, CV, LD, LC).

Analito	Linealidad		LD (µg/L)	LC (µg/L)	%R	CV (%)
	Rango lineal (µg/L)	R ²				
Profos	20.6-135.0	0.9971	2.5	4.5	85.6	1.4
γ-HCH	14.5-120.5	0.9984	2.0	3.1	101.2	1.8
α-BHC	15.2-161.0	0.9982	2.1	3.0	99.6	0.8
Endosulfán I	30.1-128.6	0.9985	3.1	6.2	88.2	2.9
Metoxicloro	30.5-158.1	0.9985	3.3	6.5	96.3	2.8
Fenclorfos	13.9-119.8	0.9995	2.0	3.1	79.9	2.4
Clorpirifos	31.7-158.8	0.9972	3.5	6.4	97.6	3.3
Endrín	28.8-180.0	0.9978	3.1	5.9	110.3	3.2
4,4'-DDD	14.2-194.4	0.9997	1.9	3.0	102.5	2.2
Heptacloro	31.5-157.3	0.9986	3.2	6.6	99.0	2.0
4,4'-DDE	11.9-129.9	0.9994	3.0	6.0	115.3	1.2
DDT	18.9-194.4	0.9981	2.4	4.0	99.1	1.7
λ-Cihalotrina	18.6-125.6	0.9979	2.1	4.0	98.6	2.2

4.3 Experimentos de captación, tasa de muestreo (Rs) y coeficientes de partición K_{EVA-W}

Los perfiles de captación de los plaguicidas individuales obtenidos para cada material durante el tiempo de despliegue se muestran en la Fig. 7. Para los tres materiales evaluados, se observan perfiles similares, sin embargo, las concentraciones efectivas (µg/g de EVA) difieren en sus niveles, presentándose las mayores concentraciones para GF-EVA-M1 y Al-EVA, ambos materiales con cantidades parecidas de EVA y en menor cantidad que GF-EVA-M2. Lo anterior sugiere entonces, que, para estos dos materiales, la captación de los plaguicidas es más efectiva por unidad de masa de EVA. Estos resultados pueden estar asociados a la distribución y el área de exposición del EVA en estas superficies; para el caso del GF-EVA-M1, su mayor porosidad le permite tener una mayor área superficial y para el Al-EVA, al haberse utilizado 5 superficies de 4.6 cm de diámetro y dado el delgado espesor de la capa de EVA, se permitiría una rápida captación de los contaminantes en su superficie.

De manera general y como se muestra en la Fig. 7 y Tabla 6, para los plaguicidas más polares (K_{OW} entre 3.5 – 5.0) el tiempo de equilibrio se alcanzó entre 4 y 10 días, por su parte, los plaguicidas más hidrofóbicos (K_{OW} entre 5.6 – 7.0) requirieron entre 11 y 15 días de exposición para equilibrarse. Como se muestra en la Tabla 6, los coeficientes de distribución K_{EVA-W} para cada material, calculados a partir de los perfiles de captación obtenidos y las concentraciones en el equilibrio C_W y C_{EVA-W} (Tabla S5) resultaron ser parecidos (CV<9.5%). Dicho resultado sugiere que el coeficiente de reparto

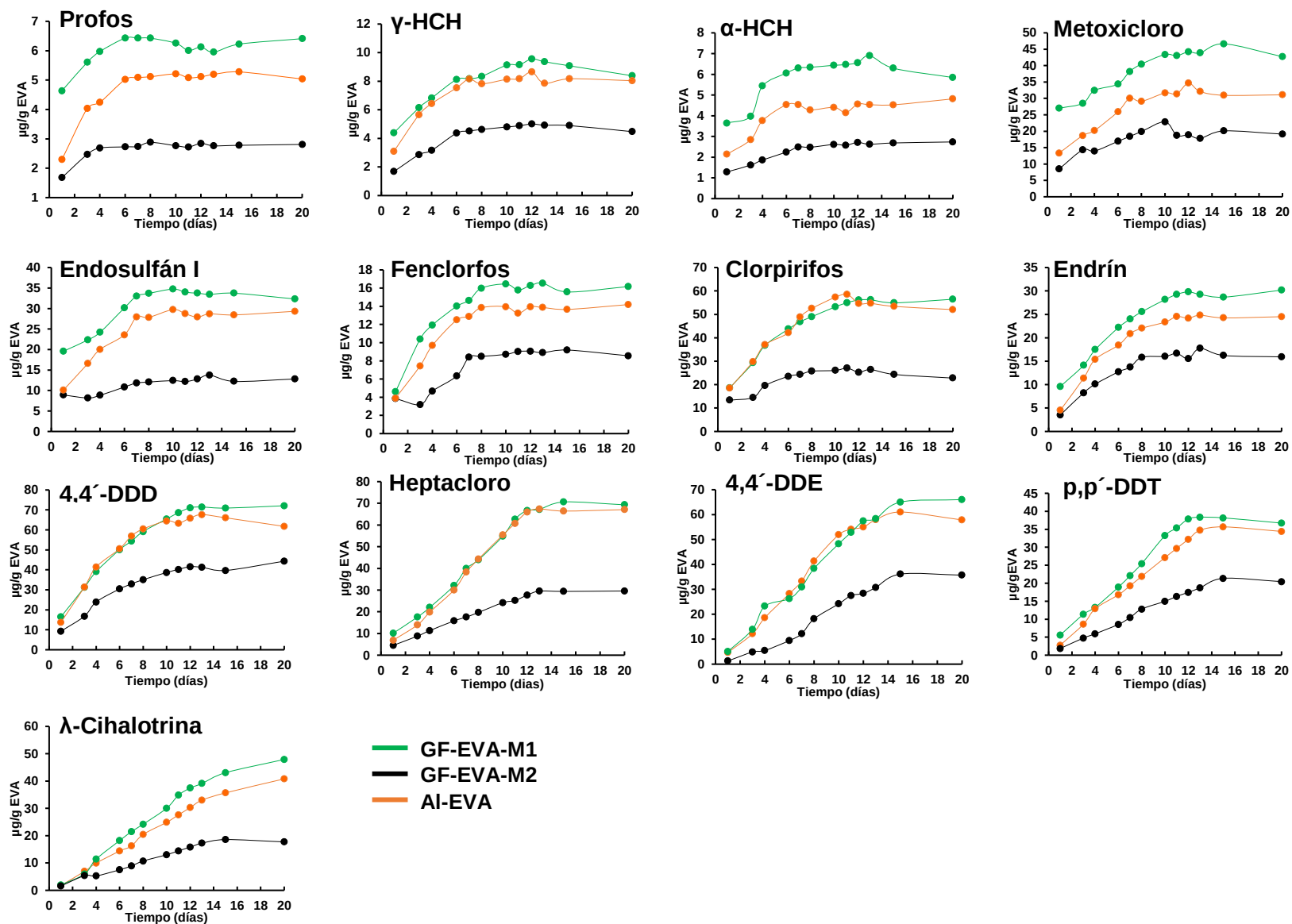


Figura 7. Perfiles de captación de plaguicidas en agua, obtenidos para cada material (GF-EVA-M1, GF-EVA-M2 y Al-EVA) en intervalos de tiempo de 1 a 20 días.

no depende de la forma o distribución del material sino de su composición. Los mayores valores promedio de R_s y $\text{Log } K_{\text{EVA-W}}$ se obtuvieron para el 4,4'-DDD, Heptacloro, 4,4'-DDE, p,p'-DDT y λ -Cihalotrina en un rango entre 27.5 – 58.8 mL/día y 4.2-4.4, respectivamente. Cabe resalta que, para estos mismos compuestos, las concentraciones en agua correspondientes al tiempo en el que se llegó al equilibrio se asumieron como el $\text{LD}/\sqrt{2}$ debido a que los picos cromatográficos estaban por debajo del LD o no se detectaron.

Tabla 6. Coeficientes de partición $K_{\text{EVA-W}}$, Tasas de muestreo (R_s) y tiempos de equilibrio promedio (T_e) obtenidos para los diferentes plaguicidas en los experimentos de captación.

Compuesto	Log K_{OW}	Log $K_{\text{EVA-W}}^1$	CV (%)	R_s^2	CV	T_e^3 (días)
Profos	3.6	2.2	9.5	0.2	9.8	4-6
γ -HCH	3.7	2.5	3.9	0.6	36.1	6
α -HCH	3.8	2.2	7.4	0.3	20.8	6-7
Endosulfán I	3.8	2.7	8.0	0.8	35.4	7-8
Metoxicloro	4.7	3.2	5.3	2.3	16.6	10
Fenclorfos	4.9	2.9	7.5	1.8	34.3	7-8
Clorpirifos	4.9	3.7	4.5	8.8	9.7	8-10
Endrín	5.6	3.3	3.8	4.1	27.3	10-11
4,4'-DDD	6.0	4.4	2.8	58.8	12.5	11
Heptacloro	6.1	4.3	4.9	39.1	6.1	12-13
4,4'-DDE	6.5	4.4	3.2	27.5	34.2	13-15
DDT	6.9	4.2	3.3	27.4	19.7	12-15
λ -Cihalotrina	7.0	4.3	5.1	31.8	2.4	15

¹ $K_{\text{EVA-W}}$ promedio de coeficientes

² R_s (mL/días) obtenido del promedio de valores para los tres materiales evaluados

³ T_e : Tiempo de equilibrio promedio obtenido de los perfiles de captación de los tres materiales evaluados.

St George *et al.* (2010) y Raub *et al.* (2015) reportan para plaguicidas una estrecha relación entre los valores de K_{OW} y $K_{\text{EVA-W}}$, lo que indicaría que la afinidad de los plaguicidas por el EVA es comparable con su afinidad por el octanol y por fases orgánicas análogas. En la Fig. 8, se comparan los valores de coeficientes de reparto EVA-Agua ($K_{\text{EVA-W}}$) del estudio de St George *et al.* (2010) y los obtenidos en esta investigación; se puede observar que, en ambos casos, el coeficiente de determinación (R^2) es mayor a 0.88 y que el comportamiento es similar, sin embargo, los $K_{\text{EVA-W}}$ obtenidos en este estudio fueron inferiores principalmente para los compuestos con mayor K_{OW} .

Es importante tener en cuenta que ambos tipos de evaluaciones presentan diferencias en la metodología implementada y en este caso, como se mencionó anteriormente, se debió hacer una aproximación en el cálculo de C_w para los compuestos que en la etapa de equilibrio no estuvieron dentro de los límites cuantificables, lo que pudo incurrir en un error de sobreestimación y por tanto en la subestimación de los valores de K_{EVA-W} .

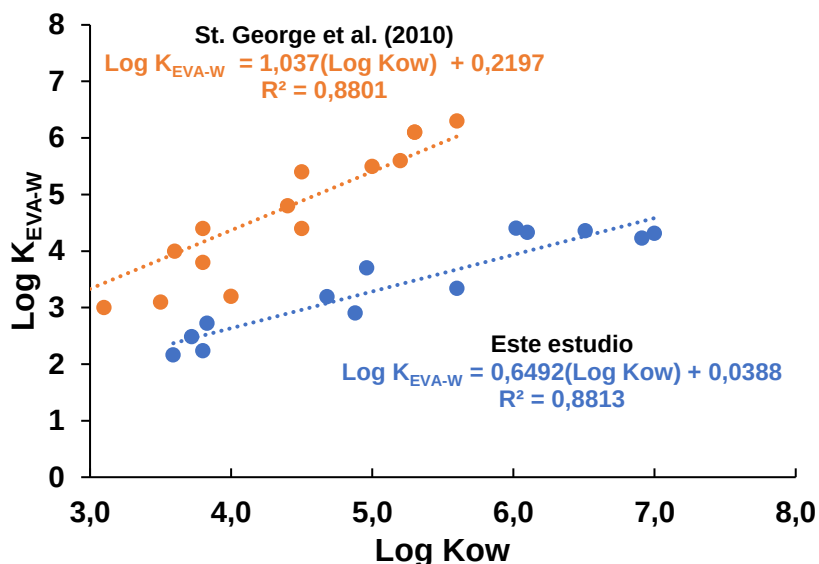


Figura 8. Comparación de relaciones lineales entre coeficiente K_{EVA-W} y K_{ow} obtenidas por St. George et al. (2010) y las determinadas en este estudio.

4.4 Estimación límites de detección de los muestreadores pasivos

La concentración límite de plaguicidas en agua (C_w) capaz de ser detectada por los muestreadores preparados, es posible estimarla a partir de la siguiente [1]:

$$LOD \times \frac{f}{M_{EVA}} \times \rho = C_w \times K_{EVA-W} \quad (8)$$

Donde LOD es el límite de detección del instrumento (en $\mu\text{g/L}$), f el volumen en litros del extracto de EVA obtenido después del proceso extractivo (en este caso 0.002 L), M_{EVA} la cantidad de EVA en el muestreador (g), ρ la densidad del EVA (0.93 g/cm^3) y C_w la concentración esperada en agua ($\mu\text{g/cm}^3$). En la Tabla 7 se muestran las concentraciones estimadas de los plaguicidas en agua que serían capaces de determinarse con los GF-EVA y Al-EVA preparados (con las características descritas en la sección 4.1). Con estas configuraciones, algunos de los plaguicidas evaluados pueden

ser detectados a nivel ambiental en concentraciones del orden de ng/L. Debido a que las concentraciones de estos contaminantes en los cuerpos de agua suele ser muy baja, del orden de ng y pg por litro, los límites de detección estimados serían muy altos para gran parte de los plaguicidas, por tanto, dado que uno de los factores principales involucrados en la captación de los compuestos es la cantidad del polímero en el muestreador, un aumento en la masa de EVA y del área expuesta podrían permitir determinar concentraciones menores en agua. Otra alternativa consistiría en mejorar los límites de detección del equipo instrumental utilizado.

Tabla 7. Límites de detección en agua estimados para los diferentes muestreadores evaluados.

Compuesto	Cw (ng/L)		
	GF-EVA-M1	GF-EVA-M2	AI-EVA
Profos	7388,2	3784,8	45697,4
γ -HCH	1179,2	604,1	7293,8
α -HCH	696,5	356,8	4307,8
Endosulfán I	680,7	348,7	4210,0
Metoxicloro	152,6	78,2	943,7
Fenclorfos	1348,0	690,5	8337,5
Clorpirifos	260,8	133,6	1612,8
Endrín	543,4	278,4	3361,1
4,4'-DDD	9,5	4,9	58,7
Heptacloro	5,6	2,9	34,7
4,4'-DDE	2,6	1,3	16,1
DDT	35,5	18,2	219,4
λ -Cihalotrina	69,3	35,5	428,6

4.5 Pruebas de campo de los muestreadores pasivos con EVA

En el primer despliegue en donde se utilizó GF-EVA-M1 en el punto ubicado en el corregimiento del Hormiguero, los muestreadores se expusieron por 25 días; aunque se había programado el despliegue para 15 días, niveles altos del río y malas condiciones de la zona no hicieron posible sacar los muestreadores en el tiempo inicialmente establecido. En la Fig. 9 se muestra la disposición de los muestreadores en el río y su apariencia después del tiempo de despliegue. Una de las principales dificultades del análisis de los muestreadores recolectados consistió en la acumulación de sedimento dentro de la superficie (Fig. 9C), aunque los materiales se lavaron bajo chorros de agua para eliminar el sólido depositado en su interior, esto no fue posible en su totalidad. Adicionalmente, los extractos obtenidos presentaron un color café claro (muy leve), indicio de la presencia de posibles co-extractivos provenientes de los sedimentos.



Figura 9. Disposición en campo de los muestreadores GF-EVA. (A) y (B) anclaje al río, (C) muestreadores obtenidos después del tiempo de exposición (25 días).

En la Figura 10 se muestran las concentraciones promedio en agua (C_w) calculadas a partir de la Ec. 3 (asumiendo para todos regímenes de equilibrio) y la cantidad promedio en μg de los plaguicidas que fueron retenidos por los GF-EVA-M1. Se detectaron 9 plaguicidas, 8 OCPs y 1 OPPs (Clorpirifos); para el β -HCH y Aldrín, tres compuestos detectados y a los cuales no se les evaluó el proceso de captación a nivel de laboratorio, el $K_{\text{EVA-W}}$ se determinó a partir de los valores de K_{OW} reportados para cada compuesto y la relación entre K_{OW} y $K_{\text{EVA-W}}$ obtenida en este estudio (ver Fig. 4) [1,19]. Las mayores concentraciones obtenidas en este caso se presentaron para el β -HCH ($1.33 \pm 0.37 \text{ mg/L}$), α -HCH ($0.37 \pm 0.08 \text{ mg/L}$), Metoxicloro ($0.21 \pm 0.05 \text{ mg/L}$) y Clorpirifos ($0.11 \pm 0.02 \text{ mg/L}$).

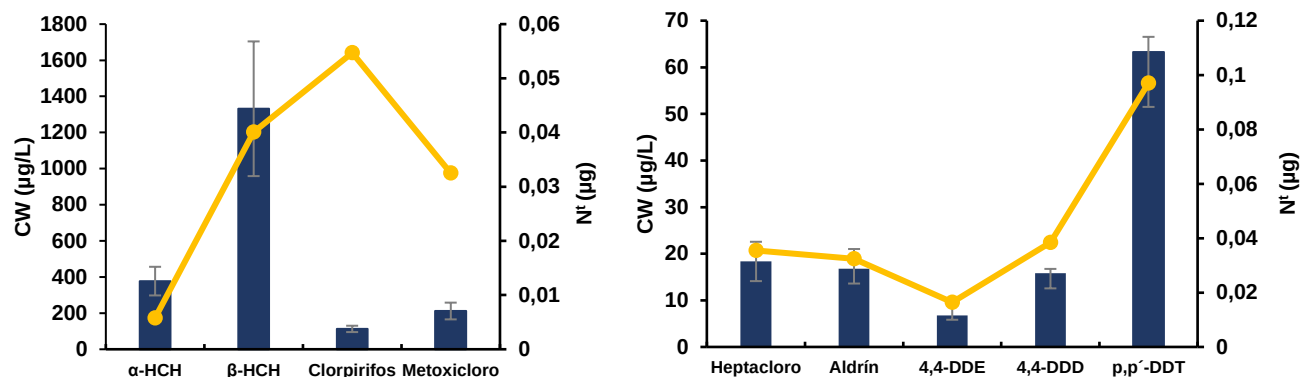


Figura 10. Concentración promedio calculada en agua (Cw) y cantidad (μg) de plaguicida depositado en los muestreadores GF-EVA-M1 en el despliegue preliminar durante 25 días en el Río Cauca (Hormiguero, Valle del Cauca).

A raíz de la experiencia obtenida con el despliegue de los GF-EVA-M1 y puntualmente debido a los inconvenientes con el sedimento depositado en los muestreadores, se decidió utilizar los muestreadores del tipo Al-EVA, los cuales, debido a su naturaleza rígida- no porosa disminuirían las interferencias derivadas de la presencia de sedimento en la matriz del muestreador. Lo anterior es fundamental puesto que el sedimento depositado en los muestreadores, además de ser un interferente en el proceso extractivo y en el análisis cromatográfico, puede aportar contaminantes al muestreador y por tanto se incurriría en sobreestimaciones.

En la Tabla 8 se muestran las concentraciones en agua determinadas mediante el despliegue de Al-EVA en los puntos de monitoreo seleccionados. De los siete puntos de monitoreo en los cuales se expusieron los muestreadores, dos de ellos, SP5 (Río Guachal) y SP7 (Suarez) no pudieron ser recuperados. A nivel general, durante el periodo de exposición, la integridad del muestreador se mantuvo, sin embargo, se destacó la presencia de organismos pequeños como por ejemplo caracoles, que se ubicaron sobre la malla de acero, principalmente en Juanchito y Guayabal. Se detectaron 16 plaguicidas (10 OCPs, 4 OPPs, 1 Piretroide y 1 Triazol); para el Dimetoato y Hexaconazol, al no haber sido evaluados a nivel de laboratorio, se procedió de manera similar que para el β-HCH y Aldrin.

Como se puede observar en los resultados para ambos despliegues preliminares, los niveles de concentración varían, para el despliegue con GF-EVA, las mayores concentraciones están en el orden de los mg/L, mientras que para el despliegue con Al-EVA, las concentraciones son del orden de los μg/L. Aunque se tratan de puntos de muestreo diferentes, en épocas diferentes, las mayores

concentraciones en los muestreadores con filtros de fibra de vidrio pueden estar asociadas al sedimento depositado en el interior del material debido a su superficie porosa.

Tabla 8. Concentraciones en agua calculadas a partir del despliegue en campo de los muestreadores Al-EVA en el Río Cauca y tributarios.

Punto	C _w (ng/L), %CV					
	Profos	α -HCH	β -HCH	Dimetoato	γ -HCH	Heptacloro
SP6	186.5 (30,1)	293.6 (18,2)	382.8 (11,3)	1566.4(19,6)	499.8 (17,9)	0.7 (6,3)
SP4	70.7 (15,3)	176.7 (22,6)	299.3 (10,3)	nd	695.2 (28,3)	1.1 (9,3)
SP3	126.4 (18,9)	291.4(17,6)	412.8 (22,6)	984.4 (23,9)	119.9 (21,9)	0.8 (10,5)
SP2	105.6 (21,0)	400.9 (11,3)	199.3 (26,9)	921 (19,3)	628.8(12,9)	1.6 (5,6)
SP1	86.2 (13,2)	194.1 (19,2)	117.7 (18,8)	887.7 (22,7)	356.9 (26,9)	1.3 (10,2)

Punto	C _w (ng/L), %CV					
	Fenclorfos	Clorpirifos	Hexaconazol	4,4'-DDE	Endrín	4,4'-DDD
SP6	41.0 (15.9)	46.4 (5.6)	nd	0.6 (13.0)	37.5 (22.3)	nd
SP4	nd	236.1 (8.6)	406.6 (27.9)	0.3 (15.2)	62.8 (30.2)	0.9 (3.6)
SP3	10.5 (21.5)	41.7 (11.3)	760.5 (18.5)	1.4 (8.8)	82.7 (11.5)	1.2 (6.1)
SP2	nd	87.8 (9.4)	325.6 (22.3)	0.6 (7.6)	54.2 (12.9)	nd
SP1	nd	89.9 (11.3)	nd	0.3 (7.3)	21.7 (25.6)	nd

Punto	C _w (ng/L), %CV			
	p,p'-DDT	Metoxicloro	λ -Cihalotrina	Endosulfán I
SP6	11.0 (5.9)	16.4(15.2)	5.2 (8.8)	72.5 (10.9)
SP4	nd	17.5(6.3)	nd	34.3 (9.6)
SP3	2.5 (9.2)	16.4 (7.8)	5.1 (4.9)	133.5 (20.3)
SP2	nd	27.9 (6.0)	nd	68.5 (15.2)
SP1	nd	16.3 (5.2)	5.9	58.1 (8.2)

nd: No detectado

Comparando las concentraciones de plaguicidas obtenidas con los muestreadores Al-EVA y resultados publicados en aguas del Río Cauca a través de muestreo puntual (Tabla 9), en su mayoría, las concentraciones encontradas están en el mismo orden de magnitud, principalmente para Clorpirifos, Endosulfán I, Heptacloro y Metoxicloro. Por su parte, entre los plaguicidas encontrados a través del muestreo con EVA, el Dimetoato presentó las mayores concentraciones, con una concentración máxima de 1566.4 ng/L, resultado que difiere de lo reportado a través de muestreo puntual en aguas del río (<100 – 240 ng/L); dicha discrepancia puede estar asociada tanto al mecanismo de muestreo utilizado (muestreo pasivo versus muestreo puntual), así como a las

diferencias temporales y espaciales de toma de muestra. Sin embargo, es preciso recordar que, para el Dimetoato, el valor de K_{EVA-W} , fue estimado por medio de la ecuación de relación $K_{EVA-W} - K_{ow}$, y dado el papel fundamental que juega este coeficiente en el cálculo de C_w , una subestimación de este valor puede generar una sobreestimación de las concentraciones en la fase acuosa.

Tabla 9. Datos de plaguicidas determinados en aguas del Río Cauca a través de muestreo puntual.

Compuesto	Concentración en agua (ng/L)	Referencia
α -HCH	8 - 51	[28]
γ -HCH	23	[28]
	<9,2 - 230	[29]
Metoxicloro	22	[28]
Profos	96	[28]
Dimetoato	240	[28]
	<100	[30]
Endosulfán I	<10 - 50	[30]
	16 - 235	[29]
Heptacloro	8	[28]
	<0,3	[29]
Clorpirifos	15	[28]
	8,1 - 239	[29]

Con las Ec. 1 y 2 del Capítulo 1 se calculó de manera determinística el riesgo ecológico asociado a la presencia de los plaguicidas en agua. Comparando las concentraciones promedio obtenidas en este ensayo preliminar con los parámetros toxicológicos reportados para los niveles tróficos más susceptibles, para plaguicidas como el α -HCH, Endrín, Endosulfán I, Metoxicloro, Clorpirifos y Dimetoato, los niveles determinados en el agua superan los umbrales de toxicidad (Tabla 10), por lo cual se obtienen cocientes de HQ superiores a la unidad. Lo anterior supone en primera instancia una alta probabilidad de riesgo de los organismos que están en contacto con las aguas del Río Cauca.

Tabla 10. Parámetros toxicológicos y cociente de riesgo calculado con las concentraciones de plaguicidas determinadas en aguas del Río Cauca.

Plaguicida	UET (ng/L)	AF	Parámetro toxicológico - Nivel trófico ¹	PNEC	MEC	HQ
α-HCH	370000	1000	EC50 - Invertebrado	370	471.4	1.3
γ-HCH	1900000	10	NOEC - Algas	190000	860.1	0.005
β-HCH	1565000 ²	1000	LC50-Invertebrado	1565	282.4	0.2
4,4'-DDE	1000	1000	EC50 - Invertebrado	1	0.7	0.7
4,4'-DDD	9000	1000	EC50 - Invertebrado	9	1.1	0.1
DDT	130000	100	NOEC - Peces	1300	6.8	0.005
Heptacloro	7000	1000	LC50 - Peces	7	1.1	0.2
Endrín	730	1000	LC50 - Peces	0,73	51.8	71.0
Endosulfan I	0,1	100	NOEC - Peces	0,001	73.4	73400
Metoxicloro	780	1000	EC50 - Invertebrado	0,78	18.9	24.2
Clorpirifos	140	10	NOEC - Peces	14	100.4	7.2
Profos	64000	10	NOEC - Peces	6400	115.1	0.02
Dimetoato	40000	10	NOEC - Invertebrados	4000	8489.9	2.1
Fenclorfos	740000	1000	LC50 - Peces	740	25.7	0.03
λ-Cihalotrina	250	10	NOEC - Peces	25	5.4	0.2
Hexaconazol	1700000	1000	EC50 - Algas	1700	2830.9	1.7

¹ PPDB: Pesticide Properties DataBase (sitem.herts.ac.uky), - <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

² EPISuite (Software US-EPA. www.epa.gov)

4.6 Perspectivas y recomendaciones

De manera general, la implementación de los muestreadores pasivos en aguas del río Cauca fue satisfactoria, por sobre las condiciones que este tipo de escenarios naturales plantea. Las complicaciones principales estuvieron relacionadas con la ubicación y seguridad de los muestreadores; se recomienda ubicar los puntos de monitoreo en lugares poco expuestos a la población, seguros para la maniobra de despliegue y adicionalmente se debe tener presente el nivel del río y la temporada de exposición para evitar la pérdida de los muestreadores o su mal funcionamiento.

La implementación del sistema de muestreo pasivo con EVA muestra ser una herramienta rentable y relativamente simple para medir contaminantes orgánicos en ambientes acuáticos; sin embargo, debido a que el proceso de captación de los compuestos en el material puede ser afectado por diferentes factores medioambientales por ejemplo materia orgánica, salinidad, condiciones hidrodinámicas, temperatura, entre otros, es importante evaluar tanto a nivel de campo como de laboratorio este tipo de condiciones para observar el verdadero impacto en el proceso de difusión pasiva que se lleva a cabo en el muestreador. Un factor que debe ser evaluado en el futuro, consiste en la determinación del impacto del biofouling, ya que superficies no protegidas sumergidas en agua

pueden ser colonizadas por bacterias o por especies de flora y fauna que pueden formar una biopelícula, la cual puede afectar el proceso de transferencia de masa [10].

5. Conclusiones

El EVA soportado en filtros de fibra de vidrio o en aluminio mostró ser un polímero con capacidad de captación de plaguicidas, sin embargo, para aguas con elevado contenido de sedimento, materia orgánica, sólidos disueltos o suspendidos, se hace necesario superficies menos porosas o un sistema de protección del material adsorbente. Este tipo de muestreadores muestran ser una herramienta de muestreo rentable, versátil y relativamente simple para medir contaminantes orgánicos como los plaguicidas, sin embargo, observó principalmente su afinidad por compuestos hidrofóbicos con valores de Log Kow superiores a 4.0.

6. Referencias

- [1] St. George, T. *et al. Environ Pollut.*, 2011, 159(14), 481–486.
- [2] Sierra, J. *et al. Rev Ciencias*, 2012, 16, 131–143.
- [3] De Gerónimo, E. *et al. Chemosphere*, 2014, 107, 423–31.
- [4] Meire, R. *et al. Chemosphere*, 2015, 144, 2175–2182.
- [5] Páez I y Martínez J. *Temas agrarios*, 2015, 20(2): 30-42.
- [6] Wong M. *et al. Chemosphere*, 2005, 60(6):740.
- [7] Sharma B. *et al. Environ Int.*, 2014, 66: 48.
- [8] Página web, Convenio de Estocolmo. (2009).
<http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- [9] Roberts J. y Routt J. Organophosphate Insecticides. En: Recognition and Management of Pesticide Poisonings. 6 ed. Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency, EPA, Whashington, USA, pp. 43-55.
- [10] Vrana B. *et al. TrAC*, 2005, 24(10): 845–868.
- [11] Mills G., Fones G., y Booij K. (2011). Passive Sampling Technologies. En: Chemical Marine Monitoring: Policy Framework and Analytical Trends. (P. Quevauviller, P. Roose, y Gert Verreet. Ed.). John Wiley & Sons, Ltd., West Sussest, UK, pp. 397-432.
- [12] Perron M. *et al. Environ Toxicol Chem.*, 2013, 32(10): 2182–2189.
- [13] Jhelum V., Basu D. y Patanjali P. *J Sci Ind Res.*, 2009, 68: 839-850.
- [14] Pascall M. *et al. J Agric Food Chem.*, 2005, 53 (1): 164-169.
- [15] Wilcockson JB y Gobas F. *Environ Sci Technol.*, 2001, 35(7): 1425–1431.
- [16] Harner T, *et al. Environ Sci Technol.*, 2003,37(11), 2486–2493.
- [17]. Genualdi S. y Harner T. *Environ Sci Technol.*, 2012, 46: 7661-7668.
- [18]. Wu R., Harner T. y Diamond M. *Atmos Environ.*, 2008, 42(24): 6131–6143
- [19]. Raub K., Vlahos P. y Whitney M. *Mar Environ Res.*, 2015, 109:148–58.
- [20]. Meloche L, *et al. Environ Toxicol Chem.*, 2009, 28(2):247–253.
- [21]. Tucca F., Moya H. y Barra R. *Mar Pollut Bull.*, 2014, 88:174–179.
- [22] Palencia M., Vera M. y Rivas B. *J Memb Sci.* 2014, 466, 192–199
- [23] Protocolo: determinación de bifenilos policlorados (PCB) en aguas por cromatografía de gases con detector de captura de electrones, IDEAM, 2013.
- [24] Parinya P. *et al. Crit Rev Anal Chem.*, 2016, 46(2): 93–105

- [25] Lehotay S. y Anastassiades M. *J Anal Chem*, 2005, 77 (24): 8129–8137.
- [26] Poole C. *J Chromatogr A*, 2007, 1158(1-2): 241250.
- [27] SANTE (2015). Guidance of Health and Food Safety, SANTE/11945/2015. Analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Guía. Unión Europea, 42 pp.
- [28] Sarria, R., 2015. Desarrollo de una herramienta para la gestión de la calidad del agua del Río Cauca en su paso por el Departamento del Valle basado en sistemas inteligentes, Departamento de química. Universidad del Valle: Cali, Colombia.
- [29] Benitez-Campo N. *et al. Rev Ciencias Univalle*, 2012, 16:131-143.
- [30] Bueno Zabala K., Pérez-Vidal A. y Torres-Lozada P. *Rev. ing. univ. Medellín*, 2013, 13(24): 59-75.

Capítulo 3

Determinación de Bisfenol A, plaguicidas organoclorados y compuestos farmacéuticos en *Hypostomus plecostomus* (corroncho) obtenido en aguas del Río Cauca

Resumen

Gran cantidad de sustancias orgánicas contaminantes llegan a las aguas superficiales, se ha evidenciado que la presencia de determinados compuestos químicos puede llegar a afectar las diferentes especies que habitan los ecosistemas, causando efectos adversos en su comportamiento, reproducción y crecimiento. En Colombia, pocos son los estudios que se han llevado a cabo en la determinación de la bioacumulación de sustancias orgánicas en vertebrados acuáticos nativos de las aguas del Río Cauca. El objetivo de esta investigación consistió en el análisis de diferentes contaminantes orgánicos, entre ellos el Bisfenol A (BPA), 18 plaguicidas y tres compuestos farmacéuticos, Acetaminofén (ACE), Ibuprofeno (IBU) y 17- α -etinilestradiol (EE2) en muestras de tejido muscular de peces de la especie *Hypostomus plecostomus* (corroncho) obtenidos en dos zonas ubicadas en aguas del Río Cauca a su paso por la ciudad de Cali. Se utilizó y validó el método QuEChERS como método extractivo; el análisis químico-instrumental se llevó a cabo por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-ITQ-MS²). En las muestras analizadas, se detectaron cinco OCPs (α -HCH, β -HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, p',p'-DDT), un OPP (Clorpirifos), BPA, EE2 y ACE, en un rango de concentración entre 2.5 y 20 $\mu\text{g/kg}$ (en peso húmedo). La importancia de este trabajo radica en que la especie estudiada cobra una elevada importancia en aspectos ecológicos ya que se puede considerar como vehículo de exposición humana a este tipo de compuestos contaminantes, puesto que población aledaña al río lo consume con frecuencia.

1. Introducción

Las fuentes de agua dulce reciben continuamente sustancias químicas de diferente índole producto de las actividades urbanas, industriales y agrícolas. Entre los miles de compuestos químicos orgánicos liberados a al medio ambiente se encuentran los plaguicidas, compuestos farmacéuticos (CF) y compuestos de uso industrial como el Bisfenol A (BPA). La evaluación de la presencia de plaguicidas se ha venido estudiando desde hace mucho tiempo ya que estos pueden ocasionar la muerte de organismos, cánceres, perturbaciones del sistema endocrino, daños celulares, efectos teratogénicos, efectos intergeneracionales, entre otros [1,2]. Por su parte, en lo que respecta a los compuestos farmacéuticos, su presencia y categorización como contaminantes emergentes es relativamente

reciente; este tipo de compuestos se ha encontrado en tipo de fuentes de agua, superficiales, subterráneas y agua potable. Aunque los CF no son persistentes puesto que pueden degradarse con mayor facilidad que muchos plaguicidas, su persistencia en el medio ambiente radica en su continua liberación debido al uso diario que se le da por parte de la población humana e incluso en la ganadería [3].

La cuenca hidrográfica del Río Cauca es de vital importancia a nivel nacional, puesto que brinda diferentes beneficios a las poblaciones directamente usuarias del río [4]. A nivel general, el uso en agricultura es el sector de mayor demanda hídrica, seguido por el sector industrial, y a su vez se convierten en sectores aportantes a la contaminación del río junto con las aguas residuales de los municipios, que son vertidas directamente sin un tratamiento específico.

La persistencia y las constantes descarga de contaminantes a las fuentes de agua genera un grave problema ambiental en los ecosistemas acuáticos, ya que, algunos de ellos presentan altas tasas de bioacumulación y biomagnificación, así como diversidad de efectos nocivos que amenazan la biota natural pudiendo llegar a afectar la salud humana [5]. Debido a la solubilidad parcial o total, los contaminantes se pueden alojar en la columna de agua y, dada la capacidad de algunos de ellos para adsorberse en partículas, pueden encontrarse en los sedimentos de los ecosistemas acuáticos. Los peces que suelen habitar el fondo de los ríos o lagos, como es el caso del *Hypostomus plecostomus* (“corroncho o cuchita”) que corresponde a la especie utilizada en este estudio, son organismos bastante afectados debido a un nivel de exposición alto ya que los contaminantes disueltos en el agua o reemitidos por los sedimentos pueden ingresar a los organismos por diferentes rutas, ya sea por exposición dérmica debido a la absorción directa a través de la piel, por inhalación debida a la absorción a través de las branquias durante la respiración y por vía oral, al beber agua y alimentarse [6]. Los peces se pueden considerar entonces, como indicadores de contaminación ambiental, en donde los contaminantes se pueden almacenar biológicamente en diferentes partes el organismo, principalmente en el tejido graso, incluidas las membranas celulares [5,6].

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente estudio tuvo como objeto determinar a nivel exploratorio la presencia de contaminantes orgánicos (plaguicidas, tres compuestos farmacéuticos y de BPA) en el tejido muscular de la especie *Hypostomus plecostomus* colectada en dos puntos del río Cauca a su paso por la ciudad de Cali. A su vez, se buscó establecer de manera preliminar el riesgo en salud asociado al consumo de este pez por poblaciones aledañas al río.

2. Metodología

2.1 Puntos de muestreo, toma y conservación de las muestras

Los pescados fueron obtenidos de dos zonas ubicadas sobre el Río Cauca mediante captura artesanal de las especies por un pescador local, entre los meses de marzo y mayo de 2017. Los puntos de monitoreo se identificaron como Calimio Decepaz (S1: 3°24'39.2" N, 76°27'56.1" O) y Paso del comercio (S2: 3°29.596'N, 76°28.944' O). Como se observa en la Fig. 1, S1 está ubicado 4 Km posterior a la descarga del canal CVC sur; este canal se localiza frente a la zona del río que recibe las filtraciones de los lixiviados producidos en el antiguo basurero de Navarro y recoge las aguas de los ríos Lili, Meléndez y Cañaveralejo; por su parte, S2 está ubicado a la salida de la ciudad de Cali, hacia la zona norte, localizado a 2.7 Km después de la descarga del efluente de la planta de aguas residuales (PTAR) de Cañaveralejo.

Se capturaron por punto de muestreo, alrededor de cinco peces de la misma especie entre machos y hembras con diferente grado de madurez sexual (maduro, inmaduro, en maduración.). Los pescados se refrigeraron y reservaron en bolsas plásticas con sello hermético para su posterior tratamiento en el laboratorio. Individualmente, los peces fueron despojados de su piel, cabeza, órganos genitales e intestinales, etc., sólo el músculo fue conservado para su posterior análisis.

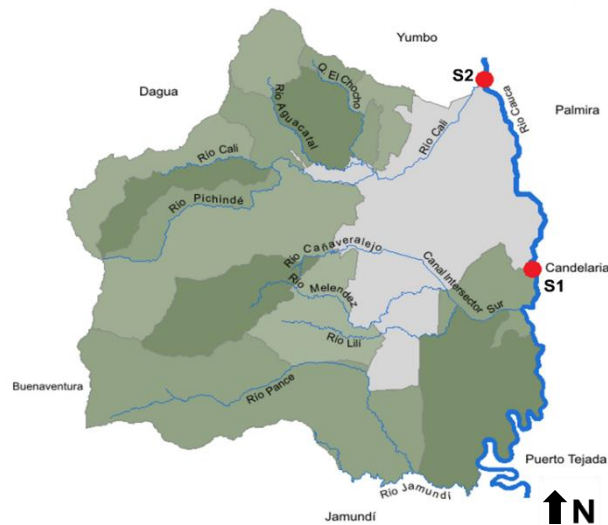


Figura 1. Área de estudio, ubicación de los puntos de toma de muestra

2.2 Métodos analíticos e instrumentales

2.2.1 Analitos de estudio

Se analizaron 21 compuestos orgánicos, entre ellos 18 plaguicidas, 3 compuestos farmacéuticos y 1 contaminante de uso industrial. Entre los plaguicidas, se analizaron 11 compuestos organoclorados (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, p,p'-DDT, Heptacloro, Aldrin, Endosulfán I, Endrín, Metoxicloro), 4 organofosforados (Profos, Fenclorfos, Clorpirifos, Famfur), 1 piretroide (λ -Cihalotrina) y un acilaminoácido (Metalaxil-M). Los CF analizados fueron: IBU, ACT y EE2 y como contaminante industrial, se analizó el Bisfenol A (BPA). Se trabajó con estándares de alta calidad con purezas superiores al 98 %; tanto los plaguicidas, CF y BPA se obtuvieron individualmente en Chem Service, Dr. Ehrenstorfer y Sigma Aldrich.

2.2.2 Método de extracción

Para extraer los contaminantes del músculo de pescado, se utilizó la versión del año 2003 del método QuEChERS, método inicialmente utilizado para el análisis de frutas y verduras [7,8]. Para ello, en un tubo de 50 mL se pesó 5 g de músculo de pescado (peso húmedo, p.h) triturado y homogeneizado, a continuación, se adicionó 2.5 mL de agua desionizada y se agitó en vortex por 1 min. A la mezcla se agregó 5 mL de acetonitrilo como solvente de extracción, se agitó (por 1 min) y se adicionó 2.0 g de sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4 , 98 %, UCT-ENvironclean) y 0.5 g de cloruro de sodio (NaCl , 99.8 %, Sigma Aldrich) con posterior agitación (1 min.) y centrifugación (3.500 rpm, 1 min.). La limpieza de los extractos se llevó a cabo por el método de dispersión en fase sólida (d-SPE), en donde, 2 mL del extracto orgánico obtenido en el proceso de extracción se mezcló con 300 mg de MgSO_4 , 100 mg de Octadecilsilano (C_{18} , UCT-ENvironclean) y 100 mg de una amina primaria (PSA, UCT-ENvironclean). Finalmente, después de la agitación y centrifugación por 1 y 5 min respectivamente, se tomó una alícuota de 1 mL del extracto orgánico, se depositó en un tubo de 2 mL y mediante una corriente suave de nitrógeno se llevó a sequedad. Finalmente, al extracto seco se adicionó 50 μL de N-trimetilsililimidazol (TMSI, 85%, Sigma Aldrich), se agitó por 1 min, se adicionó 1 mL de hexano y una alícuota de 800 μL se dispuso en un vial para su posterior análisis cromatográfico. Cabe resaltar que la reacción con TMSI se utilizó para derivatizar los CF y el BPA, permitiendo mejorar el análisis por GC de estos compuestos; dicho proceso no afectó la estabilidad o recuperación de los demás contaminantes objeto de estudio.

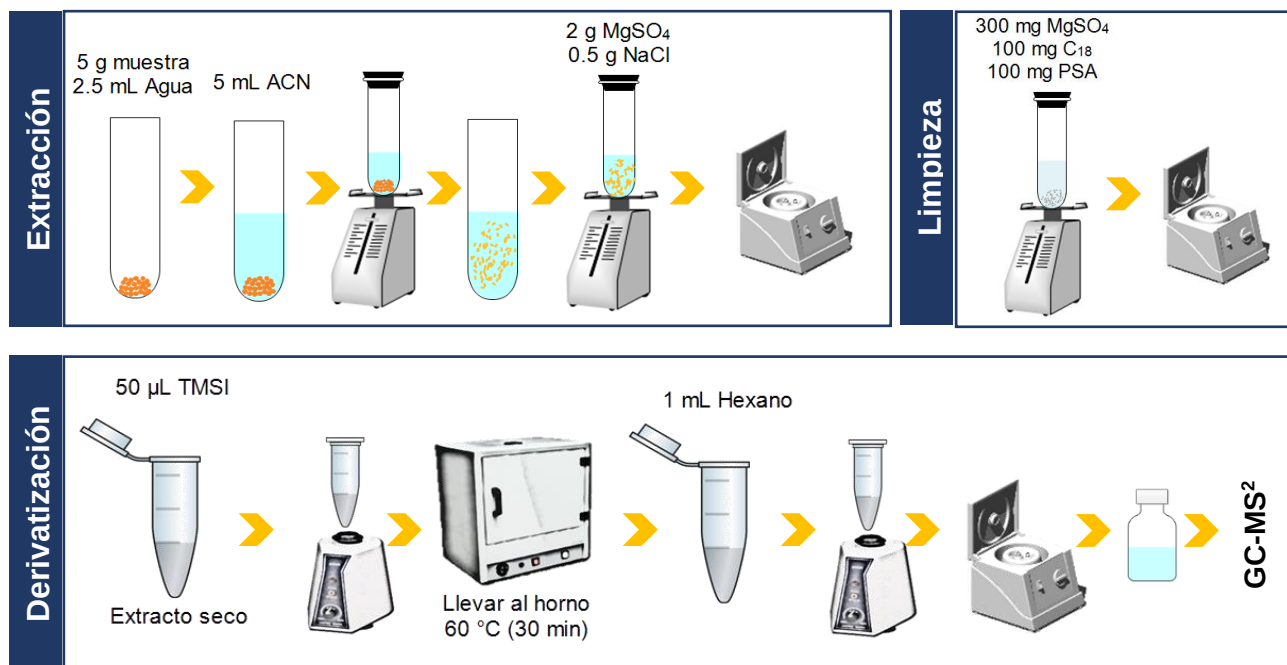


Figura 2. Esquema proceso extractivo de plaguicidas, BPA y compuestos farmacéuticos en el tejido del pez.

2.2.3 Método instrumental

Para el análisis cuantitativo se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con trampa iónica cuadrupolar (Thermo Scientific ITQ 700™ GC/MS). Detalles de la configuración del cromatógrafo y del espectrómetro de masas se muestran en el capítulo 1 sección 2.2.1.2.

2.2.4 Parámetros de calidad

La eficiencia en la extracción de los analitos se probó mediante la aplicación de 100 µL de una solución con plaguicidas (4.5 mg/L en hexano:acetona 80:20 v/v) e igual cantidad de una solución con CF y BPA (4.5 mg/L en acetonitrilo) por cada 5 g de músculo de pescado (húmedo). Estas cantidades representaron en el extracto final de análisis una concentración de 90 µg/kg. Las muestras fortificadas se agitaron vigorosamente y se dejaron por 24 h en interacción con la matriz. La recuperación de los analitos en cada método extractivo se determinó por triplicado comparando las áreas cromatográficas entre los extractos fortificados obtenidos en cada método y estándares en matriz preparados a la misma concentración. Los estándares en matriz fueron preparados con muestras de músculo de pescado sin fortificar, siguiendo el protocolo de extracción, sin embargo, antes de la

reconstitución con hexano, se adicionó 20 µL de la solución de plaguicidas (4.5 mg/L) e igual cantidad de la solución con CF y BPA (4.5 mg/L) completando con hexano hasta 1 mL. Los estándares en matriz fueron igualmente comparados con un estándar en solvente a la misma concentración para la determinación del efecto de los coextractivos en las áreas cromatográficas (efecto matriz).

Se determinaron diferentes parámetros de calidad analítica; entre ellos, la precisión y exactitud de la metodología extractiva seleccionada, el rango lineal de análisis y la sensibilidad. La determinación cuantitativa e instrumental se llevó a cabo por calibración externa. Se construyeron curvas de calibración en matriz en un rango de concentración entre 0.2 a 250 µg/L. La precisión y exactitud (expresada en términos de CV) se determinó fortificando muestras de pescado (por duplicado) en tres niveles de concentración (20, 50 y 90 µg/L en extracto final) fortificando con 22.2, 55.5 y 100.0 µL de las soluciones de los analitos a 4.5 mg/L, las muestras se agitaron vigorosamente y se dejaron bajo interacción por 24 h para su posterior extracción intra e interdía. La sensibilidad metodológica e instrumental se evaluó mediante el cálculo de los límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) basados en relaciones señal/ruido (S/N) de 3 y 10 respectivamente.

2.3 Caracterización del riesgo

La caracterización del riesgo en salud humana por exposición oral debida a la ingesta de pescado contaminado se realizó según los lineamientos de la evaluación de riesgo potencial establecidos por la US EPA [9]. Para tal fin, se calculó inicialmente la ingesta diaria (ID) de los diferentes contaminantes mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$ID = \frac{C \times D \times FE}{B} \quad (1)$$

Donde C, D y B representan respectivamente, la concentración del contaminante en el tejido del pez (µg/g p.h), la ingesta diaria promedio estimada (g/día), y el peso corporal promedio considerado (kg). FE es un factor de exposición (sin unidades) que, como se observa en la Ecuación 2, depende de la frecuencia de exposición (F, días/año) multiplicada por la duración de esta (DR, años) y dividida por el periodo en el cual la dosis es promediada (AT, días); éste último factor corresponde básicamente a la edad del individuo si la fuente de exposición es constante [9].

$$FE = \frac{F \times DR}{AT} \quad (2)$$

Para la determinación del riesgo de efectos tóxicos diferente al cáncer, se calculó el cociente de riesgo HR como parámetro de caracterización mediante la siguiente ecuación:

$$HR = \frac{IDE}{RfD} \quad (3)$$

Donde RfD es la dosis de referencia tóxica ($\mu\text{g/kg p.c/día}$). Para valores de $HR \geq 1$ se considera que existe un riesgo para la salud por el consumo del alimento contaminado [9,10].

El riesgo cancerígeno (RC) se calculó utilizando la Ecuación 4, en donde SF (Slope Factor) es un factor de pendiente de potencia carcinógena que se puede interpretar como una estimación del posible incremento (probabilidad) en la incidencia de cáncer en una población por unidad de dosis de consumo durante la vida [9].

$$RC = ID \times SF \quad (4)$$

En este caso, para el cálculo de la ID, el AT utilizado corresponde a la expectativa de vida del individuo, ya que la probabilidad de que se manifieste el efecto de cáncer puede darse a lo largo de toda la vida. El límite generalmente aceptable del incremento de riesgo cancerígeno debido a un conjunto de más de una sustancia en lugares contaminados es de 1×10^{-5} .

Los parámetros utilizados en estas ecuaciones se tomaron de una encuesta realizada por el grupo de investigación GICAMP en el año 2013 a mujeres lactantes pertenecientes a la zona de estudio y cuya dieta incluía el consumo frecuente de pescado extraído del Río Cauca. La encuesta mostró que el consumo de pescado promedio reportado fue 0.014 kg/día con un valor máximo de 0.0263 kg/día y mínimo de 0.00236 kg/día . La frecuencia de exposición fue 98 días/año con máximo de 162 días/año y mínimo de 41 días/año ; la duración de la exposición promedia fue 21 años con máximo de 29 años y mínimo de 15 años , estos valores correspondieron a la edad de las mujeres encuestadas. Los valores máximo y mínimo del peso corporal para las mujeres de la zona fueron 62.8 kg y 50.5 kg con un promedio de 56.8 kg .

3. Resultados y discusión

3.1 Características de la matriz de análisis y parámetros de calidad del método extractivo

El músculo de pescado es una matriz biológica compleja; los principales componentes químicos de la carne de pescado son: agua, proteínas y lípidos, que constituyen aproximadamente el 98 % de la masa

total de la carne; como componentes minoritarios se pueden encontrar carbohidratos, vitaminas y minerales, entre otros [11]. El tejido muscular del *Hypostomus plecostomus* proveniente del Río Cauca, presentó un porcentaje de humedad promedio del 79.9 ± 3.1 %, un porcentaje de grasa del 3.9 ± 0.9 % y un contenido de proteína estimado de 16.5 ± 1.8 %. Desde el punto de vista analítico y de preparación de muestra, entre los componentes constituyentes de esta matriz, los lípidos representan el mayor desafío, puesto que, al ser compuestos mayoritarios en la matriz y debido a su relativa solubilidad en el solvente de extracción utilizado, la cantidad de estos compuestos en los extractos pueden perjudicar el análisis cromatográfico y la detección de los analitos de estudio.

En la Fig. 3 se muestra la distribución de los porcentajes de recuperación promedio (%R) y los coeficientes de variación (% CV) obtenidos para el método extractivo. De manera general, para la mayoría de los compuestos los %R fueron altos y enmarcados dentro del rango aceptable de 70 y 120% [21] y %CV inferiores al 15%. El IBP fue el único compuesto cuyo %R promedio estuvo por debajo del 70%; este compuesto es un ácido débil (pKa de 4.8) y como se muestra en la Fig. 4, empieza a desprotonarse a un pH próximo a 3.5 [12]. El pH en la etapa extractiva y de limpieza de la metodología QuEChERS fue de 5.1 y 5.5 respectivamente, por tanto, a estos valores de pH la especie desprotonada del IBP tendería a prevalecer y a formar sales que son más solubles en agua, disminuyendo la transferencia hacia el solvente orgánico y por tanto ocasionando las pérdidas. Adicionalmente, se ha registrado que, para compuestos ácidos, las bajas recuperaciones y subestimaciones de las concentraciones pueden ser debido a la formación de enlaces covalentes entre componentes de la matriz y los analitos; así mismo, estos compuestos pueden interactuar fuertemente con el PSA, adsorbente de carácter básico (amino-adsorbente) utilizado en el proceso de limpieza [7,13].

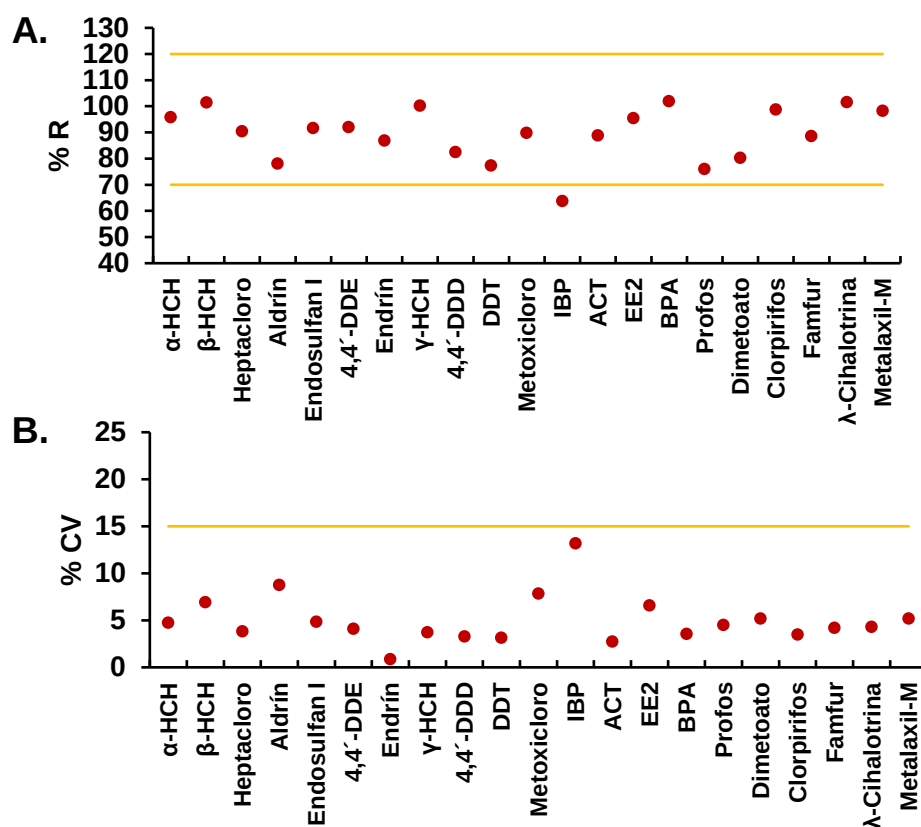


Figura 3. Porcentajes de recuperación (%R) y coeficientes de variación (%CV) de OCPs, OPPs, BPA y CF obtenidos con el método QuEChERS implementado.

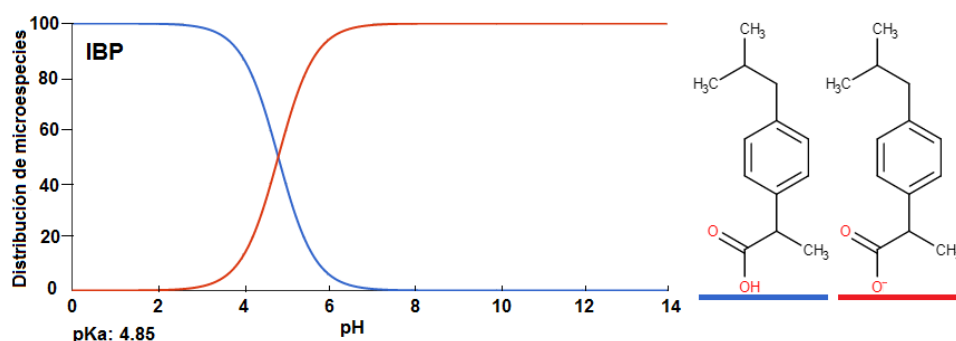


Figura 4. Diagramas de distribución de especies del IBP y sus respectivos iones asociados a distintos valores de pH

El efecto de matriz fue otro parámetro estudiado, ya que este es un factor que compromete drásticamente los resultados cuantitativos [7, 14]. En métodos de cromatografía gaseosa, se observa por lo general un aumento y mejora en la intensidad y en la forma de los picos cromatográficos cuando

se inyectan los analitos en presencia de una matriz, esto se debe a que los sitios activos del inyector son bloqueados por componentes de la matriz, lo que evita la degradación o adsorción térmica del compuesto analizado [7,14]. Adicionalmente, estos componentes de mayor abundancia en el extracto pueden también bloquear los sitios activos en la columna cromatográfica dando como resultado, una elución más rápida de los analitos por la disminución de las interacciones entre estos y los sitios activos de la columna, y por tanto conducir a menores pérdidas de intensidad [16]. Con el fin de evaluar la influencia de la matriz en el análisis, muestras de pescado fueron fortificadas después de la extracción, y las áreas (A_M) fueron comparadas con las de los estándares inyectados en solvente (A_S) a 90 µg/L. El efecto matriz se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\%EM = \frac{A_M}{A_S} \times 100 \quad (3)$$

En la Fig. 5 se muestra como diagramas de barras los %EM obtenidos; teniendo en cuenta que un %EM de 100 indica un efecto matriz nulo puesto que no hay diferencia entre las áreas cromatográficas. Se observó para la mayoría de los plaguicidas aumentos considerables en las áreas cromatográficas a excepción del 4,4'-DDD, y EE2-silanizado. Generalmente, las moléculas con grupos funcionales particulares como por ejemplo compuestos organofosforados (-P=O), carbamatos (-O-CO- NH-), compuestos hidroxilo (-OH), compuestos amino (-NH-), imidazoles, N = y derivados de urea (-NH CO NH-) tienden a presentar los mayores efectos de matriz debido a la capacidad que tienen sus grupos funcionales a interactuar con la superficie de la entrada del inyector o por su tendencia a degradarse cuando se inyectan en solvente[7,14,16]; en concordancia con lo anterior, los plaguicidas organofosforados evaluados presentaron los mayores %EM. Debido al evidente efecto de los componentes de matriz en las áreas cromatográficas, la cuantificación incluyó la preparación de curvas de calibración con ajuste matricial para compensar dichos efectos y evitar posibles sub o sobre estimaciones de las concentraciones de los contaminantes en la muestra de análisis.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de calidad determinados para el método extractivo e instrumental. Los %R estuvieron entre 67.7 y 101.9%, los LD y LC entre 0.08-6.48 µg/g y 0.2-16.2 µg/g respectivamente. Las curvas de calibración con ajuste matricial presentaron coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0.997.

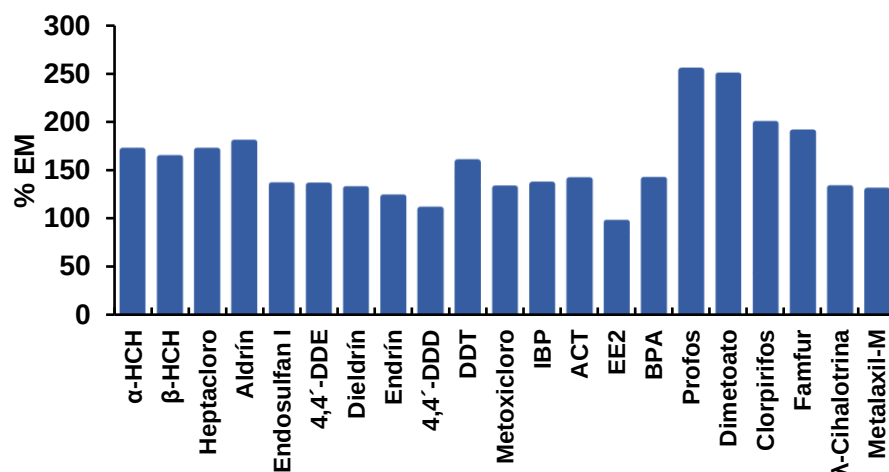


Figura 5. Porcentajes de efecto de matriz (%EM) calculados para los plaguicidas estudiados.

Tabla 1. Resumen de los parámetros de calidad determinados para la metodología extractiva e instrumental implementada en la extracción de plaguicidas en muestras de pescado.

Compuesto	% Recuperación	%CV	%EM	LD (ug/g)	LC (ug/g)	RL*
α-HCH	95.8	4.8	170.3	1.40	3.5	3.8-110.2
β-HCH	101.4	6.9	162.7	2.24	5.6	5.8 – 130.2
γ-HCH	100.2	3.7	127.6	1.32	3.3	3.5 – 131.2
Heptacloro	90.4	3.9	170.4	2.28	5.7	6.1 – 150.3
Aldrin	78.0	8.8	178.5	1.44	3.6	3.9 – 140.3
Endosulfán I	91.6	4.9	134.3	2.32	5.8	6.1 – 130.6
4,4'-DDE	92.0	4.1	134.1	1.12	2.8	3.2 – 150.6
Endrin	86.8	0.9	121.7	2.24	5.6	6.3 – 140.0
4,4'-DDD	82.4	3.3	109.2	1.64	4.1	4.6 – 142.3
p,p'-DDT	77.4	3.2	158.3	2.28	5.7	6 – 130.4
Metoxicloro	89.8	7.9	130.9	2.00	5.0	5.5 – 120.6
Profos	75.9	4.5	253.2	5.44	13.6	14.1 – 120.9
Fenclorfos	80.3	5.2	248.3	7.28	18.2	20.3 – 120.9
Clorpirifos	98.7	3.5	198.2	4.08	10.2	13.2 – 150.3
Famfur	88.5	4.2	189.3	6.44	16.1	18 – 120.9
λ-Cihalotrina	101.5	4.3	131.5	5.04	12.6	13.6 – 120.6
Metalaxil-M	98.2	5.2	128.6	6.48	16.2	18.1 – 120.9
IBP	67.7	13.2	135.1	0.40	1.0	1.2 – 90.5
ACT	88.8	2.8	139.5	0.20	0.5	0.6 – 90.8
EE2	95.5	6.6	95.3	1.00	2.5	2.8 – 110.3
BPA	101.9	3.6	140.1	0.08	0.2	0.3 – 90.5

*RL: Rango lineal para las curvas con ajuste matricial

3.2 Presencia de plaguicidas, BPA y CF en *H. Plecostomus*

Entre los peces capturados en los sitios de muestreo, se seleccionaron aleatoriamente seis en cada punto; en la Tabla 2 se muestra el código asignado, el sexo determinado para cada organismo y su

longitud. Debido a la dificultad para diferenciar el sexo de los peces a la hora de su captura, la distribución de sexos no fue homogénea, en Calimio Decepáz por ejemplo, el sexo de los peces analizados estuvo conformado en un 50% por machos inmaduros (Mi), un 33% por hembras maduras (Hm) y un 17% por hembras inmaduras; por su parte, en Paso del comercio, un 50% correspondió a Hm, 33% a machos en maduración (Mem) y un 17% por hembras en maduración (Hem).

Tabla 2. Codificación, sexo y longitud de los peces seleccionados para el análisis

Calimio Decepáz			Paso del comercio		
Código	Sexo	Longitud (cm)	Código	Sexo	Longitud (cm)
M1	Mi	16,7	M7	Hm	16,8
M2	Mi	17,8	M8	Hm	18,0
M3	Mi	17,9	M9	Hm	20,0
M4	Hm	17,2	M10	Hem	18,3
M5	Hi	15,6	M11	Mem	19,5
M6	Hm	17,2	M12	Mem	19,6

Mi: Macho inmaduro, Hi: Hembra inmadura, Hem: Hembra en maduración,
Hm: Hembra madura, Mem: Macho en maduración

Las concentraciones de los compuestos analizados en el tejido muscular húmedo de los pescados se muestran en la Fig. 6. De los 18 plaguicidas analizados, 5 de ellos fueron detectados: 4 OCPs (α -HCH, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE y Endosulfán I) y 1 OPPs (Clorpirifos), con frecuencias de detección superiores al 83.3%. Para ambos puntos de muestreo, los rangos de concentración en peso húmero (p.h) determinados para los OCPs fueron los siguientes: 7.1 – 17.8 $\mu\text{g/kg}$ para el α -HCH, 6.9-18.5 $\mu\text{g/kg}$ para el Endosulfán I, <LC- 13.9 $\mu\text{g/kg}$ para 4,4'-DDE, <LC- 9.1 $\mu\text{g/kg}$ para 4,4'-DDD. En cuanto al Clorpirifos el rango estuvo entre 18.7 – 39.9 $\mu\text{g/kg}$. Por otro lado, todos los CF analizados fueron detectados a excepción del IBU que se encontró en el 100% de las muestras de Calimio Decepáz pero sólo en el 33% de las correspondientes al Paso del comercio. El BPA por su parte, se halló en el 100% de las muestras en concentraciones entre 1.0 – 17.8 $\mu\text{g/kg}$ p.h.

Cabe resaltar que, entre los isómeros de HCH evaluados, sólo el α -HCH fue detectado; en otras investigaciones también se ha observado la predominancia de éste isómero en el tejido muscular de peces de las especies *Cyprinus carpio*, *Lisa parsia* y *Chirocentrus dorab* [17, 18]. Lo anterior podría sugerir aplicaciones recientes de la mezcla técnica de HCH (que contiene 55-80% de α -HCH) prohibida en Colombia desde el año 1993, una posible bio y foto-degradación del γ -HCH a α -HCH en el agua o en los sedimentos o su transformación durante el proceso de incorporación de los

contaminantes en el tejido del pez. En cuanto a los metabolitos del DDT, tanto el 4,4'-DDD como el 4,4'-DDE se encontraron en la mayoría de las muestras en concentraciones similares ($p > 0.05$), la ausencia del compuesto parental (p,p'-DDT) puede ser indicio de que no se ha producido una aportación nueva significativa de DDT en los sitios de muestreo.

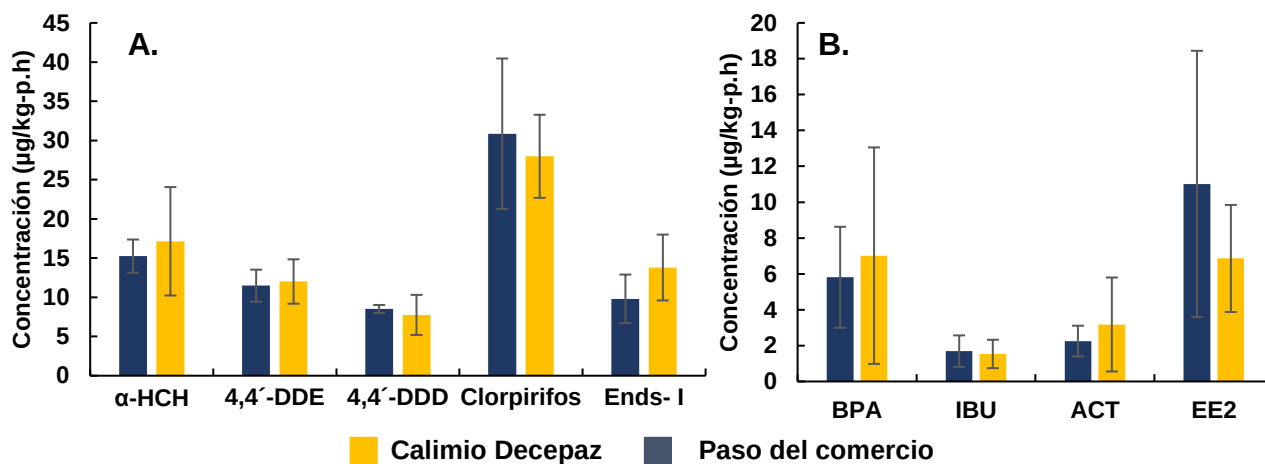


Figura 6. Distribución de concentraciones promedio de plaguicidas (A), BPA y compuestos farmacéuticos (B) en el músculo de *Hypostomus plecostomus*.

Al comparar las concentraciones registradas entre los puntos de muestreo, no se evidenció diferencia significativa entre ellos ($p < 0.05$). A pesar de que el punto en Calimio Decepáz está ubicado en una zona en donde el Río Cauca inicia su paso hacia la ciudad de Cali, es evidente que, en ese punto, el agua ya lleva consigo una elevada carga contaminante proveniente de las aguas superficiales y residuales del canal CVC sur y de la actividad agrícola de los municipios antecesores. En la zona norte en Paso del Comercio, el aporte principal a la contaminación es generado por medio de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR Cañaveralejo) y demás efluentes que son descargados al sistema fluvial. De igual manera, la comparación de las concentraciones en términos del género de los peces (Fig. 7) no evidenció diferencia significativa; sin embargo, la falta de información, caracterización y el número de muestras utilizadas no permite llegar a concluir la influencia del género en los niveles de concentración.

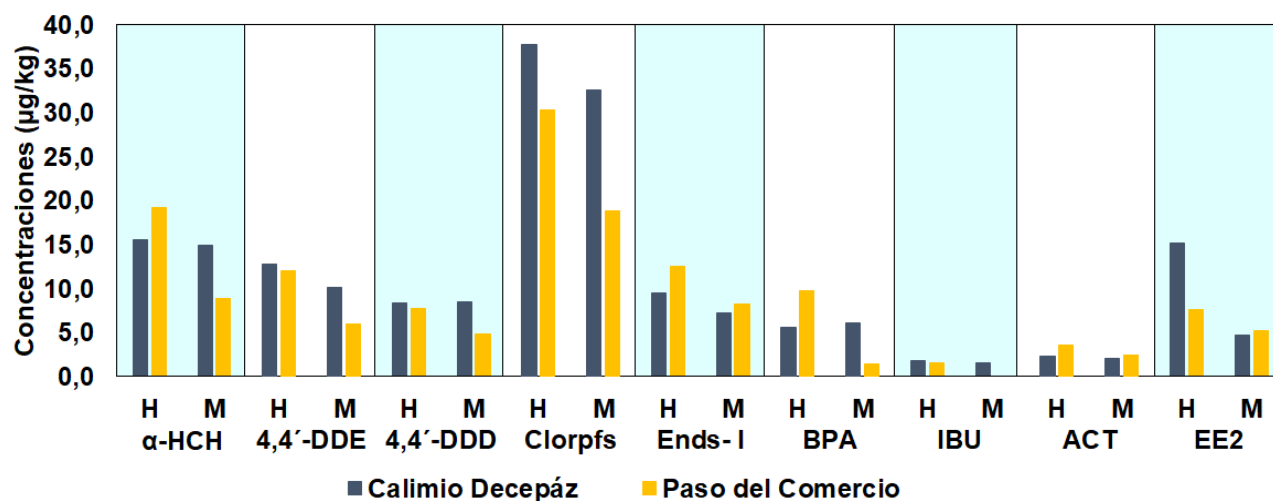


Figura 7. Distribución de concentraciones promedio de los compuestos analizados en el músculo de *Hypostomus plecostomus* de acuerdo con el sexo: Hembra (H) y macho (M). *Clorpirifos: Clorpirifos

Por otro lado, en la Fig. 8 se muestra una gráfica que relaciona las concentraciones promedio determinadas para cada compuesto con el factor de bio-concentración (BCF) reportado; este último se puede interpretar como la relación de la concentración de una sustancia química en un organismo, con la concentración en el ambiente circundante considerando un entorno estable [19]. Aunque los valores de BCF utilizados fueron recolectados de bases de datos de reportes experimentales y modelos predictivos no enfocados directamente a peces de la especie evaluada; de manera general entre los compuestos determinados, la relación encontrada entre este factor y la concentración en el tejido muscular presentó una tendencia lineal, obteniéndose un coeficiente de correlación (R^2) de 0.8548. Para el Clorpirifos, por ejemplo, quien entre los compuestos evaluados reporta el mayor BCF con un valor medio de 5.2 [20], se registró la mayor concentración promedio ($29.4 \pm 7.8 \mu\text{g/kg p.h}$), de igual manera, para el α -HCH, la correlación, aunque en menor proporción, coincide. Dado que los valores de BCF han sido relacionados estrechamente con los coeficientes de reparto octanol – agua (K_{ow}), compuestos con valores de BCF y K_{ow} relativamente elevados tienen mayor capacidad de bioconcentración y por tanto pueden alcanzar niveles tóxicos que pueden afectar el bienestar de los organismos.

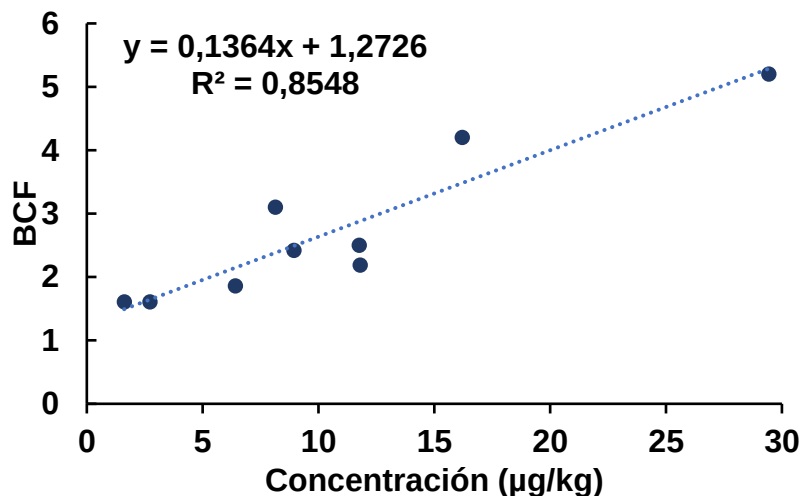


Figura 8. Correlación entre valores de BCF reportados y las concentraciones de los contaminantes determinados en músculo de *Hypostomus plecostomus*

La bioacumulación de los plaguicidas en órganos de los peces y la evaluación de los efectos histopatológicos en especies acuáticas han sido objeto de diferentes investigaciones. En la Tabla 3 se registran algunos estudios de residualidad de plaguicidas en peces, incluida una investigación realizada en Brasil en peces del género *Hypostomus* pero de la especie *commersoni* [22]. En este último estudio, a nivel muscular se encontró un mayor número de OCPs; entre ellos, los isómeros del HCH ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -), Heptacloro, DDTs ($\Sigma p, p'$ -DDT + 4,4'-DDD + 4,4'-DDE+otros), Aldrín, Dieldrín, Endrín, Endosulfán I, Endosulfán II y Metoxicloro. Comparando las concentraciones en peso seco de los plaguicidas obtenidos en *Hypostomus plecostomus* con los respectivos valores registrados para el *Hypostomus commersoni*, las concentraciones encontradas en el Río Cauca están en el mismo orden de magnitud pero las concentraciones máximas son superiores, principalmente para α -HCH y p, p' -DDE. De igual manera, en Brasil se reportan concentraciones menores a las encontradas en este estudio para la especie *Oreochromis niloticus* (tilapia del Nilo) obtenida en la cuenca del río Tieté (Brasil) cuyo rango de concentraciones de OCPs está entre 0.005 – 0.532 µg/kg (p.s) [29]. Por su parte, concentraciones semejantes se registran en la India en peces comerciales (*Lisa parsia* y *Chirocentrus dorab*) cuyas concentraciones de OCPs principalmente de DDTs y HCH estuvieron entre 4.96 – 58.30 µg/kg (p.h) [24]. Las concentraciones de OCPs y Clorpirifos registradas en Nigeria en las especies *Clarias gariepinus*, *Heterotis niloticus*, *Oreochromis niloticus* y *Tilapia zilli* superan las concentraciones obtenidas en este estudio, el rango de concentraciones registradas para estas especies están entre 220 – 4330 µg/kg (p.h) para OCPs y entre 40 – 1890 µg/kg (p.h) para Clorpirifos [23].

Tabla 3. Comparación de las concentraciones (en µg/kg) de los plaguicidas determinados en el tejido muscular de *Hypostomus plecostomus* y concentraciones reportados en diferentes especies acuáticas alrededor del mundo.

Referencia	Año	Especies	Área de estudio	α -HCH	p,p'-DDE	p,p'-DDD	Endosulfán I	Clorpirifos
Este estudio	2017	<i>Hypostomus</i>	Río Cauca (Colombia)	7,0 - 16,6 (p.h) 35,0 - 128,5 (p.s)	nd - 13,9 (p.h) nd - 68,9 (p.s)	nd - 8,4 (p.h) nd - 45,2 (p.s)	6,9 - 18,5 (p.h) 34,3 - 92,0 (p.s)	18,7 - 39,9 (p.h) 93,6 - 198,8 (p.s)
[22]	2012	<i>Hypostomus commersoni</i>	Lago - Ponta Grossa, estado de Paraná, sur de Brasil	Hígado: 2.1 - 25.7 (p.s) Músculo: 3.1 - 28.9 (p.s)	Hígado: nd - 110.0 (p.s) Músculo: nd - 7.8 (p.s)	Hígado: nd - 369 (p.s) Músculo: nd - 27.8 (p.s)	Hígado: 3.5 - 36.7 (p.s) Músculo: 1.6 - 26.4 (p.s)	-
[23]	2013	<i>Clarias gariepinus</i> , <i>Heterotis niloticus</i> , <i>Oreochromis niloticus</i> y <i>Tilapia zilli</i>	Borno (Nigeria) - Especies comerciales	-	-	-	-	Estomago: 0,76 - 2,87 (p.h) Branquias: 1,04 - 3,11 (p.h) Hígado: 1,13 - 3,54 (p.h)
[24]	2013	<i>Lisa persia</i> y <i>Chirocentrus dorab</i>	Mumbai (India) - Especies comerciales	Músculo Σ HCH: 4,96 - 19,12 (α -HCH ~37,5%) (p.h)	Músculo Σ DDT: 14,88 - 58,30 (p,p'-DDD~25%, p,p'-DDE: ~50%) (p.h)	-	-	-
[25]	2001	<i>Dorosoma petenense</i>	Catemaco (Mexico)	2,-3,6 (p.s)	30-67,4 (p.s)	7,0-17,5 (p.s)	-	-
[26]	2016	<i>Sarotherodon galilaeus</i> , <i>Clarias anguillaris</i> , <i>Schilbe intermedius</i> y <i>Marcusenius senegalensis</i>	Navrongo (Ghana)	-	Músculo 170 - 420 (p.h)	Músculo: 20 - 180 (p.h)	-	Músculo: 10 - 200 (p.h)
[27]	2009	<i>Sarotherodon melanothorn</i>	Laguna de Chemu, Korle, Fosu, Etsii (Ghana)	-	-	0,08 - 0,1 (p.h)	-	0,1 - 0,3 (p.h)
[28]	2013	<i>Clarias gariepinus</i> , <i>Heterotis niloticus</i> , <i>Oreochromis niloticus</i> y <i>Tilapia zilli</i>	Borno (Nigeria)	Hígado: 3440 - 6210 (p.h) Branquias: 2150 - 4320 (p.h) Estomago: 1340 - 5340 (p.h) Carne: 430 - 4330 (p.h)	Hígado: 2170 - 586 (p.h) Branquias: 1050 - 4650 (p.h) Estomago: 560 - 4210 (p.h) Carne: 220 - 2760 (p.h)	Hígado: 2450-4650 (p.h) Branquias: 1440 - 2840 (p.h) Estomago: 1050-2210 (p.h) Carne: 540 - 1450 (p.h)	Hígado: 5640 - 8980 (p.h) Branquias: 2430 - 7450 (p.h) Estomago: 2110 - 5430 (p.h) Carne: 1270 - 3870 (p.h)	-
[29]	2011	<i>Oreochromis niloticus</i>	Cuenca del río Tiete (Brasil)	Σ HCH: 0,052 - 0,121 (p.s)	0,017 - 0,532 (p.s)	Σ DDT: 0,026 - 0,745 (p.s)	0,005 - 0,152 (p.s)	-

Con respecto a los compuestos farmacéuticos evaluados, se encuentran reportadas investigaciones en donde se registran los efectos biológicos en diferentes especies, sin embargo, análisis de tejidos son escasos debido a lo reciente que es la problemática de este tipo de contaminantes emergentes a nivel medioambiental. Por su parte, el BPA ha sido más estudiado en tejidos de efluentes naturales y las concentraciones reportadas están en el mismo orden de magnitud que las determinadas en esta investigación. Por ejemplo se reporta en dieciséis ríos de agua dulce y estuarinos de Taiwán una concentración máxima de 25.2 µg/kg p.h en músculo de peces como *Tilapia zillii*, *Chanos chanos*, *Psenopsis anómala*, *Trichiurus lepturus*, *Lateolabrax japonicus* y *Pagrus major* [30]; por su parte, en los ríos Tiber y Sarno (Italia) se reportan concentraciones en músculo entre 0.4 – 5 µg/kg p.h y entre 0.8 – 6 µg/kg p.h en hígado de cinco especies (*Mugil cephalus*, *Sarpa salpa*, *Diplodus sargus*, *Dicentrarchus labrax* y *Umbrina cirrhosa*) [31]. En China en el lago Dongting se reporta concentraciones entre 1.69 – 4.95 µg/kg p.h en músculo de diez especies de peces [32].

3.3 Estimación riesgo en salud humana

Debido a que el pez *H. plecostomus* es una especie común en Colombia y sobre todo en el río Cauca; éste hace parte de la dieta de varias de las comunidades que habitan en cercanías del río; por tanto, el consumo de este pez se puede considerar como una ruta potencial para la exposición humana a diferentes contaminantes presentes en el tejido del animal. En la Tabla 4 se muestran los resultados del riesgo no cancerígeno (HR) calculados teniendo en cuenta las concentraciones máximas y mínimas de cada contaminante. Cabe resaltar que se trabajó en términos de concentraciones promedio para ambos puntos de muestreo dado que no se encontraron diferencias significativas en término de concentraciones.

La mayoría de HR calculados a excepción del EE2, no superaron la unidad, por tanto, de manera preliminar no es probable que se produzcan efectos adversos, y el riesgo puede considerarse insignificante. Por otro lado, el cálculo determinístico del riesgo para EE2 superó la unidad, lo que indica que los niveles de concentración de este compuesto en el músculo de pescado superan el umbral aceptable por ingestión en la población evaluada y su exposición continua y prolongada puede generar efectos adversos. Este compuesto farmacéutico, utilizado principalmente en pastillas para el control de la natalidad, es un potente disruptor endocrino cuyo efecto es observable a muy bajas concentraciones. La exposición EE2 puede afectar el sistema reproductivo y el desarrollo infantil, afecta tanto a las hormonas sexuales masculinas y femeninas como a los órganos sexuales; se ha

registrado agrandamiento de las glándulas mamarias en estudios de laboratorio en animales, en humanos se han reportado casos de ginecomastia (senos agrandados) tanto en bebés varones como en mujeres cuyas madres tomaron EE2 mientras amamantaban y también se relaciona con la aparición de cánceres de endometrio, ovario y mama [33].

Tabla 4. Ingesta diaria estimada (ID) e índice de riesgo (HR) calculados para las concentraciones (C) máximas y mínimas determinadas en los puntos de muestreo.

Factores	α -HCH		4,4'-DDE		4,4'-DDD		Clorpirifos	
	Min	Max.	Min	Max.	Min	Max.	Min	Max.
C	7.1	17.8	2.8	13.9	4.1	9.1	18.7	39.9
ID	3.3 E-4	7.5 E-3	1.3 E-04	5.8 E-3	1.9 E-04	3.8 E-3	8.7 E-4	1.7 E-2
RfD	0.8*		0.5*		0.5*		5*	
HR	4.7 E-05	4.1 E-03	2.9 E-05	5.2 E-03	4.3 E-05	3.4 E-03	2.0 E-05	1.5 E-03

Factores	Endosulfán I		BPA		ACT		EE2	
	Min	Max.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
C	6.9	18.5	1	17.8	0.8	8.2	2.5	20.2
ID	3.2 E-4	7.7 E-3	4.7 E-5	7.5 E-3	3.7 E-5	3.4 E-3	1.2 E-4	8.5 E-3
RfD*	6*		50**		250**		0.00017**	
HR	6.0 E-06	5.7 E-04	9.3 E-07	1.5 E-04	1.5 E-07	1.4 E-05	6.9 E-01	5.0 E+01

Unidades - C: $\mu\text{g/kg p.h.}$, ID: $\mu\text{g/kg p.c-día}$, RfD: $\mu\text{g/kg p.c-día}$.

Valores FE utilizados: mínimo 0.11, máximo 0.44

* <https://www.epa.gov/iris>

** <http://www.health.state.mn.us/>

En lo que respecta al riesgo cancerígeno, sólo se calculó para tres de los compuestos determinados ya que para los demás, el factor SF no se encontró disponible. Como se observa en la Tabla 5, para los tres compuestos, α -HCH, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD, superan el límite aceptable de 1×10^{-5} , es decir que a las concentraciones de ingesta de estos contaminantes, es probable que más de una persona de cada 100.000 pueda desarrollar cáncer.

Tabla 5. Riesgo cancerígeno por ingestión calculado para α -HCH, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD

Factores	α -HCH		4,4'-DDE		4,4'-DDD	
	Min	Max.	Min	Max.	Min	Max.
SF	3,E+02		240		6300	
RC	3,E-03	6,E-01	7,E-04	3,E-01	3,E-02	5,E+00

Unidades – SF: $\mu\text{g/kg-día}$,

Valores FE utilizados: mínimo 0.02, máximo 0.22

Cabe resaltar que en este estudio preliminar de riesgo presenta limitaciones importantes, ya que por ejemplo en esta investigación no se consideró posibles interacciones entre los diversos contaminantes

o no se utilizó información reciente y precisa del consumo y frecuencia de exposición por ingesta de pescado, adicionalmente, el número de muestras analizadas no es suficiente y adecuado. Sin embargo, la detección de estos contaminantes en el grupo de peces evaluados en primera instancia demuestra la grave problemática a la que están expuestos organismos acuáticos como los peces y adicionalmente representa un riesgo para la población que los consume y más aún cuando algunos de esos compuestos son cancerígenos reconocidos. Esta evaluación representa un paso importante hacia una comprensión y evaluación más integral de los riesgos en los ecosistemas acuáticos y la salud humana asociados con la exposición a contaminantes orgánicos.

4. CONCLUSIONES

Se evidenció la presencia de plaguicidas (principalmente OCP), tres compuestos farmacéuticos y BPA en el tejido muscular de *Hypostomus plecostomus*, lo cual evidencia la grave problemática de contaminación del Río Cauca. Los resultados de la evaluación preliminar de riesgo cancerígeno y no cancerígeno arrojaron valores intolerables para EE2, α -HCH, 4,4'-DDE y 4,4'-DDD, por lo que es imprescindible la realización de evaluaciones más profundas e integrales de la situación a la que está expuesta la población vulnerable de bajo nivel económico que consume en su dieta diaria este tipo de pescado expuesto a la contaminación del río. El presente estudio es fundamental para la determinación del escenario exacto de la contaminación ambiental de los ecosistemas acuáticos que subsisten en el río.

5. Referencias

- [1] Ongley, E. Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos; FAO, Ed.; Canadá, 1997; pp. 64–65.
- [2] Heinz-R y Rita Triebkorn. Science, 2013, 341: 759-765.
- [3] Blum K. *et al.*, *Sci Total Environ.* 2018, 612:1532-1542.
- [4] Ramirez C., Ayala C. y Bocanegra, R. Capítulo 3: Caracterización del Río Cauca, Tramo salvajina - la Victoria. En Proyecto de Modelación del Río Cauca-PMC; Corporación Autónoma del Valle del Cauca -CVC; Universidad del Valle; Cali (Valle del Cauca), 2000; pp. 1–4.
- [5] Bussolaro D. *et al.* *J Environ Monit.*, 2012, 14, 2154 – 2163
- [6] Sabra F. y Mehana E. *Asian J Agric Food Sci.*, 2015, 3(1): 40-60
- [7] Páez I y Martínez J. *Temas agrarios*, 2015, 20(2): 30-42.
- [8] Lehotay S. *et al.* *J Chromatogr A.*, 2010, 1217(16): 2548-2560
- [9] Environmental Protection Agency USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volumen I: Human Health Evaluation Manual (Part A). Vol. I. Washington, D.C USA; 1989. 291 p.
- [10] Akoto O., Asore A. y Azuure A. Springerplus. 2016, 5(1): 1849
- [11] Venugopal V. y Shahidi F. *Food Rev Inter*, 1996, 12(2): 175-197
- [12] Página web, <https://chemicalize.com/>
- [13] Mastovska K. *et al.* *J Agric Food Chem.*, 2010, 58(10): 5959-5972.

- [14] Poole, C. 2007. *J Chromatogr A.*, 2007, 1158(1-2): 241- 250.
- [15] Panuwet P. et al. *Crit Rev Anal Chem.*, 2016, 46(2): 93–105.
- [16] Lehotay S. y Anastassiades M. *Anal Chem*, 2005, 77 (24): 8129–8137.
- [17] Sethurman A., Kiros S. y Tomass Z. *Int J Pure Appl Zool.*, 2013, 1(1): 109-116.
- [18] Erkmen B. y Kolankaya D. *Int J Environ Anal Chem.*, 2006, 86: 161-169.
- [19] Arnot J y Gobas F. *Environ Rev.*, 2006, 14: 257 – 297
- [20] Página web <http://www.chemspider.com/>
- [21] SANTE (2015). Guidance of Health and Food Safety, SANTE/11945/2015. Analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Guía. Unión Europea,, 42 pp.
- [22] Bussolaro D. et al. *J Environ Monit.*, 2012, 14(8):2154-63
- [23] Akan J. et al. *World Journal of Fish and Marine Sciences* 5 (5): 519-526, 2013
- [24] Sethurman A., Kiros S. y Tomass Z. *Int J Pure Appl Zool.*, 2013, 1(1): 109-116.
- [25] Calderon H., González R. y Durán C. *Rev Int Cont Ambient.*, 2001, 17(1) 23-30.
- [26] Akoto O., Asore A. y Azuure A. *Springerplus*. 2016, 5(1): 1849
- [27] Essumang D., Togoh G. y Chokky L. *Bull Chem Soc Ethiop.*, 2009, 23(1), 19-27.
- [28] Akan J. et al. *J Environ Anal Toxicol.*, 2013, 3:171
- [29] Botaro D. et al. *Food Chem Toxicol.*, 2011, 49(9):2125-30.
- [30] Lee C. et al. *Sci Total Environ*. 2015, 502:417-25.
- [31] Mita L. et al. *Chemosphere.*, 2011, 82(3):405-10.
- [32] Luo L. et al. *Microchem J.*, 2017, 132: 100-106
- [33] Health Based Guidance for Water. Health Risk Assessment Unit, Environmental Health Division. Toxicological Summary for: 17 α -Ethinylestradiol. <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/risk/guidance/>

Agradecimientos

Expreso mi sincero agradecimiento a las personas y entidades que de alguna manera u otra permitieron la culminación exitosa de este proyecto de vida.

COLCIENCIAS, por las dos becas de joven investigador asignadas durante el transcurso de mi maestría.

Al grupo de investigación GICAMP, por ser el lugar en donde he adquirido fortalezas a nivel instrumental y por haberme brindado todo lo necesario para finalizar el proyecto de tesis.

A la Universidad del Valle, por el financiamiento de las asistencias de docencia adquiridas durante el periodo de ejecución de la maestría.

Al grupo CINARA de la Universidad del Valle, por su apoyo económico y logístico.

A Estefanía Troches, por haberse convertido en una buena amiga en estos últimos años.

A la profesora Martha Páez, por su buena disposición, apoyo académico, moral y por sus enseñanzas de vida.

A Manuel Palencia, por haberse convertido en parte fundamental de mi vida, por su apoyo y cariño.

Y a mi mamá Consuelo, mis hermanos Miguel y Mónica, mi abuela Mercy, a mis tíos Libardo, Claudia, María, Rosio.... por su apoyo y por ser ese motorcito por quienes salir adelante.

Anexos

Tabla S1. Parámetros instrumentales del GC-QIT-MS²

Compuesto	IP (m/z)	EC (ev)	EE (ev)	Rango de masas
Profos	158	0.225	1,05	39-158
α -HCH	181	0.450	1,50	90-181
β -HCH	181	0.450	1,06	90-180.9
Dimetoato	125	0.300	1,00	41-125
Heptacloro	272	0.225	1,60	68-270
Aldrín	263	0.450	1,30	131-262
Clorpirifos	314	0.225	1,10	78-313
4,4'-DDE	246	0.450	1,11	123-246
Endrín	281	0.300	1,40	93-280.9
4,4'-DDD	235	0.225	1,10	78-235
p,p'-DDT	235	0.225	1,10	58-235
Famfur	218	0.225	1,05	54-218
Metoxicloro	227.12	0.450	1,09	113-227.1

Tabla S2. Parámetros de calidad determinados para el análisis de los compuestos orgánicos en sedimentos.

Compuesto	% R	%CV	%EM	LD (ug/g)	LC (ug/g)	RL
α -HCH	95.8	4.8	170.3	1.40	3.5	3.8-110.2
β -HCH	101.4	6.9	162.7	2.24	5.6	5.8 – 130.2
γ -HCH	100.2	3.7	127.6	1.32	3.3	3.5 – 131.2
Heptacloro	90.4	3.9	170.4	2.28	5.7	6.1 – 150.3
Aldrín	78.0	8.8	178.5	1.44	3.6	3.9 – 140.3
Endosulfán I	91.6	4.9	134.3	2.32	5.8	6.1 – 130.6
4,4'-DDE	92.0	4.1	134.1	1.12	2.8	3.2 – 150.6
Endrín	86.8	0.9	121.7	2.24	5.6	6.3 – 140.0
4,4'-DDD	82.4	3.3	109.2	1.64	4.1	4.6 – 142.3
p,p'-DDT	77.4	3.2	158.3	2.28	5.7	6 – 130.4
Metoxicloro	89.8	7.9	130.9	2.00	5.0	5.5 – 120.6
Profos	75.9	4.5	253.2	5.44	13.6	14.1 – 120.9
Fenclorfos	80.3	5.2	248.3	7.28	18.2	20.3 – 120.9
Clorpirifos	98.7	3.5	198.2	4.08	10.2	13.2 – 150.3
Famfur	88.5	4.2	189.3	6.44	16.1	18 – 120.9
λ -Cihalotrina	101.5	4.3	131.5	5.04	12.6	13.6 – 120.6
Metalaxil-M	98.2	5.2	128.6	6.48	16.2	18.1 – 120.9
IBP	67.7	13.2	135.1	0.40	1.0	1.2 – 90.5
ACT	88.8	2.8	139.5	0.20	0.5	0.6 – 90.8
EE2	95.5	6.6	95.3	1.00	2.5	2.8 – 110.3
BPA	101.9	3.6	140.1	0.08	0.2	0.3 – 90.5

Tabla S3. Relación entre el DDT y sus metabolitos DDE y DDD.

Cocientes	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7
(DDE+DDD)/DDT	2,1	1,3	9,3	-	-	2,0	-
DDE/DDD	1,6	1,4	1,4	1,5	0,9	1,1	1,7

Tabla S4. Datos de toxicidad en agua para daphnias, algas, peces y valores de PNECa seleccionados.

	Peces		Invertebrados		Algas		PNEC a (µg/L)
α-HCH	LC50 (96 h)(mg/L)	> 0,820	EC50 (48 h) (mg/L)	0,37	EC50 (72 h) (mg/L)	10	0,37
Lindano (γ-HCH)	LC50 (96 h) (mg/L)	0,0029	EC50 (48 h) (mg/L)	1,6	EC50 (72 h) (mg/L)	2,5	190
	NOEC (21 d) (mg/L)	2,9	NOEC (21 d)(mg/L)	54	NOEC (96 h)(mg/L)	1,9	
β-HCH	LC50 (96 h)(mg/L)	2,238	LC50 (48 h) (mg/L)	1,565	EC50 (96 h) (mg/L)	2.761	1,565
4,4'-DDE	LC50 (96 h)(mg/L)	0,032	EC50 (48 h) (mg/L)	0,001			0,001
4,4'-DDD	LC50 (96 h)(mg/L)	> 0,07	EC50 (48 h) (mg/L)	0,009			0,009
p,p'-DDT	LC50 (96 h) (mg/L)	> 2,5	EC50 (48 h) (mg/L)	> 0,005			1,3
	NOEC (21 d) (mg/L)	0,13					
Heptacloro	LC50 (96 h) (mg/L)	0,007	EC50 (48 h) (mg/L)	0,042	EC50 (72 h) (mg/L)	0,027	0,007
Endrín	LC50 (96 h) (mg/L)	0,00073	EC50 (48 h) (mg/L)	0,0042			0,00073
Endosulfan I	LC50 (96 h) (mg/L)	0,002	EC50 (48 h) (mg/L)	0,44	EC50 (72 h) (mg/L)	2,15	0,00078
	NOEC (21 d) (mg/L)	0,0000001					
Metoxicloro	LC50 (96 h) (mg/L)	0,052	EC50 (48 h) (mg/L)	0,00078	EC50 (72 h) (mg/L)	0,6	0,000001
Clorpirifos	LC50 (96 h) (mg/L)	0,025	EC50 (48 h) (mg/L)	0,1	EC50 (72 h) (mg/L)	0,48	0,014
	NOEC (21 d)(mg/L)	0,00014	NOEC (21 d) (mg/L)	0,0046	NOEC (96 h), (mg/L)	0,043	
Metalaxil M	LC50 (96 h) (mg/L)	> 100	EC50 (48 h) (mg/L)	100	EC50 (72 h) (mg/L)	36	24
	NOEC (21 d) (mg/L)	9,1	NOEC (21 d) (mg/L)	1,2			
λ-Cihalotrina	LC50 (96 h) (mg/L)	0,00021	EC50 (48 h) (mg/L)	0,00036	EC50 (72 h) (mg/L)	> 0,3	0,025
	NOEC (21 d) (mg/L)	0,00025	NOEC (21 d) (mg/L)	0,3	NOEC (96 h), (mg/L)	> 0,31	
ACT	LC50 (96 h)(mg/L)	>160	EC50 (72 h) (mg/L)	2,831	EC50 (72 h) (mg/L)	134	2,831
BPA	-	-	-	-	-	-	0,1
IBU	-	-	-	-	-	-	0,018

Tabla S5. Concentraciones en EVA y concentraciones en agua determinadas para cada tipo de material evaluado.

Plaguicidas	GF-M1		GF-M2		Al-EVA	
	C _{EVA} (ug/g)	C _w (ug/cm ³)	C _{EVA} (ug/g)	C _w (ug/cm ³)	C _{EVA} (ug/g)	C _w (ug/cm ³)
Profos	6,4	0,028	2,7	0,030	5,0	0,027
Lindano	8,3	0,022	4,8	0,019	8,1	0,023
Alfa-HCH	6,3	0,024	2,5	0,020	4,5	0,024
Endosulfán I	33,7	0,042	12,4	0,039	27,9	0,040
Metoxicloro	40,5	0,016	22,9	0,019	30,0	0,020
Fenclorfos	16,0	0,011	8,4	0,016	12,5	0,015
Clorpirifos	56,2	0,008	26,1	0,008	52,5	0,008
Endrín	29,8	0,010	15,5	0,009	24,5	0,010
4,4'-DDD	71,1	0,002	41,6	0,002	64,5	0,002
Heptacloro	70,6	0,002	29,5	0,002	67,4	0,002
4,4'-DDE	65,0	0,002	36,1	0,002	61,1	0,002
p,p'-DDT	35,7	0,002	21,4	0,002	38,4	0,002
λ-Cihalotrina	40,8	0,001	18,6	0,001	47,9	0,001