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

Rodrigo Andrés Sarria Villa

DIRECTORA

Martha Isabel Páez Melo, Ph. D

CODIRECTOR

William Ocampo-Duque, Ph. D

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

2015

Dedicatoria

Dedico este trabajo con todo el corazó a mi madre, María Divina Villa Gómez, a mi abuela Emilia Gómez de Villa, a mis hermanos, a mis primos, a mis maestros, a mis compañeros, a mis amigos y a todos aquellos que hicieron sus aportes con generosidad y amor. Con el corazón y con el alma, gracias, por haber permitido que este sueño se hiciera realidad.

Rodrigo Andrés

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por la vida y la salud

A mi familia por su apoyo incondicional

Universidad del Valle-Departamento de Química

Colciencias

Dra. Martha Páez por sus enseñanzas

Dr. William Ocampo por su constante apoyo (Proyecto AECID)

Grupo GICAMP Universidad del Valle

Grupo producción mas limpia, Laboratorio LIA Universidad Javeriana-Cali

Universitat Rovira i Virgili, Dra. Marta Shuhmacher

Universidad del Cauca

Laboratorio Toxicología, Reus España, Laboratorio Edafología Universidad de Barcelona

Laboratorio de aguas y suelos Universidad de la Florida (Dr. Gurpal Toor)

A los Químicos Mónica Mondragón, Alejandro Alavarez, Yohanna Tobar, Angélica Varón.

Ingeniera Julieth Arcos, colaboración en fuzzy

Profesores Departamento de Química

Compañeros del posgrado

TABLA DE CONTENIDO

1.0 INTRODUCCIÓN 13

2.0 OBJETIVOS 19

2.1 OBJETIVO GENERAL 19

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19

3.0 Capítulo 1: Determinación de plaguicidas organoclorados, organofosforados y otros en agua y sedimentos del río Cauca (Colombia) y evaluación de riesgo asociado a la salud humana 20

3.1 Introducción 20

3.2 Materiales y métodos 22

3.2.1 Área de estudio y toma de muestras 22

3.2.2 Análisis fisicoquímico de aguas y sedimentos 24

3.2.3 Reactivos y materiales 25

3.2.3 Procedimientos de extracción y métodos de análisis 26

3.2.4 Control de calidad 28

3.3 Modelo de evaluación de riesgo humano 30

3.4 Resultados y discusión 32

3.4.1 Características fisicoquímicas de aguas y sedimentos 32

3.4.2 Concentraciones de plaguicidas 34

3.5 Evaluación del riesgo a la salud 45

3.5.1 Riesgo cancerígeno 45

3.5.2 Riesgo No cancerígeno 46

3.6 Conclusiones y Recomendaciones 48

4.0 Capítulo 2: Presencia de HAPs en aguas y sedimentos del río Cauca-Colombia durante episodios de fuertes lluvias y sus implicaciones para la evaluación de riesgo ... 53

4.1 Introducción 53

4.2 Materiales y Métodos 56

4.2.1 Área de estudio y toma de muestras 56

4.2.2 Extracción y métodos analíticos 56

4.3 Evaluación del riesgo a la salud humana 57

4.3.1 Factores de equivalencia de toxicidad **61**

4.4 Resultados y discusión 61

4.4.1 Presencia de HAPs en agua **61**

4.4.2 Presencia de HAPs en sedimentos **66**

4.4.3 Resultados Estadísticos **71**

4.5 Riesgo a la salud humana 74

4.6 Conclusiones y Recomendaciones 77

5.0 Capítulo 3: Niveles de metales pesados presentes en sedimentos del Río Cauca a lo largo del departamento del Valle y su potencial riesgo ecológico 81

5.1 Introducción 81

5.2 Materiales y métodos 84

5.2.1 Área de estudio y muestreo **84**

5.2.2 Análisis químicos **85**

5.3 Métodos de evaluación de riesgo ecológico 85

5.3.1 Factor de enriquecimiento de sedimentos (FES) **86**

5.3.2 Método del Índice de Potencial de Riesgo Ecológico (IPRE) **87**

5.3.2.1 Índice de Polución (C_f^i): 87

5.3.2.2 Índice de potencial de riesgo ecológico para cada metal (E_f^i): 87

5.3.2.3 Índice de respuesta del potencial de toxicidad para varíos metales pesados en sedimentos (*RI*) 88

5.4 Resultados y discusión 88

5.4.1 Contenido de metales pesados en sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle **88**

5.4.2 Evaluación de metales pesados en sedimentos del río Cauca por FES **98**

5.4.3 Índice de contaminación individual de metales pesados presentes en sedimentos del río Cauca 99

5.4.4 Índices de potencial de riesgo ecológico e índices de potencial de toxicidad de metales pesados 100

5.5 Conclusiones y Recomendaciones 101

6.0 Capítulo 4: Uso de ensayos de toxicidad con *Vibrio fischeri* para estimar el impacto ambiental por presencia de sustancias químicas en el río Cauca (Colombia) 106

6.1 Introducción 106

6.2 Materiales y métodos 108
6.2.1 Área de estudio y muestreo 108
6.2.2 Análisis químicos 108
6.2.3 Análisis ecotoxicológico 108
6.2.3.1 Preparación de la muestra 108
6.2.3.2 Pruebas de toxicidad 109
6.3 Resultados y discusión 110
6.4 Conclusiones y Recomendaciones 122
7.0 Capítulo 5: Uso de sistemas difusos para evaluar el riesgo por presencia de sustancias químicas en el río Cauca en su paso por el departamento del Valle 126
7.1 Introducción 126
7.2 Métodos 128
7.2.1 Área de estudio 128
7.2.2 Sistemas de inferencia fuzzy 129
7.3 Resultados y discusión 141
7.4 Conclusiones y Recomendaciones 147
9.0 Anexos 151

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Estaciones de muestreo y propiedades fisicoquímicas de muestras de aguas y sedimentos colectadas en el río Cauca 25
Tabla 2. Recuperación media (%) y porcentaje de desviación de plaguicidas 30
Tabla 3. Concentración media de plaguicidas en aguas del río Cauca en las 8 estaciones de muestreo. (µg/L)..... 39
Tabla 4. Concentración media de plaguicidas en sedimentos del río Cauca en las 8 estaciones de muestreo. (mg/Kg) 41
Tabla 5. Concentraciones de plaguicidas en agua y sedimentos del río Cauca y otros sitios alrededor del mundo. (Agua, µg/L) y (ng/g, Sedimentos)..... 43
Tabla 6. Riesgo probabilístico de cáncer (Percentil 90) de plaguicidas por contacto dérmico e ingesta de agua del río Cauca 46
Tabla 7. Valores de riesgo Probabilistico no cancerígeno (Percentil 90) de plaguicidas por ingesta de agua y contacto dérmico con agua del río Cauca..... 47
Tabla 8. Principales características de los métodos experimentales 60
Tabla 9. Variables para el cálculo de la evaluación de riesgo a la salud humana..... 59
Tabla 10. Concentración media de HAPs en agua y sedimentos del río Cauca..... 68
Tabla 11. Niveles de HAPs en agua y sedimentos de algunos ríos 75
Tabla 12. Valores probabilísticos de riesgo cancerígeno y no-cancerígeno (Percentil 90) de HAPs por ingesta y contacto dérmico de agua del río Cauca 76
Tabla 13. Relación entre RI, *Eif* y niveles de polución..... 88
Tabla 14. Contenido de metales pesados (mg/kg) en sedimentos superficiales del río Cauca 90
Tabla 15. Matriz de correlación de Pearson entre los metales estudiados 92
Tabla 16. Actividades más comunes realizadas en las zonas de monitoreo 95
Tabla 17. Comparación de metales pesados en sedimentos de diferentes ríos del mundo .. 96
Tabla 18. Contenidos promedio (mg/kg) y factores de enriquecimiento de metales pesados en sedimentos de las diferentes estaciones de monitoreo 98
Tabla 19. Índice de Potencial de riesgo ecológico (Cif) para metales pesados individuales en sedimentos de diferentes estaciones del río Cauca..... 100
Tabla 20. Índices de potencial de riesgo ecológico (Eif) e índices de potencial de toxicidad (RI) de metales pesados 101
Tabla 21. Concentraciones de sustancias químicas en sedimentos superficiales del río Cauca en SP1, SP2, SP3 y SP4 114
Tabla 22. Contenido de sustancias químicas en sedimentos superficiales del río Cauca en SP5, SP6, SP7 y SP8..... 115

Tabla 23. Resultado de pruebas de ecotoxicidad con *Vibrio Fischeri* para sedimentos colectados en el río Cauca en su paso por el Departamento del Valle (Colombia) 116
Tabla 24. Matriz rotada de componentes principales..... 120
Tabla 25. Sustancias monitoreadas y límites permisibles en aguas y sedimentos 133
Tabla 26. Persistencia, bioacumulación y toxicidad usados para el modelo de riesgo ecológico (Plaguicidas) 134
Tabla 27. Persistencia, bioacumulación y toxicidad usados para el modelo (Plaguicidas, HAPs y metales)..... 135
Tabla 28. Funciones de pertenencia para el primer sistema..... 137
Tabla 29. Funciones de pertenencia para el segundo sistema 137
Tabla 30. Reglas de procesamiento del primer sistema 138
Tabla 31. Sustancias químicas y sus valores de riesgo ecológico en el río Cauca en Octubre de 2010 144
Tabla 32. Sustancias con riesgo superior al 50% en el río Cauca durante el segundo muestreo (Octubre de 2010)..... 147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área de estudio y estaciones de muestreo en el río Cauca 26
Figura 2. Concentraciones de HAPs en agua (a) y sedimentos (b)..... 65
Figura 3. Comparación del nivel total de PAHs Antes (B) y después (A) del fenómeno de la Niña. 70
Figura 4. Componentes principales (PCA) para HAPs en estaciones de monitoreo. A. Agua; B. Sedimentos. 73
Figura 5. Mapa de entradas y salidas de un problema ambiental en un sistema fuzzy (Fuente: Ocampo-Duque, 2006)..... 129
Figura 6. Procesamiento de Reglas, métodos de implicación y agregación. 131
Figura 7. Sistema de inferencia difuso. 132
Figura 8. Funciones de Pertenencia para el primer sistema. 136
Figura 9. Funciones de pertenecía de las entradas y salida para el segundo sistema..... 136
Figura 10. Componentes de una regla. 140
Figura 11. Superficie de Respuesta del primer sistema de inferencia difusa. 141
Figura 12. Comparación Riesgo ecológico fuzzy y Relacion de caracterización de riesgo en Aguas (a) y Sedimentos (s). Muestro en Juanchito (A), (B) y Paso de la Torre (C), (D); Octubre de 2010. 145
Figura 13. Frecuencia de distribución acumulada en el río Cauca. 146

ABREVIATURAS

POPs: Contaminantes orgánicos persistentes

USEPA: Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos

GC/MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución

HAPs: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

IRIS: Sistema integrado de información de riesgo de la EPA

FIS: Sistemas de inferencia difuso

CVC: Corporación autónoma regional del Valle del Cauca

HCHs: Hexaclorociclohexano

BCF: Factor de bioconcentración

IR: Índice de potencial de respuesta de toxicidad

E^i_f: Índice potencial de riesgo ecológico

C^i_f: Índice de Polución

IPRE: Índice de potencial de riesgo ecológico

FES: Factor de enriquecimiento de sedimentos

AECID: Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

LOD: Límite de detección

LOC: Límite de cuantificación

dp: Diámetro de partícula

RESUMEN

Los cambios ambientales drásticos que se vienen presentando en todo el planeta debido al desarrollo industrial, crean la necesidad de aumentar el número de investigaciones que permitan evaluar el efecto de diferentes contaminantes que son arrojados constantemente al medio ambiente. Como estrategias para combatir la contaminación de las aguas, las sustancias de estudio deben ser definidas en función de su ecotoxicidad acuática y su toxicidad humana a través de vías acuáticas de exposición, así como de un seguimiento de una contaminación medio ambiental extensa, de ahí el interés de realizar monitoreos sobre los cauces fluviales. Para la protección efectiva del medio ambiente, se deben controlar tanto los indicadores macro-contaminantes, como los micro-contaminantes. El Valle del Cauca, por ser una región eminentemente agrícola e industrial, puede presentar cantidades significativas de plaguicidas en sus aguas, sedimentos y biota. Así mismo, la presencia de grandes asentamientos industriales en la región, destacando la producción de pulpa y papel, las artes gráficas, la industria química y/o la metalmecánica, sugieren una posible presencia de sustancias peligrosas como hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales pesados, los cuales pueden emerger en las aguas mal tratadas y perjudicar el estado ecológico del río. Los impactos negativos por la presencia de estas sustancias peligrosas se pueden evaluar apropiadamente, siguiendo la metodología de evaluación de riesgo. En este trabajo se diseñó un modelo de análisis de riesgo ecológico para evaluar la contaminación de las aguas del río Cauca empleando la lógica difusa. Para esto se realizó la caracterización fisicoquímica de las aguas y sedimentos del río y se realizó la determinación de plaguicidas, HAPs y metales pesados en el área de estudio. Ensayos eco-toxicológicos de microtox fueron empleados con el fin de examinar la toxicidad aguda de muestras medioambientales basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* en presencia de agentes contaminantes. Los resultados del modelo indicaron una alerta por la presencia de sustancias orgánicas y metales pesados (Con riesgo ecológico superíor al 50%). El modelo propuesto es una alternativa de manejo de la calidad del agua del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle.

ABSTRACT

Drastic environmental changes that have been presented throughout the world due to industrial development, creating the need to increase the number of investigations to assess the effect of different pollutants that are constantly thrown into the environment. As strategies for combating water pollution, study substances should be defined in terms of its aquatic ecotoxicity and human toxicity via aquatic exposure routes, as well as monitoring of widespread environmental contamination, hence the interest to conduct monitoring on water courses. For the effective protection of the environment should be controlled both micro and macro pollutants. The Valle del Cauca, being an eminently agricultural and industrial region, may have significant amounts of pesticides in the water, sediment and biota. Likewise, the presence of large industrial settlements in the region, especially the production of pulp and paper, printing, chemical and / or metalworking, suggest a possible presence of hazardous substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals, which can emerge in poorly treated water and harm the ecological state of the river. The negative impacts of the presence of these hazardous substances can be evaluated properly, following the methodology of risk assessment. This paper presents a model of ecological risk analysis to assess contamination of the waters of the Cauca River using fuzzy logic. For this the physicochemical characterization of water and sediment of the river it was conducted and the determination of pesticides, PAHs and heavy metals in the area of study. Eco-toxicological tests of microtox were employed to examine the acute toxicity of environmental samples based on the reduction of the natural bioluminescence of the marine bacterium *Vibrio fischeri* in the presence of pollutants. The results of the model indicated an alert for the presence of organic substances and heavy metals (with ecological risk greater than 50%). The proposed model is an alternative to management of water quality of the Cauca River in its passage through of the Valle Department.

1.0 INTRODUCCIÓN

En sus 1350 km de recorrido el Río Cauca es vertedero de aguas residuales de más de 10 millones de personas (Schuhmacher, M et al., 2006). La primera gran carga contaminante la recibe en la ciudad de Popayán, donde varios ríos y quebradas traen aguas residuales no tratadas de cerca de 400,000 personas. Popayán en si misma, con casi 260,000 habitantes, no cuenta con una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR). Continuando con el recorrido, en la represa de la Salvajina, el río reposa y se oxigena un poco, sin embargo, posteríormente pasa por cerca de 7 minas de oro, algunas de las cuales utilizan mercurio y cianuro en su extracción y antes de entrar al departamento del Valle del Cauca hay cerca de 8 areneras entre artesanales e industriales. A su paso por Cali, el Cauca aún tiene aguas bajo los límites de tratabilidad para consumo humano, sin embargo, las Empresas Municipales de Cali (EMCALI) tienen que gastar importantes recursos en oxigenación en sus bocatomas. La planta de tratamiento de aguas residuales de Cañaveralejo (PTAR-C), trata las aguas residuales colectadas por el alcantarillado de la ciudad de Cali antes de devolverlos al Cauca, pero su capacidad es insuficiente, tratando únicamente el 60% del total del flujo de aguas negras. El canal colector sur de Cali colecta las aguas residuales de cerca de 200,000 viviendas del suroriente de la ciudad y vierte sus aguas, sin tratamiento, al río Cauca (Schuhmacher, M et al., 2006). Anteriormente, este canal pasaba por el basurero de Navarro, donde la ciudad de Cali botaba entre 1800 y 2000 toneladas diarias de residuos sólidos. Según informes de entidades ambientales, del basurero de Navarro se filtraban hacia el canal colector sur más de 240,000 metros cúbicos de lixiviados cada año, los cuales pasaban posteriormente al río Cauca con una altísima carga tóxica y contaminante (Espinel, A y Valencia, J, 2007). Al salir de Cali, el río Cauca pasa por el municipio de Yumbo donde su nivel de oxígeno es cero. En el resto de su ruta, el Cauca recibe diariamente de forma indirecta más de 330 toneladas de residuos orgánicos de ciudades como Manizales, Pereira y Medellín (Espinel, A y Valencia, J, 2007). En el país, una de las principales fuentes de contaminación de agua es el vertimiento de aguas residuales, ya sea proveniente de las residencias, de fábricas, de minas u otros. Las sustancias más peligrosas provienen fundamentalmente de los residuos tóxicos, reactivos, inflamables y combustibles que

produce la minería, la industria manufacturera, particularmente la industria del procesamiento del petróleo, la industria química y la industria de curtiembres (IDEAM, 1998). La industria alimentaria y de bebidas participa activamente en el aporte diario de 688 toneladas de materia orgánica e inorgánica a los ríos del país (IDEAM, 1998). Según la Fundación MAFRE (IDEAM, 1998), en Colombia la actividad industrial y agrícola produce residuos potencialmente tóxicos como plaguicidas, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, metales pesados y cianuros. La norma Colombiana para agua potable y agencias internacionales como la directiva marco del agua Europea consideran a los plaguicidas, metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos como sustancias prioritarias de evaluación (EC, 2000). La contaminación por plaguicidas de las aguas de ríos es un fenómeno que ocurre en diferentes medios, a través de procesos múltiples con efectos potenciales en la salud de todas las especies vivientes. La evaluación de una potencial contaminación de aguas por plaguicidas depende del resultado tanto de estudios de modelado como de datos reales de monitoreo (Ho, V. S., Athmer, C., et al., 1999). El Valle del Cauca al ser una región dedicada al mocultivo de la caña de azúcar emplea gran cantidad de agroquímicos para el control de las plagas. La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida. Además, los metales originados en las fuentes de emisión generadas por el hombre (antropogénicas), incluyendo la combustión de nafta con plomo, se encuentran en la atmósfera como material suspendido que respiramos. Por otro lado, las aguas residuales no tratadas, provenientes de minas y fábricas, llegan a los ríos, mientras los desechos contaminan las aguas subterráneas. Cuando se abandonan metales tóxicos en el ambiente, contaminan el suelo y se acumulan en las plantas y los tejidos orgánicos al no ser química ni biológicamente degradables (Farell, M; Jones, D, 2009; Rosas., 2001; Ferré-Huguet., 2007). En cuanto a los hidrocarburos, estos son contaminantes que se encuentran prácticamente en todas partes. Se ha reportado la presencia tanto de alifáticos como de aromáticos, estos últimos son de gran interés debido a su toxicidad, fácil acumulación en diversas partes del ecosistema, tejidos y órganos animales. Algunos son reportados como cancerígenos, particularmente el Benzo(a)pireno (Commission Regulation, 2006). La presencia de fitosanitarios en el agua suele tener más amplias repercusiones que en el caso

del suelo por varios motivos: se difunden más rápidamente a un mayor volumen del medio, circulan o pueden circular con desplazamientos más lejanos, sus residuos alcanzan las cadenas tróficas cercanas al hombre de manera más directa (peces, algas, crustáceos y moluscos son componentes habituales de la dieta humana). Es importante conocer los niveles de residuos de contaminantes en los ambientes acuáticos, porque se trata de un ecosistema constituido por numerosos elementos y organismos, tanto bióticos como abióticos interrelacionados entre sí y en equilibrio. Cualquier alteración en alguno de estos elementos integradores representa un riesgo para los demás, desde un punto de vista holístico. La distribución de un contaminante entre las distintas fases de un ecosistema acuático (agua, materia en suspensión, sedimentos, plancton, vegetales acuáticos, macroinvertebrados y organismos superiores) depende de varíos factores. Las concentraciones del contaminante en las distintas fases son función de las propiedades de éste y de la naturaleza de las fases adsorbentes/absorbentes. Los actuales modelos de distribución de contaminantes se basan en el concepto de fugacidad (f), es decir, la tendencia de un compuesto de escapar de una determinada fase (Xia, G.; Ball, P.W, 2000). Tanto en la materia en suspensión como en los sedimentos, el contenido en materia orgánica parece ser el factor clave que regula la magnitud de la adsorción, como también factores como la temperatura, pH, potencial redox entre otros, también presentan influencia importante (Katagi, T., 2006). Actualmente la determinación de compuestos orgánicos se realiza mediante técnicas de extracción, para diferentes matrices ambientales como son: la extracción en fase sólida (SPE), ultrasonido (US), extracción asistida por microondas (EAM), extracción acelerada por solventes (EAS), la micro extracción en fase sólida (SPME) y la extracción con fluidos supercríticos (SFE) (Vagi, M.C. et al., 2007; Naeeni, MH et al., 2011). La cuantificación se realiza a través de las técnicas separativas de GC, electroforesis y HPLC, con sus diferentes acoples (GC/MS, GC/MS/MS, GC-ECD, GC-FID, HPLC/MS) (APC, 1995), fortalecidos por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), resonancia magnética nuclear (RMN), RMN-C^{13} y RAMAN (Barceló, D, 1996; Imbenotte, M et al., 2003). La determinación de metales pesados normalmente se realiza por voltametria, ICP-MS/Emisión o absorción atómica con horno de grafito (Araújo, C et al., 2009). El empleo de ensayos ecotoxicológicos de alerta

temprana de la contaminación, como el microtox, un bioensayo que examina la toxicidad aguda de muestras medioambientales y compuestos puros basándose en la reducción de la bio-luminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrío fischeri* en presencia de agentes contaminantes se reportan como herramientas importantes de evaluación de sustancias contaminantes (Ocampo-Duque, et al., 2008). Igualmente, el estudio de toxicidad en comunidades de Daphnias es realizado (Waaijers, S.L et al., 2013). La respirometría también se emplea como técnica de estudio de toxicidad al medir la disminución de consumo de oxígeno por bacterias presentes en un lodo activado en presencia de una sustancia contaminante (Serrano, E. 2013). La contaminación de las aguas de los ríos por diferentes sustancias es un fenómeno que ocurre en diferentes medios, a través de procesos múltiples con efectos potenciales en la salud de todas las especies vivientes. La evaluación de una potencial contaminación de aguas por plaguicidas depende del resultado tanto de estudios de modelado como de datos reales de monitoreo (Ho, V. S., Athmer, C., et al., 1999; Lermontov A, et al., 2009). El monitoreo de aguas requiere una distribución óptima de recursos con el fin de minimizar costos y maximizar el retorno de información. Los análisis de laboratorio de las muestras de agua para todos los plaguicidas comprende la mayor parte del costo total de cualquier proyecto de monitoreo. Se hace necesaria, entonces, una cuidadosa selección de los plaguicidas que se va a investigar. El riesgo asociado a la contaminación por diferentes sustancias depende tanto de la cantidad como de su toxicidad (Chapman., 2007). El movimiento de un contaminante está principalmente influenciado por las propiedades quimiodinámicas del mismo, las propiedades del medio donde se presente y factores de aplicación como tiempo, frecuencia, métodos y dosis de aplicación (Chau, K.W., 2006). Para predecir el movimiento de contaminantes como los plaguicidas en el medio ambiente existen modelos que permiten simular los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en la naturaleza con representaciones matemáticas simplificadas y son capaces de cuantificar masas y tasas del contaminante en el medio. Los riesgos toxicológicos y ecotoxicológicos de la contaminación por diferentes sustancias y de la bioconcentración a través de las cadenas tróficas dependen fundamentalmente de las propiedades fisicoquímicas, transformaciones, biotransformaciones, metabolización, y persistencia de ellos en el medio ambiente, así

como de la toxicidad a diferentes especies y de la dosis que se encuentre en los diferentes compartimientos ambientales. En la evaluación de riesgo ambiental se debe tener en cuenta inicialmente la presencia de sustancias químicas perjudiciales para las aguas del río, las cuales son emitidas por diferentes fuentes; igualmente es importante estimar los efectos producidos por procesos de transporte y degradación de los contaminantes y el posible destino hacia los ecosistemas del río. Se evalúa el impacto en el ecosistema mediante el análisis de concentraciones ambientales de contaminantes presentes, teniendo en cuenta procesos de adsorción, toxicidad y los límites permisibles de los contaminantes. Estos resultados son integrados a fin de estimar el potencial de daño ecológico y hacia la salud humana. La evaluación del riesgo ambiental se puede realizar empleando modelos que permitan predecir el grado de contaminación de las aguas del río, teniendo en cuenta indicadores que puedan ser integrados facilitando el análisis (Schuhmacher, M et al., 2006).

Para la elaboración de modelos descriptivos se consideran variables indicadoras de los diferentes procesos que pueden ocurrir en un sistema. En ríos, variables como el pH, potencial redox, conductividad, contenido de materia orgánica, escorrentía, caudal entre otras, están involucradas entre sí, generando contribuciones positivas/negativas en la explicación de diferentes fenómenos. El grado de contribución de cada variable es medible mediante aproximaciones matemáticas. Estas variables se correlacionan para generar un modelo que describa la dinámica de los contaminantes en aguas. La utilización de nuevas técnicas provenientes de la inteligencia artificial, tales como el reciente modelo híbrido ´neuro-fuzzy´ de redes neuronales integrado a la lógica difusa puede facilitar y mejorar este tipo de estudios en los que se precisa trabajar con un elevado número de datos, los cuales se obtienen a partir de fuentes incompletas y con alto grado de incertidumbre, teniendo en cuenta las fuentes de emisión de contaminantes, las características de los contaminantes tóxicos, las particularidades de los ríos y la cuantificación del riesgo hacia la salud y los ecosistemas, permitiendo optimizar la cantidad de carga contaminante a ser retirada y encontrar las mejores alternativas para llevar a cabo esta minimización. Normalmente en la evaluación de la contaminación de ecosistemas acuáticos se utilizan términos como bajo, muy bajo, alto, moderado, entre otros, donde la lógica difusa puede ser una poderosa

herramienta en el desarrollo de modelos de toma de decisiones ambientales. Los índices de calidad del agua empleados normalmente no permiten tener en cuenta sustancias tóxicas como los metales pesados, hidrocarburos y plaguicidas, siendo necesario el uso de nuevas técnicas para evaluar la calidad del agua, disminuyendo la incertidumbre y subjetividad de los índices empleados actualmente. La lógica difusa permite computar operaciones matemáticas con palabras mostrando una gran flexibilidad en modelación. Los sistemas de inferencia fuzzy (FIS) involucran en su estructura funciones de membresía, operaciones lógicas y reglas de inferencia. Las funciones de membresía transforman valores numéricos a palabras y viceversa, proceso denominado fuzificación o defuzificación. De esta forma las palabras que pueden ser cualificadores, pueden ser computadas con operaciones lógicas, las cuales incluyen reglas de inferencia, cada regla entonces puede ser incluida para medir el riesgo ecológico. Este tipo de modelos deben permitir evaluar y diagnosticar el riesgo potencial de contaminación, teniendo en cuenta el procedimiento de evaluación y análisis de riesgo que permita a futuro un uso racional de las cantidades aplicadas (Ocampo-Duque et al., 2012).

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un modelo conceptual que permita evaluar la calidad del agua del río Cauca en su paso por el departamento del Valle, el cual incluya datos numéricos y términos lingüísticos característicos de la lógica difusa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la presencia de contaminantes en el área de estudio, su acumulación y distribución.
- Determinar el grado de contaminación de aguas y sedimentos teniendo en cuenta los niveles de concentración de sustancias químicas presentes en el medio ambiente.
- Crear una herramienta basada en la inteligencia artificial que permita analizar la calidad del agua del río Cauca a partir de un probable riesgo ecológico debido a la presencia de múltiples sustancias peligrosas realizando la integración de indicadores biológicos y fisicoquímicos, entre otros.

3.0 Capítulo 1: Determinación de plaguicidas organoclorados, organofosforados y otros en agua y sedimentos del río Cauca (Colombia) y evaluación de riesgo asociado a la salud humana

Resumen: Diferentes actividades industriales, domésticas y agrícolas en el Valle del Cauca afectan la calidad del agua del río Cauca, lo que limita su uso y afectan su calidad. El uso de plaguicidas en el Valle del Cauca para diferentes fines hace que residuos lleguen de una u otra forma al río. Muestras de agua y sedimentos fueron colectadas a lo largo del río en su paso por el departamento de Valle durante 2010 y 2011. 33 plaguicidas fueron analizados en muestras de agua y sedimentos. Se empleó la extracción en fase sólida (SPE) y la extracción por ultrasonido para las muestras de agua y sedimentos respectivamente, seguido de técnicas de cromatografía de gases con captura de electrones (GC-ECD) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Los plaguicidas más comúnmente encontrados en aguas fueron α-BHC (17%), Endrin cetona (33%), metoxicloro (33%), heptacloro (29%), aldrin (17%), simazina (33%) y atrazina (29%), mientras que en sedimentos fueron p,p'-DDE (29%), heptacloro (58%), metoxicloro (33%), dieldrin (17%), diclorvos (33%) y simazina (21%). En algunos casos, las concentraciones detectadas estuvieron por encima de los límites establecidos por la US EPA. Los resultados de riesgo no cancerígeno indicaron un efecto adverso a la salud por atrazina, metil paration, carbaril, simazina y diuron. Efectos cancerígenos por α-BHC, aldrin y heptacloro fueron obervados por contacto dérmico e ingesta de agua en algunas de las estaciones de monitoreo.

Palabaras clave: Plaguicidas organoclorados, plaguicidas organofosforados, carbamatos, triazinas, sedimentos, agua, contaminación, evaluación de riesgo.

3.1 Introducción

Los plaguicidas alcanzan los ecosistemas acuáticos mediante la aplicación directa, dispersión, asperción aérea, erosión y escorrentía de las tierras agrícolas, o mediante la descarga de los efluentes de las fábricas y aguas residuales (Beitz et al, 1994; Schweizer et al, 2000; Guidotti et al, 2000). El uso de estas sustancias plantea un serio problema de salud, sus propiedades tóxicas incluyen potencia carcinogénica, inmunotoxicidad y una gama de efectos endocrinos relacionados con la reproducción (Nakatani, Yamamoto, y Ogaki, 2010). Los plaguicidas organofosforados (OPs) son ampliamente utilizados en la agricultura para la protección de cultivos, uso forestal, entre otros. Estas moléculas extremadamente tóxicas, que actúan sobre la actividad de la acetil-colinesterasa, tienden a sustituir a los plaguicidas organoclorados (OCs) que están más o menos prohibidos debido a su persistencia en el medio ambiente y a su bioacumulación en la cadena alimenticia

(Chang, S.-m; Doong, R.-a. 2006). Aunque los plaguicidas organoclorados (OCs) fueron suspendidos oficialmente desde hace más de 30 años, residuos de OCs han sido detectados en alimentos, suelos, sedimentos y biota (Willett et al, 1998; Doong y Lee, 1999; Doong et al, 2002a; Feng et al, 2003; Verweij et al, 2004). Algunos de los plaguicidas organofosforados como el metil paration y el etil paration son ligereamnte persistentes en el medio ambiente (Badii, M y Varela, S, 2008). Ellos son compuestos moderadamente apolares a polares y se puede mover desde el suelo por arrastre y lixiviación, lo que conduce a un problema en los depósitos de suministro de agua potable (Martínez Vidal, J.L et al., 2000). Los herbicidas se utilizan en la agricultura para eliminar las malezas que de alguna otra manera compiten con el cultivo de interés. Los herbicidas tipo triazina forman un amplio grupo de sustancias utilizadas para el control de pre y post-aparición de malezas. Ellos, y sus productos de degradación, son muy tóxicos y altamente resistentes y permanecen muchos años en el agua del suelo, plantas y animales. Existen diferentes métodos para el aislamiento de los plaguicidas del agua y sedimentos tales como Soxhlet, fluidos supercríticos (SFE), la extracción líquida a presión (PLE), la extracción de solvente acelerada (ASE), la extracción asistido por microondas (MAE), extracción en fase sólida (SPE) y la extracción por ultrasonido (USE), micro-extracción en fase sólida (SPME) y dispositivos de membrana semipermeable (SPMDs) entre otras (Vagi, M.C et al, 2007) (Lu, Y et al, 2002). Técnicas de cromatografía de gases, junto con detectores tales como el detector de captura de electrones (ECD) y espectrometría de masas (MS) se utilizan para determinar OCs y detectores tales como detector de nitrógeno-fósforo (NPD), detector fotométrico de llama (FPD), y espectrometría de masas (MS) han sido considerados los métodos más apropiados para la determinación de OPs en muestras acuosas (Y.-S. Su, J.-F. Jen, 2010). Métodos para monitorear N-metil carbamatos en varios tipos de matrices acuosas por lo general requieren enriquecimiento de la muestra, a saber, extracción líquido-líquido o extracción en fase sólida (SPE), seguido de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), ya que estos compuestos son algo polares y térmicamente inestables para usar cromatografía de gases. La cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) son buenas opciones para el monitoreo de triazinas en agua y sedimentos (Pinto, G.M.F y Jardim, I.C.S.F., 2000). Debido a los potenciales efectos

tóxicos de los plaguicidas es necesarío analizar e identificar el potencial de riesgo adverso hacia el medio ambiente y el ser humano para proteger a las comunidades que utilizan el agua del río Cauca. La evaluación de riesgo en humanos por este tipo de contaminantes incluye la toma y análisis de datos, la evaluación de la exposición y la toxicidad y la caracterización del riesgo. Hoy en día, la evaluacióndel riesgo está siendo aplicada para evaluar los potenciales efectos adversos en la salud de contaminantes presentes en agua (Hamidin et al., 2008).

El río Cauca es el segundo río más importante de Colombia, en Cali (Valle del Cauca-Colombia) las aguas del río se utilizan para el consumo humano como también para actividades productivas como la industria azucarera, la pesca, la extracción de arena, alimentos, recreación, industria química, plástico y papel (Espinel, A 2007).
El objetivo de este estudio fue obtener datos sobre la presencia compuestos contaminantes de tipo plaguicidas organoclorados, organofosforados y otros plaguicidas en el río Cauca, Colombia. Se reportan los niveles de estos contaminantes en el agua y los sedimentos del río Cauca en los sitios seleccionados donde las actividades agrícolas, industriales y urbanas son intensas. También se examinaron las tendencias de plaguicidas en tres períodos del programa de monitoreo (Junio, Octubre de 2010 y Mayo de 2011) y se determinó el riesgo hacia la salud humana causados por los plaguicidas estimada para adultos y niños a través decontacto dérmico y consumo de agua de río.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Área de estudio y toma de muestras

El río Cauca en su recorrido por el Valle del Cauca, se presenta en una zona fértil, producto de sedimentos aluviales depositados desde el inicio del periodo geológico del cuaternario, sobre una extensión cercana a los 214 km de longitud y 20 km de ancho, con un área que abarca 440,000 ha, plano y nivelado; se situa entre los 900 y los 1000 m.s.n.m, en un piso térmico cálido-seco, con vegetación de bosque subandino, temperaturas superiores a los 24 °C y un promedio de lluvias de 1300 mm al año. Las características fisiográficas, el clima y

la fertilidad de los suelos favorecen su utilización para el desarrollo económico, centrado principalmente en la agroindustria de la caña de azúcar, con cerca de 200,000 hectáreas cultivadas (CVC., 2007).

El muestreo se realizó en 8 de las 19 estaciones establecidas por la CVC (Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca) durante Junio, Octubre de 2010 y Mayo de 2011 en SP1 (La Balsa), SP2 (Hormiguero), SP3 (Juanchito), SP4 (Puerto Isaacs), SP5 (Paso de la torre), SP6 (Mediacanoa), SP7 (Puente Guayabal) y SP8 (Anacaro). En las 8 estaciones se recolectaron muestras de agua y de sedimentos. Las muestras de agua se colectaron 15-30 cm debajo de la superficie del agua en botellas de vidrío ámbar en la zona central y las orillas del río. Las muestras se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis. Los sedimentos superficiales (0 - 5 cm) se recogieron con una cuchara de acero inoxidable y luego se colocaron en bolsas de aluminio y almacenadas en neveras con hielo dentro de bolsas de politetrafluoroetileno (PTFE). Las muestras de sedimentos fueron tomadas de forma compuesta en una zona de tres metros, recogiendo 100 gramos de sedimento cada metro.Todas las muestras fueron trasladadas en neveras de icopor conteniendo hielo al laboratorio y almacenadas a -20 º C en el refrigerador. Las muestras de sedimentos fueron liofilizadas, homogenizadas y pasadas a través de un tamiz de acero inoxidable de 63 micras. Todos los equipos utilizados para la recolección de muestras, transporte y preparación estuvieron libres de contaminación por compuestos orgánicos, realizando un riguroso lavado previo al maerial de vidrio empleado con detergente neutro, agua desionizada y hexano-acetona (70-30). Se realizaron blancos de transporte de materiales de muestreo con agua milli-Q llevada a todos los puntos de muestreo. Un sistema de posicionamiento global (GPS) se utilizó para localizar las estaciones de muestreo.

3.2.2 Análisis fisicoquímico de aguas y sedimentos

Para aguas se determinó pH, Potencial de oxido-reducción (POR), oxígeno disuelto (OD) y conductividad en campo. Para ello, se utilizó un equipo multiparamétrico marca *Schott,* referencia *Handylab portable multi 12*. Para la clasificación granulomérica de sedimentos se utilizó el método hidrométrico de Bouyoucos para determinar la cantidad de arcilla, limo y arena, presentes en una muestra de sedimento y su clasificación (Bouyoucos 1927). Básicamente, se secan los sedimentos durante 24 h a 110˚C una cantidad de 50 gramos de sedimento mesh 200 (dp= 75 µm). Luego se mezclan con una solución de Hexametafosfato de Sodio al 4 % (w/v) y se afora con agua destilada hasta 1 litro. Luego, con un hidrómetro 152H, según la norma ASTM E 100, y se mide el peso especifico de la suspensión a los 40 segundos y a las 2 horas. El porcentaje de arcilla, limo y arena es determinado de acuerdo al nomograma que indica el método de Bouyoucos. La medición del pH en sedimentos se llevó a cabo en laboratorio. El material se almacenó en empaques de polietileno a una temperatura de 4 ºC. Las muestras de sedimento se secaron a 105 ºC por 24 horas. Igualmente, se tamizaron en un tamiz *mesh* 200 (dp < 2mm). Posteriormente, se mezcló la muestra seca con agua desionizada en relación 1:1 w/v y se agitó por 1 minuto. Luego, se dejó sedimentar por 30 minutos, repitiéndose este procedimiento una vez más. (Pietri and Brookes 2008). Finalmente, se midió el pH de la suspensión con un pH-metro, marca *Schott Instruments,* referencia *Handylab portablemulti 12.* Para la determinación de la MOT, las muestras se recolectaron en recipientes de polietileno y se almacenaron aproximadamente a 4 ºC, evitando contacto directo con la luz solar. La MOT se determinó por gravimetría luego de incineración de la muestra a 450 ºC en una mufla por 4 horas (Mannino and Orecchio 2008; da Luz, Sanches et al. 2010; INVIAS-Colombia 2010). En la tabla 1 aparecen las estaciones de muestreo y propiedades fisicoquímicas de agua y sedimentos del río Cauca y en la figura 1 el mapa de la zona de estudio.

Tabla 1. Estaciones de muestreo y propiedades fisicoquímicas de muestras de aguas y sedimentos colectadas en el río Cauca

			Sedimentos				Agua			
Sitio	**Coordenadas Geográficas**	**Tipo de sedimento**	**Arena, %**	**Limo + arcilla, %**	**pH**	**Materia orgánica, %**	**OD (mg/l)**	**pH**	**POR (mV)**	**COND (µS/cm)**
SP1	N: 03º05'10.9" W: 76º35'36.8"	Fluvial	36.0	64.0	5.37	0.38	7.25	7.49	34.0	37.0
SP2	N: 03º18'05.0" W: 76º28'37.0"	Fluvial	24.0	76.0	5.21	0.29	5.99	6.95	12.0	109
SP3	N: 03º27'01.4" W: 76º28'32.7"	Fluvial	28.0	72.0	4.71	0.58	4.39	6.85	-7.00	99.0
SP4	N: 03º32'53.8" W: 76º29'09.3"	Fluvial	32.0	68.0	5.40	0.46	2.27	6.86	-8.00	147
SP5	N: 03º37'46.4" W: 76º27'06.3"	Fluvial	26.0	74.0	6.18	0.51	1.45	6.82	3.00	156
SP6	N: 03º53'27.7" W: 76º20'56.5"	Fluvial	48.0	52.0	6.86	0.34	1.76	6.85	-6.00	249
SP7	N: 04º24'18.6" W: 76º06'04.4"	Fluvial	26.0	74.0	6.23	0.58	0.84	7.33	31.3	148
SP8	N: 04º47'00.6" W: 75º57'58.1"	Fluvial	32.0	68.0	8.04	0.37	2.82	6.76	-9.00	172

3.2.3 Reactivos y materiales

Estándares de los plaguicidas α-BHC, β-BHC, heptacloro, endosulfán-α, endosulfán-β, endrin cetona, y metoxicloro fueron adquiridos de Chem-service. γ-BHC, aldrín, p,p′-DDE, p,p′-DDD, dieldrin y endrin se adquirieron de Supelco y p,p′-DDT fueron adquiridos de Dr. Ehrenstorfer GmHH. Clorpirifos, diazinon, diclorvos, dimetoato, disulfoton, famfur, fenclorvos, metil paratión, paratión, profos, protiofos, sulfotep y tionazin fueron adquiridos de Chem service y Dr. Ehrenstorfer GmHH. 1-Bromo-2-nitrobenceno usado como estándar interno fue adquirido de Ehrenstorfer GmHH. Metomil, simazina, atrazina, diuron y propanil se adquirieron de Qual Grade Polyscience Nilles iL y carbaril fue adquirido de Chem Service. A partir de estos estándares certificados se prepararon las soluciones para realizar la estandarización y validación de métodos cromatográficos y preparación de muestras (Alvarez, A., 2010; Mondragón, M., 2010; Tobar, Y., 2010). El Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) se obtuvo de J. T. Baker. El Acetato de etilo, acetona, ácido nítrico, diclorometano, acetonitrilo grado HPLC, hexano, metanol fueron adquiridos de J.T. Baker.

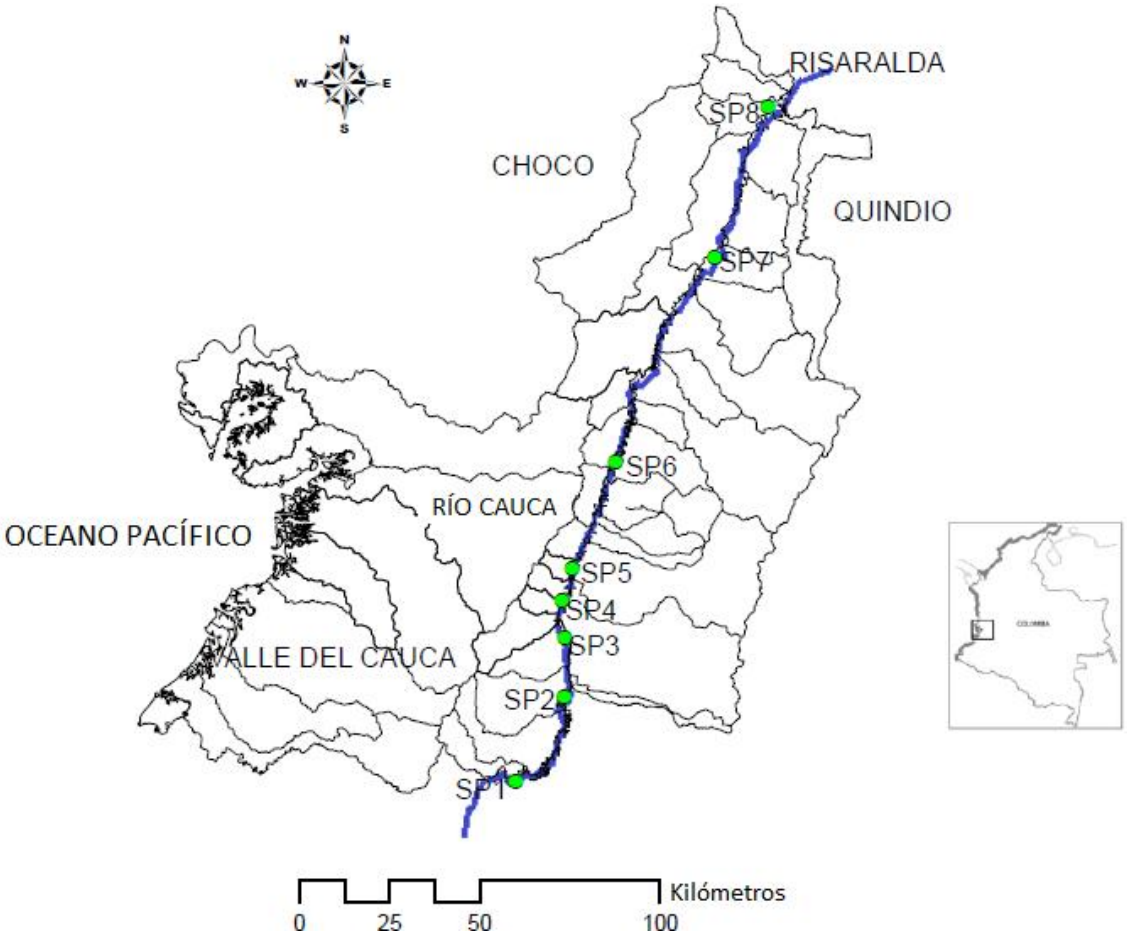


Figura 1. Área de estudio y estaciones de muestreo en el río Cauca

3.2.3 Procedimientos de extracción y métodos de análisis

Los plaguicidas organofosforados en muestras de agua fueron extraídos mediante SPE usando el método 525.2 de la EPA. Los cartuchos de SPE (Bakerbond) fueron activados primero con 5 mL de una mezcla 1:1 de acetato de etilo y cloruro de metileno y 5 mL de metanol y luego se lavan con 5 mL de agua. La muestra de agua (2 L) se pasó a través del cartucho a una velocidad de 5 mL/min aplicando vacío (7 pulgadas de Hg aproximadamente). Después de la extracción, el cartucho se eluyó con 5 mL de acetato de etilo y 5 mL de cloruro de metileno. Luego, los extractos se deshidrataron con Na_2SO_4 anhidro y se concentraron en un tubo de ensayo a sequedad usando una corriente suave de

nitrógeno de alta pureza. Se llevó a un volumen final de 1 mL con hexano teniendo en cuenta la cantidad adecuada de patrón interno (1-bromo-2-nitrobenceno) y se realizó el análisis por cromatografía de gases. Los plaguicidas organoclorados fueron extraídos en muestras de agua usando el método 525.2 de la EPA con la variación del pH de la muestra a 2. Otros plaguicidas (OP) como el metomil, simazina, atrazina, diuron, propanil y carbaril en muestras de agua fueron extraídas mediante SPE usando el método de Pichon (Pichon et al, 1999). Los cartuchos de SPE (Bakerbond) fueron activados primero con 5 mL de metanol y 10 mL de agua. La muestra de agua (500 mL) se pasó a través del cartucho a una velocidad de 5 mL/min aplicando vacío (7 pulg. de Hg aprox). El cartucho se lavó con 5 mL de agua. Después de la extracción, el cartucho se eluyó con 4 mL de metanol. Luego los extractos se concentraron a 1 mL usando una corriente suave de nitrógeno de alta pureza y realizando el análisis por HPLC. Los plaguicidas organoclorados y organofosforados en muestras de sedimentos fueron extraídos mediante el método modificado de la EPA 3550C. 5 g de sedimentos se pesaron separadamente para la extracción de plaguicidas organoclorados y organofosforados. 10 mL de la mezcla de hexano: acetona (1:1) se añadieron para la extracción de plaguicidas organoclorados y 10 mL de la mezcla de diclorometano: acetona (1:1) para plaguicidas organofosforados, se realizó la extracción durante 10 minutos con ultrasonido y centrifugación (1500 rpm) durante 10 min y el proceso se repitió una vez más. Los extractos se concentraron a 1 mL usando una corriente de nitrógeno y se añadió el patrón interno. Muestras de sedimentos con plaguicidas como simazina, atrazina, diuron, metomil, carbaril y propanil se extrajeron mediante el método de Vagi (Vagi et al, 2007), este se basa en el método de la EPA 3550 C. 1 g de sedimento homogeneizado se extrajo durante 15 min con 10 mL de acetona y se centrifugó (3500 rpm) durante 15 min repitiendo el proceso una vez más. Los extractos se concentraron a 1 mL usando una corriente de nitrógeno. Las muestras se filtraron usando filtros de nylon de 0.45 µm antes de realizar al análisis por HPLC.

Los 14 plaguicidas organoclorados y los 13 plaguicidas organofosforados se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian Perkin Elmer Auto System XL equipado con un detector de captura de electrones ^{63}Ni. Se empleó una columna capilar de alta eficiencia BB5 (30 m

de longitud; 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor). Un microlitro de muestra se inyectó utilizando el modo split. Temperaturas de inyección y detector ECD fueron 200 y 300 ºC respectivamente. La temperatura del horno se programó desde 80 hasta 180 ºC a una rampa de 30 ºC/min, y fue mantenida durante 1 minuto, de 180 ºC a 220 ºC a una rampa de 7 ºC/min y mantenida durante 6 min, de 220 a 270 ºC a una rampa de 35 ºC/min y mantenida durante 5 min. Argón-metano (5%) se usó como gas de arrastre a un flujo de 1.8 mL/min (US EPA 508). Otros plaguicidas (simazina, atrazina, diuron, metomil, carbaril y propanil) fueron analizadas en un HPLC Agilent Technologies 1100. Se usó una columna C18 Alltech de 3 µmx 4.0 x 250 mm. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo y agua (45:55) en modo isocrático a flujo de 0.9 mL/min. La detección de los plaguicidas se realizó con un detector ultravioletaa 218 nm y todas las mediciones se llevaron a cabo por duplicado a temperatura ambiente.

3.2.4 Control de calidad

Para la determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados se contruyeron curvas de calibrado con el estándar interno 1-Bromo-2-nitrobenceno. Las curvas de calibrado se construyeron para los 14 plaguicidas organoclorados con concentraciones en el rango de 0.03 mg/L a 0.65 mg/L. Para los 13 plagucidas organofosforados se construyeron curvas de calibración en el rango de 0.094 mg/L a 5.02 mg/L. Otros plaguicidas fueron determinados por estándar externo, con curvas de calibración en el rango de 0.0125 mg/L a 0.5 mg/L. La precisión fue evaluada en términos de repetibilidad y reproducibilidad, valores de coefecientes de variación para plaguicidas organoclorados estuvieron en el rango de 2.23% a 12.7%, para plaguicidas organofosforados en el rango de 1.01% y 3.84% y para otros plaguicidas en el rango de 1.22% y 4.50% (Alvarez, A., 2010; Mondragón, M., 2010; Tobar, Y., 2010). Para cada conjunto de muestras se usó un blanco de procedimiento y muestras dopadas para comprobar interferencias y contaminación cruzada. Las muestras de agua y sedimentos fueron dopadas con compuestos de referencia para observar las recuperaciones. Los estándares en muestras de agua y sedimento fueron determinados con buena precisión. La recuperación media de plaguicidas organoclorados, organofosforados y

otros plaguicidas en aguas y sedimentos estuvieron entre (60.1% – 166.6%; 79.0% – 144%) (13.8% – 186.7%; 52.8% – 119.2%) y (14.7% – 106.9%; 82.4% – 92.8%) respectivamente. Los límites de detección para plaguicidas organoclorados, organofosoforados y otros fueron determinados construyendo curvas de baja concentración y mediante cálculo matemático. El límite de detección de plaguicidas organoclorados, organofosforados y otros plaguicidas varió entre (7.00 – 66.00; 7.00 – 1116.00; 2.5 – 15.5 ng/l) para aguas y varió entre (1.0 - 13; 7.0 - 1116; 1.2 – 7.7 ng/g) en sedimentos respectivamente. Los límites de detección y cuantificación en aguas y sedimentos fueron calculados teniendo en cuenta el volumen de muestra y el peso de sedimento tomado para el análisis. El error involucrado en el muestreo se evaluó mediante la realización de un muestreo duplicado de agua y sedimentos de la muestra compuesta del mismo sitio. Los resultados de los límites de detección y porcentajes de recuperación de extracción se muestran en la tabla 2. Los resultados mostraron una buena reproducibilidad del proceso de muestreo. Los porcentajes de recuperación de las extracciones se emplearon para hacer correcciones de las concentraciones de los plaguicidas analizados.

Tabla 2. Recuperación media (%) y porcentaje de desviación de plaguicidas

	Agua (SPE)			Sedimentos (US)		
Plaguicida	Conc. (mg/l)	Promedio de recup. (S %)	LOD µg/l	Concentración (mg/l)	Promedio de recup. (S %)	LOD mg/kg
OCs						
α-BHC	0.06	112 (25.0)	0.0250	0.10	107 (2.83)	0.0050
β-BHC	0.09	94.0 (13.0)	0.0260	0.16	144 (2.83)	0.0050
γ-BHC	0.07	88.0 (12.0)	0.0120	0.09	81.0 (8.49)	0.0020
p,p'-DDT	0.73	166 (171)	0.0460	0.22	106 (17.7)	0.0090
p,p'-DDD	0.07	60.1 (55.6)	0.0140	0.08	93.0 (8.49)	0.0030
p,p'-DDE	0.04	106 (28.0)	0.0130	0.07	102 (1.41)	0.0030
Aldrin	0.06	79.0 (19.0)	0.0120	0.08	79.0 (14.1)	0.0020
Dieldrin	0.06	80.0 (6.00)	0.0130	0.10	107 (1.41)	0.0030
Endrin	0.07	46.9 (25.4)	0.0150	0.10	115 (13.4)	0.0030
Endrin cetona	0.30	102 (1.00)	0.0280	0.45	107 (2.12)	0.0060
Endosulfan-α	0.28	78.0 (9.00)	0.0130	0.20	128 (11.3)	0.0030
Endosulfan-β	0.15	92.0 (5.00)	0.0070	0.20	98.0 (8.49)	0.0010
Heptacloro	0.04	89.0 (29.0)	0.0240	0.07	103 (4.24)	0.0050
Metoxicloro	0.69	87.4 (40.4)	0.0660	0.50	99.0 (4.24)	0.0130
OPs						
Diclorvos	1.00	58.2 (19.9)	0.0240	0.50	55.9 (12.4)	0.0240
Sulfotep	0.50	61.5 (11.2)	0.0990	2.10	52.8 (9.09)	0.0990
Tionazin	1.25	88.3 (5.22)	0.0580	1.10	63.5 (3.95)	0.0580
Profos	2.90	125 (11.9)	0.2870	2.40	88.8 (3.36)	0.2870
Dimetoato	0.70	100 (7.62)	0.7190	3.70	79.6 (6.92)	0.7190
Diazinon	1.00	186 (15.9)	0.1090	1.40	83.2 (4.84)	0.1090
Disulfoton	0.40	13.8 (9.40)	0.1150	2.00	75.2 (5.48)	0.1150
Paration	4,20	86.1 (3.90)	1.1160	4.96	75.7 (2.92)	1.1160
Metil paration	0.20	94.2 (4.49)	0.0460	0.80	78.8 (6.42)	0.0460
Fenclorvos	0.30	73.3 (11.0)	0.0070	0.50	77.5 (3.08)	0.0070
Clorpirifos	4.20	81.8 (6.50)	0.0440	0.55	119 (4.85)	0.0440
Protiofos	0.20	52.1 (9.04)	0.0540	0.50	84.9 (4.84)	0.0540
Famfur	0.50	157 (18.2)	0.0540	1.10	89.3 (6.35)	0.0540
OP						
Carbaril	0.05	99.8 (4.04)	0.0025	0.05	82.5 (5.05)	0.0012
Simazina	0.1	77.0 (5.53)	0.0101	0.10	83.8 (9.38)	0.0050
Atrazina	0.1	87.2 (6.29)	0.0046	0.10	92.5 (3.46)	0.0023
Metomil	0.2	14.7 (3.64)	0.0155	0.20	85.1 (6.91)	0.0077
Diuron	0.2	101 (4.02)	0.0089	0.20	87.0 (1.44)	0.0045
Propanil	0.2	106 (7.40)	0.0111	0.20	92.8 (8.40)	0.0056

(S %): Porcentaje de desviación estándar, US: Ultrasonido, SPE: Extracción en fase sólida.

3.3 Modelo de evaluación de riesgo humano

En este estudio, se llevó a cabo una evaluación probabilística de riesgo a la salud humana de acuerdo al método de la USEPA, estimando el riesgo cancerígeno y no cancerígeno en adultos y niños vía contacto dérmico e ingestión (RAGS, 2004). Los cálculos fueron realizados de forma estocástica usando el programa Crystal Ball 7.1 con 1000 iteraciones y usando funciones de probabilidad de tipo triangular y lognormal. La dosis dermal adsorbida (*DAD*, mg/kg/day) fue usada para estimar la exposición humana a contaminantes via

contacto dérmico. La ingesta crónica diaria (*CDI*, mg/kg/day) fue usada para estimar la exposición por ingesta de agua. Estas fueron calculadas como sigue:

$$DAD = \frac{DA_{event} \times EV \times ED \times EF \times SA}{BW \times AT} \quad (1)$$

$$CDI = \frac{C_W \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (2)$$

Donde DA_{event}: Dosis adsorbida por evento (mg/cm^2-evento), EV: Frecuencia del evento (eventos/día), ED: Duración de la exposición (año), EF: Frecuencia de exposición (días/año), expresada con una distribución triangular (180, 345, 365). SA: Área de la superficie de la piel (cm^2), BW: Peso corporal (kg), expreseda con distribución lognormal con media geométrica y desviación estándar geométrica (68.48; 4.74 Adultos; 14.21; 4.46 Niños) para población Colombiana. AT: Duración promedio de vida (días) (AT= 10950 Adultos, 2190 Niños para efectos no cancerígenos, y AT= 25550 Adultos, 25550 Niños para efectos cancerígenos), C_w: Concentración del contaminante (mg/L), usando distribuciones triangulares con bajo, media y alta concentración. Estos valores son sugeridos por la USEPA para un escenrario residencial (RME: Exposición maxima razonable). EV = 1, ED = 30 for Adultos and 6 para Niños, SA =18000 Adultos and 6600 para niños (RAGS, 2004). El DA_{event} fue calculado como sigue:

$$DA_{event} = 2 * FA * K_p * C_w * \sqrt{\frac{6 * \tau_{event} * t_{event}}{\pi}} \quad (3)$$

Donde FA: Fracción de agua adsorbida (adimensional) (Específico para cada sustancia, Apendice B; RAGS, 2004), K_p: Coeficiente de permeabilidad dérmica del compuesto en agua (cm/h), τ_{event}: Lag time por evento (h/event) (Específico para cada sustancia, Apendice B; RAGS, 2004), t_{event}: Duración del evento (h/event). (0.58 para adultos; 1 para niños), En ausencia de datos experimentales, el K_p fue estimado de acuerdo a la siguiente relación empírica para compuestos orgánicos (RAGS, 2004):

$$Log\ Kp = -2.80 + 0.66 * log\ k_{OW} - 0.0056 * MW \quad (4)$$

Donde k_{OW} es el coeficiente octanol/agua y MW es el peso molecular. Los Kp desconocidos fueron estimados para los plaguicidas. El riesgo de cáncer dérmico (DerR) y el riesgo cancerígeno por ingestión accidental de agua (IngR) fueron calculados como sigue:

$$\text{DerR} = \text{DAD} \times \frac{\text{SFo}}{\text{ABS_GI}} \quad (5)$$

$$\text{IngR} = \text{CDI} \times \text{SF}_o \quad (6)$$

Donde, SFo: factor de pendiente oral (mg/kg-dia) (Específico para cada sustancia, RAGS, 2004), ABS_GI: Fracción de contaminante adsorbido en el tracto gastrointestinal (adimensional) (Específico para cada sustancia, RAGS, 2004). El cociente de peligro dérmico (DerHQ) y el cociente por ingestión accidental (IngHQ) fueron calculados usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{DerHQ} = \frac{\text{DAD}}{\text{RfDo x ABS_GI}} \quad (7)$$

$$\text{IngHQ} = \frac{\text{CDI}}{\text{RfDo}} \quad (8)$$

Donde RfDo: Dosis de referencia oral (mg/kg-dia) (Específico para cada sustancia, RAGS, 2004). Los valores de factor de pendiente y dosis de referencia de plaguicidas fueron obtenidos del Sistema de información integrado de riesgo (IRIS) y del RAGS (RAGS, 2004).

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Características fisicoquímicas de aguas y sedimentos

Los valores de pH observados en la tabla 1 estuvieron entre 6.76 y 7.49, valores que se encuentra en el rango de pH para aguas superficiales (6.0 y 8.5) (CVC, 2007). El pH puede afectar la solubilidad del carbono y puede aumentar la biodisponibilidad de sustancias tóxicas. Por ejemplo, la biodisponibilidad del aluminio aumenta al disminuir el pH. Asimismo, la variabilidad del pH puede modificar la estructura de la comunidad microbiana y su actividad. (Pietri and Brookes, 2008). Los valores de conductividad de las muestras de agua tomadas a lo largo del Departamento mostraron un incremento desde la

Balsa hasta mediacanoa, con valores entre 37 y 250 µS/cm, manteniendo estos valores en Puente Guayabal y Anacaro. Este incremento puede ser debido al incremento de sales o minerales disueltos, por el arrastre de solidos del suelo y descargas domésticas, industriales y escorrentía de zons agrícolas.Estos valores de conductividad, estuvieron entre los rangos establecidos para aguas superficiales entre 10 y 1000 µS/cm (CVC, 2007). Los niveles de oxígeno disuelto (OD) presentaron un decrecimiento desde la Balsa hasta Anacaro, debido al aumento de la descarga de materia orgánica a lo largo del Departamento. Se pudieron observar los mejores valores de OD entre La Balsa y Hormiguero, con concentraciones entre 7.25 mg/L y 4.39 mg/L, valores que indican en general una buena oxigenación y a que las descargas de aguas residuales por industrias en esta zona no son tan altas como en otras. Entre Hormiguero y Puente Guayabal se pudo observar un descenso apreciable en la concentración de oxígeno disuelto, presentando valores entre 0.84 mg/L y 2.27 mg/L, esta disminución es debida a las descargas de municipios de Cali y Vijes, y aportes de los ríos Guachal, Cali, Yumbo, Cerrito y Sonso y las undustrias que generan sus descargas directamente al río. Esta disminución de la concentración del oxígeno dIsuelto puede estar asociada con la actividad industrial de Yumbo que se ve reflejada en bajos valores de OD en Paso de la Torre y Puerto Isaacs, concentraciones que permanecen bajas hasta Puente Guayabal e inician su incremento en Anacaro. Las bajas concentraciones de oxígeno disuelto entre Mediacanoa y Anacaro pueden estar asociadas con descargas domésticas e industriales de los municipios de Buga, Tulua, Bugalagrande y Cartago a través de los tributarios de la zona, también por descargas de ingenios azucareros y municipios como Zarzal y Obando. Concentraciones de oxígeno disuelto entre Juanchito y Anacaro estuvieron por debajo de 5 mg/L, el cual es el valor establecido para garantizar la diversidad de la biota acuática (Unesco, 1996). (CVC, 2007). Potenciales redox negativos fueron observados en Juanchito, Puerto Isaacs, Mediacanoa y Anacaro. Los potenciales redox negativos favorecen la presencia de microorganismos anaeróbicos y la descarga de materia orgánica incrementa la densidad de bacterias aeróbicas y anaeróbicas, incrementando la actividad respiratoria y el decrecimiento del oxígeno disuelto (Kelderman, O., 2007). Se observaron vaores de pH en sedimentos entre 4.71 y 8.04, con una tendencia ácida promedio de 6 unidades. Estos valores de pH estuvieron en el rango de

los aceptados para aguas naturales de 6 a 8 (CVC, 2007). El pH afecta las propiedades químicas, físicas y biológicas del sedimento. La influencia del pH sobre la biomasa microbiana es tan importante como las concentraciones de carbono y nitrógeno. El pH puede afectar la solubilidad del carbono y puede aumentar la biodisponibilidad de sustancias tóxicas. Por ejemplo, la biodisponibilidad del aluminio aumenta al disminuir el pH. Asi mismo, la variabilidad del pH puede modificar la estructura de la comunidad microbiana y su actividad. (Pietri y Brookes, 2008). Los niveles de materia orgánica en sedimentos presentaron valores bajos entre 0.29 y 0.58% en las 8 estaciones monitoreadas, mientras que la clasificación granulométrica de los sedimentos fue de tipo franco-limosa, siendo típicamente de alto contenido de arcilla y limo. Posiblemente la MOT esté asociada principalmente a la cantidad de arcilla, en lugar de a la cantidad de limo y arena. El limo generalmente se asocia a materia orgánica descompuesta que es más fácilmente asimilada (Mowat and Bundy 2001). Además, la arcilla puede actuar como tamiz molecular, atrapando moléculas más complejas y de mayor tamaño (Hlavay, Prohaska et al. 2004). Estas características señalan una alta biodisponibilidad y movilidad de los contaminantes, similares a otros recolectados en ríos contaminados alrededor del mundo (Ocampo-Duque 2008).

3.4.2 Concentraciones de plaguicidas

De los 33 plaguicidas analizados, el 58% estuvo presente en todas las muestras de agua y el 64% en todos los sedimentos. Las concentraciones encontradas en aguas de α-HCH, heptacloro, metoxicloro, endrin cetona, diazinon, clorpirifos, metil paratión, paratión, carbaril, diuron, atrazina y simazina en diferentes estaciones de muestreo fueron superiores a los límites establecidos por los organismos ambientales (USEPA, 2010; Environment Canada, 1999), mientras que plaguicidas como aldrín y dimetoato estuvieron por debajo de los límites permisibles.

Las concentraciones de dieldrín, endosulfán-α, diazinón y clorpirifos encontradas en los sedimentos estuvieron por encima de los límites establecidos por la USEPA, mientras que la atrazina estuvo por debajo de los valores de referencia (0.006 mg/kg). El promedio de las concentraciones de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos se

presentan en las tablas 3 y 4. Cinco plaguicidas organoclorados incluyendo el α-BCH, γ-BCH, aldrin, heptacloro y metoxicloro se encontraron en aguas y sedimentos del río Cauca. Concentraciones de plaguicidas organoclorados presentes en el medio acuoso durante los meses de junio, octubre de 2010 y mayo de 2011 estuvieron entre ND (<LOD) a 0.15 µg/L, ND a 1.81 µg/L y ND a 0.02 µg/L respectivamente. Los resultados indican que los contaminantes predominantes en junio, octubre y mayo fueron heptacloro, endrín cetona y metoxicloro. Los mayores niveles de organoclorados en los meses de junio y octubre estuvieron en Puerto Isaacs (SP4) y Juanchito (SP3) respectivamente. Puerto Isaacs es un sitio cercano a la zona industrial de Yumbo, en el departamento del Valle, sector con diferentes tipos de actividades industriales como cementeras, producción de papel, alimentos y cultivos agrícolas. Juanchito se encuentra al noreste de la ciudad, donde el río Cauca ha recibido las descargas de los diferentes tipos de actividades de desarrollo de la ciudad de Cali. En mayo de 2010, las concentraciones de plaguicidas organoclorados fueron bajas. Bajos niveles de oxígeno disuelto (tabla 1) se observaron en las aguas de Puerto Isaacs, Paso de la Torre, Mediacanoa, Puente Guayabal y Anacaro. Potenciales redox negativos se observaron en Juanchito Puerto Isaacs, Mediacanoa y Anacaro. El potencial redox negativo favorece la presencia de microorganismos anaerobios y la descarga de la materia orgánica (aguas residuales) aumenta la densidad de bacterias aerobias, incrementando la actividad respiratoria y disminuyendo el oxígeno disuelto (Kelderman, O., 2007). Se pudo observar que algunos plaguicidas como diclorvos, sulfotep, dimetoato y atrazina detectados en el mes de junio de 2010 no aparecen en las muestras de aguas en los meses de octubre de 2010 y mayo de 2011, este fenómeno puede estar asociado con efectos de dilución. Resultados del análisis de muestras de agua se resumen en la tabla 3. En comparación con otros estudios, los niveles de plaguicidas organoclorados en las aguas del río Cauca medidos en junio, octubre y mayo están en un nivel inferíor a los encontrados en el río Reconquista en Argentina (ND – 4.90 µg/L) (Rovedatti et al, 2001). Las concentraciones observadas en octubre fueron más altas que los encontrados en la ciénaga grande del Valle bajo del río Sinú (ND – 0.59 µg/L) (Lans, E et al, 2008). Las concentraciones de aldrin (ND a 39.00 ng/L) y heptacloro (ND a 24.0 ng/L) fueron comparables a los encontrados de p,p'-DDT (1.50 – 79.0 ng/L), lindano (1.70 a 31.6 ng/L) y

heptacloro epóxido (1.20 a 86.20 ng/L) en el agua de la reserva (España) (SalvaÓ et al, 2006). Concentraciones de α-BCH encontrados en aguas en los meses de junio y octubre estuvieron en el rango de los reportados para lindano (24.0-148 ng/L) en la cuenca del Lago Victoria (África Oriental) (Nyangababo et al, 2005). Las concentraciones de endrin cetona encontradas en octubre (290 - 1810 ng/L) fueron inferíores a las de los compuestos tales como p,p'-DDT (20.0 - 3750 ng/L) en la Bahía de Ohuira (México) (Osuna-Flores y Riva, 2002). Las concentraciones de dieldrin, aldrin y heptacloro fueron inferiores a los encontrados en el río Küçük Menderes en Turquía en mayo de 2000 (Turgut, C., 2003), mientras que las concentraciones de endrin cetona y α-HCH fueron más altas en algunos meses en el mismo río. Concentraciones de Metoxicloro encontradas en el río Cauca fueron mas bajas que los encontrados en el río Menderes Küçük durante 2000 y 2001.

Las concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimentos en junio estuvieron entre ND – 9.4 ng/g. Los plaguicidas predominantes fueron el p,p'-DDE y dieldrin. Los niveles más altos de plaguicidas organoclorados fueron encontradas en Juanchito (SP3), Puerto Isaacs (SP4) y Puente Guayabal (SP7), sitios donde se llevan a cabo actividades de tipo urbano, industriales y agrícolas. Los resultados del análisis de muestras de sedimentos se resumen en la tabla 4. Las concentraciones encontradas en los sedimentos en junio de α-BCH (9.4 ng/g), pp'-DDE (3.6-7.2 ng/g), dieldrin (5.3–7.8 ng/g) y endosulfan-α (11.0 ng/g) fueron más altos que los encontrados en el río Erh-yen (0.33; 0.17; 0.89 y 0.10 ng/g) y el río Lang Yang (0.26; 0.23, ND y 0.14 ng/g), respectivamente (Chang, S.-m. y Doong, R.-an., 2006), y fueron comparables a las concentraciones ΣHCH (1.88 a 18.76 ng/g) y ΣDDT (0.32 a 80.18 ng/g) encontradas en los ríos Haihe (Yang, R.-q. et al, 2005), Minjiang ΣHCH (4.20 a 9.40 ng/g) y ΣDDT (6.90 a 13.10 ng/g) (Hu et al., 1996) y río Parramata, Australia ΣHCH (7.7 ng/g) y ΣDDT (26 ng/g) (Iwata et al, 1994), y menores que las concentraciones encontradas en el río Mataniko, Islas Solomons ΣHCH (140 ng/g) y ΣDDT (750 ng/g) (Iwata et al, 1994). La frecuencia de ocurrencia de los plaguicidas organoclorados presentes en sedimentos estuvo en el orden: Heptacloro > metoxicloro > Dieldrin = DDE > α-BHC = endosulfan-α. En los sedimentos se observó la presencia de DDE y dieldrin, derivados de DDT y aldrin, respectivamente, lo que indica la persistencia de este tipo de sustancias (Nyangababo et al, 2005). Las concentraciones de plaguicidas en los sedimentos no

mostraron gran influencia por el contenido de materia orgánica. Correlaciones de Pearson entre las concentraciones de plaguicidas y materia orgánica (MO) fueron débiles: ΣOCs ($r = 0.45$, $n = 8$, $p > 0.05$), ΣOPs ($r = 0.29$, $n = 8$, $p > 0.05$) y ΣOP ($r = 0.24$, $n = 5$, $p > 0.05$). Estas relaciones reflejan el hecho de que otros factores como pH, potencial de oxidoreducción y/o textura pueden influir en la presencia o ausencia de residuos de plaguicidas en sedimentos (Kelderman, O., 2007).

Once plaguicidas organofosforados fueron detectados en agua y sedimentos del río Cauca durante los muestreos de los meses de junio y octubre de 2010 y mayo de 2011. Diclorvos, profos, dimetoato, diazinon, sulfotep, clorpirifos, protiofos, tionazin, metil paratión, paratión y famfur fueron detectados. Las concentraciones de plaguicidas organofosforados en agua y sedimentos en los meses de Junio y Octubre de 2010 y Mayo de 2011 estuvieron entre ND – 16.70 ug/l y ND – 0.72 mg/kg, respectivamente. Los resultados indican que los contaminantes predominantes en el agua muestreada en junio y octubre de 2010 y mayo de 2011 fueron el metil paratión y clorpirifos, mientras que en los sedimentos fueron diclorvos, profos y metil paratión.

Los niveles más altos de plaguicidas organofosforados en aguas durante los meses de junio y octubre estuvieron en Pto Isaacs (SP4) y Puente Guayabal (SP7), zonas que se caracterizan por la actividad industrial y agrícola, mientras que en los sedimentos, los niveles más altos se encontraron en Hormiguero (SP3) lugar cercano a las actividades agrícolas. Se observó una alta concentración de los plaguicidas diclorvos, diazinon y sulfotep. En el anexo 6 se presentan los espectros de masas de Diclorvos en Mediacanoa y Sulfotep en Puerto Isaacs. Resultados que permitieron corroborar los resultados obtenidos por GC-ECD y la presencia de estas sustancias en sedimentos.

En comparación con otros estudios, las concentraciones de clorpirifos fueron inferiores a las encontradas en las muestras de agua en el río Selangor en Malasia (20.8 a 92.9 ng/L) (KH Leong et al, 2007). La concentración de diazinón (109 ng/L) encontrada en La Balsa (SP1) en junio fue comparable a los encontrados en el río Selangor (116 a 510 ng/L). El metil paratión fué detectado en el agua del río Cauca en concentraciones inferíores a las observadas en el río Mississippi (490 ng/L) (Cooper, 1991), el norte de Alemania (6000

ng/L) (Liess et al, 1999) y la cuenca de Choluteca (20000 - 100000 ng/L) (Kammerbauer y Moncada, 1998) y superiores a los de estuario del río Jiulong, China (ND – 14.5 ng/L) (Zulin Z. et al, 2002). En Juanchito (SP3) se encontraron en el mes de Junio concentraciones altas de diazinón (482 mg/kg). Esta área se dedica a las actividades agrícolas e industriales. La concentración de diazinón encontrada en Juanchito fue mayor que las encontradas en los sedimentos del río Portugués (ND – 19.2 µg/kg) (Villaverde et al, 2008) y que los encontradas en los sedimentos del mar de Salton en 2000 y 2001 (0.5 a 5.4 ng/g) (Sapozhnikova, Y et al, 2004). El clorpirifos se detectó en el río Cauca por debajo de las concentraciones máximas encontradas en los sedimentos del canal New Damietta que termina en el Mar Mediterráneo en Egipto con concentraciones de 59.5, 133.5, 303.8 y 0.9 µg/kg en sedimentos recogidos durante invierno, primavera, otoño de 2000 e invierno de 2001, respectivamente (Abdel-Halim et al, 2006). En estudios realizados en la ciudad de Palmira, Valle del Cauca, se han encontrado en muestras de suelo residuos de insecticidas organofosforados clorpirifos (contenidas en las formulaciones comerciales Lorsban, Dursban y Látigo) diazinon (Basudin, Convoy), dimetoato (Sistemin, Perfección, Roxion), disulfoton (Dysiston), malation (Malathion e Inithion) y metil paratión (metil paratión, Metacide, Penncap). El metil paratión está prohibido en la mayoría de los cultivos, sólo está autorizado para su uso en el algodón y el arroz, por lo que no se debe vender en zonas que producen verduras y frutas rodeadas de caña de azúcar, como en los sitios cercanos donde se realizó este estudio (Nivia, E, 2000). Plaguicidas como simazina, atrazina y carbaril fueron detectados en las aguas del río Cauca durante los meses de junio, octubre de 2010 y mayo de 2011 (Tabla 3). Hubo evidencia de la presencia de atrazina, simazina, diuron y carbaril por encima de los límites permisibles establecidos por la EPA.

En junio, se encontraron concentraciones en agua de simazina entre ND – 24.8 µg/L, atrazina ND – 240 µg /L y carbaril ND – 12.4 µg/L. Concentraciones de simazina y atrazina fueron encontradas en Mediacanoa (SP6) y Guayabal (SP7), áreas situadas al norte del departamento del Valle y que presentan diferentes tipos de cultivos como caña de azúcar, café, plátano, frutas, maíz, sorgo y otros cereales.

Tabla 3. Concentración media de plaguicidas en aguas del río Cauca en las 8 estaciones de muestreo. (µg/L)

Compuestos	L.Perm	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP8
α-BHC	0.01*	ND	ND	0.008	0.051	ND	0.008	ND	0.008
β-BHC	0.01*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-BHC	0.01*	ND	ND	0.023	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	0.051*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	0.2**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	0.036*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrin	3*	ND	ND	ND	0.013	0.004	0.004	ND	0.004
Dieldrin	5**	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
Endrin	0.0005*	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
Endrin cetona	0.051*	0.400	0.600	0.603	0.160	0.097	0.207	0.373	0.303
Endosulfan-α	0.056*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan-β	0.011*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	0.0019*	ND	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
Metoxicloro	0.019*	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022
∑ OCs		0.422	0.630	0.665	0.254	0.131	0.249	0.403	0.346
Diclorvos	1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sulfotep	0.1***	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tionazin	0.1***	ND	ND	ND	ND	0.019	ND	0.080	ND
Profos	0.1**	ND	ND	0.096	0.096	ND	ND	ND	ND
Dimetoato	6.2*	ND	ND	ND	ND	0.240	ND	ND	ND
Diazinon	0.043*	0.036	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Disulfoton	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	0.013*	0.372	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil Paration	0.1**	5.567	ND	0.015	0.015	ND	ND	0.015	ND
Fenclorvos	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	0.0035*	0.015	ND	0.015	ND	ND	0.015	ND	ND
Protiofos	0.1**	ND	ND	ND	0.067	ND	ND	ND	ND
Famfur	0.1**	ND	ND	0.018	ND	ND	ND	ND	ND
∑ OPs		5.990	ND	0.144	0.178	0.259	0.015	0.095	ND
Carbaril	0.2*	ND	ND	4.150	ND	ND	0.001	0.000	ND
Simazina	0.1**	0.003	26.333	18.667	ND	17.333	0.007	65.590	ND
Atrazina	1.8*	19.806	ND	ND	37.333	ND	88.830	32.958	ND
Metomil	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND
Diuron	0.1**	ND	ND	ND	14.667	ND	31.000	49.333	ND
Propanil	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND
∑ OP		19.810	26.333	22.817	52.000	17.333	119.838	147.882	ND
Total Plag.		26.22	26.96	23.62	52.84	17.72	120.1	148.38	0.34

*Limites permisibles EPA, **Límites permisibles Environment Canadá, ***Límites permisibles agua potable WHO. OCs: Plaguicidas organoclorados, OPs: Plaguicidas organofosforados, OP: Otros plaguicidas, ND: No detectado. L Perm: Límite Permisible.

En comparación con otros ríos en el mundo, las concentraciones de simazina fueron más altas que los encontrados en el río Ebro, España (9 - 59 ng/L) (AI Gómez-Gutiérrez et al, 2006) y (50 - 1060 ng/L) (Aguilar et al, 1999). Las concentraciones de atrazina encontradas en las aguas del río Cauca en el mes de junio fueron superíores a los encontrados en el río Ebro, España (12 - 170 ng/L) (AI Gómez-Gutiérrez et al, 2006). En el mes de octubre se detectaron plaguicidas como la simazina en agua en el rango de ND – 0.079 µg/L, Diuron ND – 0.15 µg/L, y atrazina ND – 0.03 µg/L. Los niveles de simazina y atrazina fueron superiores en Puerto Isaacs y Puente Guayabal en el muestreo realizado en el mes de mayo de 2011, que en los dos muestreos anteriores. La simazina se encontró en la mayoría de los sitios de muestreo, este herbicida es ampliamente utilizado en los campos de caña que

existen en el departamento de Valle. Diuron y atrazina fueron encontrados principalmente al norte del departamento, donde las actividades agrícolas son significativas. Las concentraciones de atrazina encontradas en el río Cauca fueron superiores a las encontradas en el río Ebro, España (17 - 190 ng/L) (Readman et al, 1993). Las elevadas concentraciones de simazina y atrazina encontrados en P. Isaacs, Mediacanoa y Guayabal pueden estar asociadas con escorrentía de este tipo de herbicidas ampliamente utilizados en cultivos de caña de la región. Plaguicidas como la atrazina ha sido encontrado en cuerpos de agua natural alrededor del mundo en niveles entre 1000 ug/L y 0.2 ug/L, encontrándose en pequeños reservorios de agua y humedales altas concentraciones de este herbicida. Los niveles de triazina encontrados en aguas de río pueden variar con la estación del año según algunos estudios. Se han reportado niveles de atrazina menores de 1 ug/L durante la temporada de preaplicación, con incrementos rápidos hasta 43 ug/L y luego callendo drásticamente a concentraciones de 1.8 ug/L (Graymore, M et al, 2001). Muchos estudios han reportado también altas concentraciones de atrazina en sedimentos de estuarios, observándose su fluctuación con la época del año, encontrando altos niveles durante los meses de verano después de su aplicación. Se han reportado valores de vida media de 2 semanas en sedimentos de estuario para la atrazina y hasta de 3 meses después de su aplicación, indicando su persistencia una vez ligado al sedimento (Graymore, M et al, 2001). En ríos Europeos como el Arachthos y el Louros en Grecia que drenan cuencas con un área total de 4,400 km^2, las cuales incluyen 64,600 ha de suelo dedicado a la agricultura de frutas, aceitunas, maíz, alfalfa y algodón se han encontrado plagucidas como atrazina (menor de 0.05 a 0.26 ug/L), simazina (menor de 0.06 a 0.40 ug/L), araclor (menor de 0.05 a 1.40 ug/L) entre otros. En ríos como el Po en Italia que corre en un área industrializada y con presencia de diversos cultivos se han encontrado plaguicidas como aroclor (menor de 0.03 a 0.106 ug/L), atrazina (0.021 a 0.118 ug/L), Molinate (menor de 0.003 a 1.750 ug/L) (Readman, 1993). En ríos de USA y Canadá en áreas agrícolas se han encontrado niveles de atarzina entre 0 y 100 ug/L, como en el río Sanduski, Ohio, USA donde se encontraron niveles hasta de 24 ug/L, río Platte, Nebraska, USA con niveles de 1 a 18.9 ug/L, río Minnesota, USA 0.899 a 6.5 ug/L, río Sydenham, Canadá 2.3 a 81 ug/L, entre otros (Graymore, M et al, 2001). El Valle del Cauca, por ser una región eminentemente agrícola,

con más de 200,000 hectáreas sembradas de caña, presenta cantidades significativas de plaguicidas en sus aguas, sedimentos y biota como consecuencia de la escorrentía de los cultivos.

Tabla 4. Concentración media de plaguicidas en sedimentos del río Cauca en las 8 estaciones de muestreo. (mg/Kg)

Compuestos	**L.Perm.**	**SP1**	**SP2**	**SP3**	**SP4**	**SP5**	**SP6**	**SP7**	**SP8**
α-BHC	0.006*	ND	0.004	0.003	ND	ND	ND	ND	ND
β-BHC	0.005*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-BHC	0.00237*	ND	0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	0.00416*	ND	ND	0.014	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	0.00488*	ND	ND	0.000	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	0.00316*	ND	ND	0.006	0.002	0.004	0.008	0.002	0.002
Aldrin	0.002*	ND	ND	ND	0.004	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	0.0019*	ND	ND	ND	0.003	ND	0.002	0.002	0.002
Endrin	0.0022*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin cetona	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan-α	0.0029*	ND	ND	0.009	ND	0.006	ND	0.003	0.001
Endosulfan-β	0.014*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	0.068*	0.010	0.010	0.007	0.009	0.003	0.007	0.009	0.009
Metoxicloro	0.0187*	0.034	0.028	0.046	0.038	0.070	0.038	0.071	0.041
∑ OCs		0.044	0.046	0.084	0.056	0.084	0.055	0.087	0.055
Diclorvos	NR	0.008	0.034	0.144	0.008	0.043	0.030	0.040	0.008
Sulfotep	NR	ND	0.130	ND	0.033	ND	ND	ND	ND
Tionazin	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Profos	NR	0.191	ND	ND	ND	0.066	0.096	ND	ND
Dimetoato	NR	0.240	ND	0.240	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	0.00239*	ND	ND	0.161	ND	ND	ND	ND	ND
Disulfoton	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	0.000757*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil Paration	NR	0.015	ND	ND	ND	0.015	0.015	ND	0.015
Fenclorvos	NR	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
Clorpirifos	0.00519*	ND	ND	ND	ND	0.015	0.000	ND	ND
Protiofos	NR	ND	0.018	ND	ND	ND	0.018	ND	ND
Famfur	NR	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
∑ OPs		0.454	0.182	0.545	0.041	0.139	0.159	0.040	0.023
Carbaril	0.000418*	ND	ND	ND	ND	0.0012	ND	ND	ND
Simazina	NR	0.002	0.002	0.002	ND	0.031	ND	0.002	ND
Atrazina	0.00662*	0.001	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	ND
Metomil	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	NR	ND	ND	0.012	0.026	0.038	0.038	ND	ND
Propanil	NR	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
∑ OP		0.002	0.002	0.014	0.026	0.070	0.038	0.002	ND
Total Plag.		0.500	0.230	0.643	0.123	0.293	0.252	0.129	0.078

*Limites permisibles EPA. OCs: Plaguicidas organoclorados, OPs: Plaguicidas organofosforados, OP: Otros plaguicidas.. ND: No Detectado, NR: No Reportado. L. Perm: Límite Permisible.

En los sedimentos muestreados en junio, la atrazina se detectó en la Balsa y Mediacanoa, sitios con actividad agrícola importante. Se observó que en el segundo muestreo (octubre 2010) las concentraciones de plaguicidas fueron superiores a las encontradas en junio 2010 y mayo 2011. Las concentraciones promedio de los plaguicidas encontrados en las diferentes estaciones fueron comparables a las encontradas en los sedimentos del Delta del Ebro, España (0.015 a 0.07 mg/kg) (Readman et al, 1993) y los sedimentos del delta del Nilo, Egipto (<0.001 mg/kg) (Readman et al, 1993) y fueron inferiores a los encontrados en los sedimentos del Golfo de Amvrakikos, Grecia (0.8 a 2.4 mg/kg) (Readman et al, 1993).

En la tabla 5 se presentan las concentraciones de plaguicidas (OCs, OPs y OP) en agua y sedimentos del río Cauca, y la comparación con otros sitios en el mundo.

La frecuencia de aparición de plaguicidas en agua del río Cauca estuvieron en el orden: Endrin cetona = metoxicloro = Simazina > heptacloro = atrazina > α-BHC = aldrin > metil paration > clorpirifos = diuron > profos = tionazin = carbaril > diazinon = paration = protiofos = famfur = dimetoato. La frecuencia de plaguicidas en sedimentos fue: Heptacloro > Metoxicloro = Diclorvos > DDE > simazina > dieldrin = endosulfan-α = profos = diuron > dimetoato = sulfotep = atrazina = α-BHC = protiofos > γ-BHC = diazinon = clorpirifos = aldrin = DDT = carbaril.

En el Caribe colombiano se han registrado concentraciones de plaguicidas organoclorados en agua, sedimentos y organismos de la Ciénaga Grande de Santa Marta (Invemar, 2001), encontrando concentraciones de Aldrin entre 0.36 a 1.07 ppb, lindano 0.40 a 44.2 ppb, dieldrin 0.13 a 1.91 ppb y DDT total de 0.01 a 0.08 ppb, especialmente en las zonas cercanas a las desembocaduras de los ríos de las plantaciones bananeras de la Sierra Nevada de Santa Marta, Sevilla, Aracataca y Fundación. En la Bahía de Cartagena se han encontrado concentraciones de Aldrin, DDT, heptacloro y HCHs en agua, sedimentos y organismos en el rango de 0.01 a 0.34 ppb (Garay, J et al, 1990; Garay, J et al, 1993). En la cienaga de Tesca se han encontrado concentraciones de aldrin, lindano, heptacloro, DDT y sus metabolitos DDD y DDE y PCBs, con valores entre 0.030 y 3.8 ng/g en los sedimentos, 0.079 a 59.5 ng/l en aguas y 0.09 a 0.78 ng/g en pescado (Garay, J et al, 1993; Castro, 1998; Invemar, 2001). En el Golfo de Morrosquillo se encontraron concentraciones de Aldrin, DDT, lindano y heptacloro en agua en concentraciones que van desde 0.01 a 0.001 ng/l (Garay, J et al, 1993; INVEMAR, 2000a). En el Golfo de Urabá, zona con cultivos de banano se encontraron concentraciones de Aldrin en el rango de 0.01 a 30 ng/L (Garay, J et al, 2001). En el pacífico Colombiano se han encontrado plaguicidas organoclorados en sedimentos en una concentración media de 12.42 ng/g y en organismos (bivalvos) a partir de 94.53 ng/g. Un estudio indica la capacidad de estos organismos para acumular estos compuestos al tomarlos del sedimento (Calero y Casanova, 1995; INVEMAR 2001).

Tabla 5. Concentraciones de plaguicidas en agua y sedimentos del río Cauca y otros sitios alrededor del mundo. (Agua, µg/L) y (ng/g, Sedimentos)

Sitio / Tiempo de muestreo	Heptacloro	Endrin	Endrin cetona	Metoxicloro	p,p´-DDT	p,p´-DDD	p,p´-DDE	Metil paration	Clorpirifos	Simazina	Atrazina	Referencia
Aguas												
Río Cauca, Colombia (2010-2011)	ND – 0.024	ND	ND – 1.81	ND – 0.066	ND	ND	ND	ND – 16.7	ND – 0.044	ND – 172	ND – 240	Este estudio
Río Reconquista, Argentina (1994-1996)	ND – 0.40	ND	-	-	ND – 0.40[a]	-	-	-	-	-	-	Rovedatti et al (2001)
Río Küçük Menderes, Turquia (2000)	0.125 – 0.225	0.027-0.482	ND – 0.104	ND	-	-	-	-	-	-	-	C. Turgut (2003)
Río Küçük Menderes, Turquia (2001)	0.121 – 0.139	ND	ND – 0.069	ND	ND -0.034	ND -0.071	ND	-	-	-	-	C. Turgut (2003)
Río Selangor, Malasia (2003)	ND – 0.0763	-	-	-	ND	-	ND – 0.127	-	ND – 0.195	-	-	KH Leong et al (2007)
Río Ebro, España (2002-2003)	-	-	-	-	0.0013 – 0.0072	-	-	-	-	0.009 – 0.059	0.012 – 0.70	AI Gomez-Gutierrez et al (2006)
Río Jiulong, China (2000)	-	-	-	-	0.049	-	-	0.0055	-	-	-	Z. Zulin et al (2002)
Río Cauca, Colombia (2006)	<0.2 – 0.605	-	<0.2	-	<0.2	<0.2	-	<0.11 – 0.238	<0.06 – 2.81	-	-	CVC (2006)
Sedimentos												
Río Cauca, Colombia (2010-2011)	ND – 29	ND	ND	ND – 213	ND – 41	ND	ND – 18	ND – 46	ND – 44	ND - 93	ND – 2.3	Este estudio
Río Erh-jen, Taiwan (1997-1998)	-	0.34-0.37	-	-	0.15 – 1.12	0.16	0.14-0.22	-	-	-	-	S.-m. Chang, R.-an. Doong (2006)
Río Lang-Yang, Taiwan (1997-1998)	-	0.16	-	-	0.45 – 0.74	ND	0.17- 0.26	-	-	-	-	S.-m. Chang, R.-a. Doong, (2006)
Río New Damietta, Egipto (2000-2001)	-	-	-	-	-	-	-	-	59.5; 133.5; 303.8 y 0.9	-	-	Abdel-Halim et al (2005)
Lagoon, Honduras (1995-1997)	5.0	ND	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	Kammerbauer and Moncada (1998)
Delta del Ebro, España (1990, 1991)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ND	0.015 – 0.07	Readman et al (1993)
Golfo Amvrakikos, Grecia (1991)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<20 – 2200	800 – 2400	Readman et al (1993)

Las zonas más afectadas por la presencia de plaguicidas organoclorados han sido Tumaco, Buenaventura y en zonas junto a la desembocadura de los ríos San Juan, Guapi, Timbiquí y Mira, importantes afluentes de la cuenca del Pacífico. En el Valle del Cauca, algunos estudios sugieren el uso de Thiodan (endosulfan) en diferentes cultivos en la región y se han encontrado residuos de plaguicidas organoclorados tales como metabolitos del DDT, aldrin, dieldrin, endosulfan, HCH, heptacloro, metoxicloro en muestras de tomate, suelo y agua de la zona de estudio. A pesar de la prohibición del uso del endosulfan en Colombia, este plaguicida se ha encontrado en zonas cafeteras como la causa principal de intoxicación e incluso varias muertes (Nivia, E, 2000). En 2006, CVC (Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca) realizó una campaña para el control de la presencia de algunos plaguicidas organoclorados en el río Cauca. Algunas de estas sustancias corresponden a los sub-productos de la descomposición de los plaguicidas originales. En marzo de 2006, el endosulfan sulfato se encontró en Puente Guayabal y Anacaro en concentraciones de 0.57 y 3.23 µg/L, respectivamente. Mientras que en junio, el endrin aldehído fue encontrado en Puente Guayabal (2.80 µg/L) y Anacaro (1.27 µg/L) y endosulfan sulfato en Puente Guayabal (3.08 µg/L), La Victoria (2.10 µg/L) y Anacaro (0.79 µg/L). En agosto, el Aldrin fue encontrado en Puente Hormiguero, Antes Navarro (Antiguo basurero de la ciudad de Cali), Paso del Comercio y Juanchito en concentraciones de 0.38; 0.52; 0.69 y 0.69 µg/L, respectivamente. El alfa-HCH se encontró en Antes Navarro (1.38 µg/L) y Paso del Comercio (0.41 µg/L) y Endrin sulfato en Juanchito (0.36 µg/L). En noviembre, el endrin aldehído se encontró en Antes timba (0.42 µg/L) y la Bolsa (2.62 µg/L). Estudios indican que algunos de los plaguicidas más utilizados en el Valle del Cauca incluyen atrazina, simazina, Furadan (carbofuran ingrediente activo), Lannate (metomil), Dithane M45 (Mancozeb, fungicida carbamato), Benlate (benomil, fungicida carbamato), Antracol (propineb ingrediente activo, fungicida carbamato) y Afalón (linuron, ingrediente activo, herbicida tipo urea) (Nivia, E, 2000).

3.5 Evaluación del riesgo a la salud

3.5.1 Riesgo cancerígeno

El riesgo probabilístico (Percentil 90) para la salud por el contacto dérmico e ingesta de agua del río Cauca fue calculado para adultos y niños de acuerdo con el modelo derivado de la USEPA (USEPA, 2004). Para adultos, el riesgo de cáncer por contacto dérmico de 7.84E-06 fue observado para α-BHC en Pto. Isaacs, 1.92E-05; 6.03E-06; 5.90E-06; 5.86E-06 para Aldrin en Pto Isaacs, Paso de la Torre, Mediacanoa y Anacaro respectivamente. Para heptacloro de 2.60E-06; 2.53E-06; 2.59E-06; 2.61E-06; 2.56E-06; 2.62E-06; 2.57E-06 en Hormiguero, Juanchito, Pto. Isaacs, Paso de la Torre, Mediacanoa, Guayabal y Anacaro respectivamente. Para adultos, se observó riesgo de cáncer por ingesta para α-BHC de 1.15E-06 en Juanchito, 7.01E-06 en Pto Isaacs, 1.18E-06 en Mediacanoa, 1.15E-06 en Anacaro. Para Aldrin se observó riesgo por ingesta de 4.70E-06 en Pto Isaacs, 1.45E-06 en Paso de la Torre, 1.45E-06 en Mediacanoa y 1.50E-06 en Anacaro. Para niños, el riesgo de cáncer por contacto dérmico fue observado para α-BHC de 3.72E-06 en Pto. Isaacs. Para Aldrin de 9.22E-06 en Pto. Isaacs, 2.87E-06 en Paso de la Torre, 2.76E-06 en Mediacanoa y 2.78E-06 en Anacaro. Para Heptacloro de 1.23E-06 en Hormiguero, 1.19E-06 en Juanchito, 1.25E-06 en Pto Isaacs, 1.20E-06 en Paso de la Torre, 1.25E-06 en Mediacanoa, 1.19E-06 en Guayabal y 1.20E-06 en Anacaro. Para niños, el riesgo de cáncer por ingesta fue observado para α-BHC de 3.39E-06 en Pto Isaacs. Para Aldrin de 2.24E-06 en Pto Isaacs. Se observó que el riesgo carcinogénico es mayor en adultos que en niños. Estos resultados son similares a los obtenidos en otros estudios (Phan et al, 2010) y (Hu, Y et al, 2011). El riesgo causado por los plaguicidas para adultos y niños en algunos de los puntos de muestreo presentó valores en el rango y por encima de 1 x 10-6, lo cual indica riesgo cancerígeno tolerable para la salud humana.Valores por encima del nivel recomendado por la EPA se observaron para α-BHC, aldrín y heptacloro, lo cual indica riesgo cancerígeno para la salud humana por contacto dérmico e ingesta de agua del río Cauca. El riesgo de cáncer de cada plaguicida en todos los puntos de muestreo estuvo en el orden aldrin > heptacloro > α-BHC. La tabla 6 muestra el riesgo de cáncer de 3 plaguicidas en las 8 estaciones de muestreo.

Tabla 6. Riesgo probabilístico de cáncer (Percentil 90) de plaguicidas por contacto dérmico e ingesta de agua del río Cauca

Plaguicida		La Balsa (SP1)		Hormiguero (SP2)		Juanchito (SP3)		Pto Isaacs (SP4)	
		Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
α-BHC	Absorción dérmica					4.41E-07	9.52E-07	3.72E-06	7.84E-06
	Ingesta de agua					5.56E-07	1.15E-06	3.39E-06	7.01E-06
Aldrin	Absorción dérmica							9.22E-06	1.92E-05
	Ingesta de agua							2.24E-06	4.70E-06
Heptacloro	Absorción dérmica			1.23E-06	2.60E-06	1.19E-06	2.53E-06	1.25E-06	2.59E-06
	Ingesta de agua			3.84E-07	7.67E-07	3.78E-07	7.82E-07	3.68E-07	7.64E-07

Plaguicida		Paso de la Torre (SP5)		Mediacanoa (SP6)		Guayabal (SP7)		Anacaro (SP8)	
		Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
α-BHC	Absorción dérmica			4.57E-07	9.43E-07			4.43E-07	9.69E-07
	Ingesta de agua			5.74E-07	1.18E-06			5.62E-07	1.15E-06
Aldrin	Absorción dérmica	2.87E-06	6.03E-06	2.76E-06	5.90E-06			2.78E-06	5.86E-06
	Ingesta de agua	7.27E-07	1.45E-06	7.11E-07	1.45E-06			7.45E-07	1.50E-06
Heptacloro	Absorción dérmica	1.20E-06	2.61E-06	1.25E-06	2.56E-06	1.19E-06	2.62E-06	1.20E-06	2.57E-06
	Ingesta de agua	3.88E-07	7.94E-07	3.78E-07	7.86E-07	3.83E-07	7.69E-07	3.90E-07	7.84E-07

3.5.2 Riesgo No cancerígeno

La tabla 7 muestra los coeficientes de riesgo de 10 plaguicidas en las 8 estaciones de muestreo. Se observaron valores altos de los coeficientes por absorción dérmica en niños y adultos para atrazina en la Balsa. Por ingesta de agua se observó riesgo no cancerígeno para niños y adultos por metil paration y atrazina en la Balsa, carbaril en Juanchito, simazina para niños en Guayabal, diuron para niños en Mediacanoa y para niños y adultos en Guayabal. El orden de riesgo no cancerígeno para cada plaguicida fue Atrazina > Carbaril > Diuron > Metil paration > Simazina. Según la EPA (USEPA, 1986), cuando la relación excede el valor de 1 significa un efecto adverso para la salud.

Tabla 7. Valores de riesgo Probabilistico no cancerígeno (Percentil 90) de plaguicidas por ingesta de agua y contacto dérmico con agua del río Cauca

Plaguicida		La Balsa (SP1)		Hormiguero (SP2)		Juanchito (SP3)		Pto Isaacs (SP4)	
		Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
γ-BHC	Absorción dérmica					6.23E-03	3.91E-03		
	Ingesta de agua					9.54E-03	3.98E-03		
Aldrin	Absorción dérmica							1.94E-01	8.77E-02
	Ingesta de agua							5.20E-02	2.15E-02
Heptacloro	Absorción dérmica			5.98E-03	2.70E-03	5.83E-03	2.63E-03	5.93E-03	2.68E-03
	Ingesta de agua			1.99E-03	7.95E-04	1.93E-03	8.11E-04	1.93E-03	7.92E-04
Metoxicloro	Absorción dérmica	2.34E-03	1.05E-03	2.23E-03	1.01E-03	2.42E-03	1.04E-03	2.31E-03	1.04E-03
	Ingesta de agua	5.37E-04	2.23E-04	5.57E-04	2.29E-04	5.52E-04	2.23E-04	5.49E-04	2.24E-04
Metil Parat.	Absorción dérmica	5.50E-01	2.48E-01			1.47E-03	6.64E-04	1.51E-03	6.81E-04
	Ingesta de agua	2.77E+00	1.15E+00			7.60E-03	3.13E-03	7.65E-03	3.16E-03
Dimetoato	Absorción dérmica								
	Ingesta de agua								
Carbaril	Absorción dérmica					1.95E-01	8.81E-02		
	Ingesta de agua					4.84E+00	1.92E+00		
Simazina	Absorción dérmica	2.75E-06	1.24E-06	2.15E-02	9.71E-03	1.53E-02	6.90E-03		
	Ingesta de agua	8.32E-05	3.39E-05	6.75E-01	2.70E-01	4.61E-01	1.92E-01		
Atrazina	Absorción dérmica	4.32E+00	1.95E+00					9.17E-03	4.14E-03
	Ingesta de agua	6.59E+01	2.65E+01					1.35E-01	5.52E-02
Diuron	Absorción dérmica							8.98E-02	4.05E-02
	Ingesta de agua							9.34E-01	3.84E-01

Plaguicida		Paso de la Torre (SP5)		Mediacanoa (SP6)		Guayabal (SP7)		Anacaro (SP8)	
		Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
Aldrin	Absorción dérmica	6.12E-02	2.76E-02	5.99E-02	2.70E-02			5.96E-02	2.68E-02
	Ingesta de agua	1.64E-02	6.61E-03	1.65E-02	6.62E-03			1.69E-02	6.85E-03
Heptacloro	Absorción dérmica	6.00E-03	2.70E-03	5.90E-03	2.66E-03	6.01E-03	2.71E-03	5.92E-03	2.67E-03
	Ingesta de agua	2.01E-03	8.23E-04	1.94E-03	8.15E-04	2.02E-03	7.98E-04	2.00E-03	8.13E-04
Metoxicloro	Absorción dérmica	2.36E-03	1.06E-03	2.37E-03	1.01E-03	2.32E-03	1.05E-03	2.36E-03	1.04E-03
	Ingesta de agua	5.72E-04	2.31E-04	5.35E-04	2.17E-04	5.41E-04	2.16E-04	5.39E-04	2.27E-04
Metil Parat.	Absorción dérmica					1.44E-03	6.49E-04		
	Ingesta de agua					7.37E-03	3.01E-03		
Dimetoato	Absorción dérmica	2.13E-03	9.65E-04						
	Ingesta de agua	1.46E-01	6.05E-02						
Carbaril	Absorción dérmica			4.28E-08	1.93E-08				
	Ingesta de agua			1.05E-06	4.27E-07				
Simazina	Absorción dérmica	1.44E-02	6.51E-03	3.14E-06	1.42E-06	4.73E-02	2.13E-02		
	Ingesta de agua	4.23E-01	1.74E-01	9.37E-05	3.83E-05	1.41E+00	5.83E-01		
Atrazina	Absorción dérmica			1.95E-02	8.79E-03	4.26E-03	1.92E-03		
	Ingesta de agua			2.81E-01	1.14E-01	6.12E-02	2.50E-02		
Diuron	Absorción dérmica			1.87E-01	8.42E-02	2.86E-01	1.29E-01		
	Ingesta de agua			1.95E+00	7.93E-01	3.04E+00	1.22E+00		

En este trabajo, el riesgo no cancerígeno de plaguicidas para niños y adultos fue mayor que 1 para algunos plaguicidas en algunas estaciones de monitoreo, sugiriendo que estos contaminantes pueden tener un efecto adverso sobre la salud. Los niños son más propensos al riesgo para cada contaminante que los adultos donde factores como el peso del individuo (BW) puede influenciar en el efecto del contaminante (Hu, Y et al., 2011). Resultados similares han sido encontrados en otros trabajos (Shi et al, 2011 y Hu, Y et al, 2011). Comparado con otros ríos, el riesgo cancerígeno presentado por plaguicidas organoclorados fue similar al encontrado en ríos como río Huaihe, China (Sun et al, 2006), el río Ebro, España (Ferré-Huguet et al, 2009) y los ríos subterráneos, de Chongqing (Y. Hu et al, 2011) y más altos a los encontrados en Hanzhou, China (Wang et al, 2009a) y el estuario del río Jiuolong, China (Zhang et al, 2002). El riesgo no cancerígeno para plaguicidas organoclorados fue similar al encontrado en los ríos subterráneos Chongqing (Hu, Y et al, 2011).

3.6 Conclusiones y Recomendaciones

Plaguicidas orgánicos han sido determinados en aguas y sedimentos en 8 estaciones del río Cauca a lo largo del Departamento del Valle. Los niveles de plaguicidas encontrados fueron moderados al compararlos con otros ríos en el mundo. De los plaguicidas analizados los de mayor frecuencia fueron: diclorvos, metil paration, clorpirifos, DDE, dieldrin, metoxicloro, endrin cetona, heptacloro, aldrin, α-BHC, simazina, atrazina y diuron. La concentración de plaguicidas no mostró correlación con el contenido de materia orgánica presente en los sedimentos. Esto pudo ser debido a factores tales como baja concentración del contaminante, bajo contenido de materia orgánica entre otros factores. La evaluación del riesgo de algunos plaguicidas analizados fue estimada para adultos y niños por contacto dérmico e ingesta de agua del río Cauca. Riesgo no cancerígeno fue observado por atrazina, metil paration, carbaril, simazina y diuron en algunas estaciones. Riesgo cancerígeno fue observado para α-BHC, aldrin y heptacloro en algunos de los sitios muestreados. Los resultados de riesgo cancerígeno y riesgo no cancerígeno indican la importancia de continuar monitoreando plaguicidas en el río Cauca a lo largo del Departamento del Valle. Es necesario realizar muestreos mensuales de plaguicidas para estudiar efectos de temperatura y cambio climático con relación a la presencia de sustancias contaminantes

Agradecimientos

Los autores agradecen a AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo) por el soporte financiero a través de los contratos D/026977/09 y D/031370/10, Colciencias (Colombia) Convocatoria 544-2008. A los químicos Alejandro Alvares, Mónica Mondragón y Yohanna Tobar por su gran aporte en la estandarización y validación de métodos de determinación de plagucidas organofosforados, organoclorados y otros plaguicidas respectivamente en el río Cauca.

Referencias

Abdel-Halim, K.Y; Salama, A.K; El-khateeb, E.N; Bakry, N.M. 2006. Organophosphorus pollutants (OPP) in aquatic environment at Damietta Governorate, Egypt: Implications for monitoring and biomarker responses, Chemosphere. 63, 1491–1498.

Aguilar, C; Ferrer, I; Borrull, F; Marcé, R.M. 1999, Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. Anal.Chim. Acta 386, 237–248.

Alvarez, A. 2011. Validación del método analítico para el análisis de 13 plaguicidas organofosforados en agua y sedimentos del río Cauca en el Valle del Cauca por GC-ECD y GC-MS, Universidad del Valle, Departamento de Química, Cali, Colombia.

Análisis de pesticidas usados en California (APC). 1995. Disponible en: http:// www.cdpr.ca.gov/docs/puranal.html . (Consultada: Abril 2013).

Araújo, C; Diz, F; Laiz, I; Lubián, L; Blasco, J; Moreno-Garrido, I. 2009. Sediment integrative assessment of the Bay of Cádiz (Spain): An ecotoxicological and chemical approach. Environment International 35, 831–841.

Badii, M y Varela, S. 2008. Insecticidas organofosforados: Efectos sobre la Salud y el Ambiente. Culcyt. Toxicología de Insecticidas. Año 5, No. 28. 5-17.

Barceló, D. 1996. Contaminación Orgánica por Pesticidas en Zonas Costeras. (CID-CSIC) Jordi Girona. Departamento de Química Ambiental.

Beitz, H; Schmidt, H and Herzel, F. 1994. Occurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. Chem. Plant Prot. 8, 3–53.

Castilho, J.A.A; N. Fenzl, S.M. Guillen and F.S. Nascimento. 2000, Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in the Atoya river basin, Chinandega, Nicaragua, Environmental Pollution. 110, 523–533.

Calero, L.A. y Casanova, R.F. 1995. Evaluación de la contaminación en el Pacifico Colombiano. CCCP, Bol. Científico. 5: 19-29. Tumaco.

Castro, A. 1998. Estudio de la contaminación por plaguicidas en ecosistemas costeros. Bahía de Cartagena y Ciénaga de la Virgen Colombia. Informe final. Cartagena: Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas-CIOH.

Cetinkaya M. 1985. Schwerflüchtige Organochlorverbindungen in der Muttermilch—Herkunft und Abschätzung der Belastung, Dissertation. Bremen.

Commission Regulation (EU) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs.

CVC., 2007. Dirección Técnica Ambiental. UNIVERSIDAD DEL VALLE. 2007. El Río Cauca en su Valle alto: Un aporte al conocimiento de uno de los ríos más importantes de Colombia. Santiago de Cali. 400p.

da Luz, L. P., P. J. Sanches, et al. (2010). "Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3-(Patos Lagoon, Brazil)." Microchemical Journal 96(1): 161-166.

Doong, R.A and Lee C.Y. 1999, Determination of organochlorine pesticide residues using solid-phase extraction cleanup cartridges. Analyst. 124, 1287-1289.

Espinel, A y Valencia, J. 2007. Al río Cauca lo están matando las 500 toneladas de contaminantes que le caen cada día (en español). eltiempo.com. Consultada: 12/12/2013.

European Comission. 2000. The Water Framework Directive 60/2000/EC, Establishing a framework for the Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Community. Available at: bhttp:// europa.eu.int/comm/environment/water/water-framework/index_en.html : [Consultada: Octubre 2012].

Farrell, M; Jones, D. 2009. Heavy metal contamination of a mixed waste compost: Metal speciation and fate. Bioresource Technology 100, 4423–4432.

Ferré-Huguet, N; Bosch, C; Lourencetti, C; Nadal, M; Schuhmacher, M; Grimalt, J; Domingo, J. 2009, Human health risk assessment of environmental exposure to organochlorine compounds in the catalan stretch of the Ebro River, Spain, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 83, 662–667.

Gomez-Gutierrez, I; Jover, E; Bodineau, L; Albaiges, J and Bayona, J.M. 2006. Organic Contaminant Loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River in-puts. Chemosphere. 65, 224-236.

Garay, J; Calero, L; Castillo, F; Moreno, P. 1990, Bioacumulación y ensayos de toxicidad de algunos contaminantes en organismos marinos indicadores. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas- CIOH.

Garay, J et al. 1993, Informe final de proyecto, Evaluación del impacto sobre ecosistemas marinos costeros generados por el uso de plaguicidas en zonas agrícolas adyacentes a la Ciénaga de la Virgen, Cartagena. Informe final de proyecto. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas-CIOH.

Garay, J.A; Marín, B; Calvano, N; Ramírez, G; Troncoso, W; Medina, O.L; Vélez, A.M; Lozano, H; Cadavid, B; Acosta, J; Lancheros, A y Rondón, M. 2001. Diagnóstico y evaluación de la calidad ambiental marina en el Caribe y Pacífico colombiano. Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costeras de Colombia. Santa Marta. Final report. INVEMAR. 99p.

Graymore, M; Stagnitti, F; Allinson, G. 2001. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. Environment International. 26, Pages 483–495.

Guidotti, M; Giavinazzo, R; Cedrone, O; and Vitali, M. 2000, Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. Environ. Int. 26, 23–28.

Hamidin, N, Yu, QJ, Connel DW. 2008. Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach. Water Research. 42, 13, 3264-3274.

Hlavay, J., T. Prohaska, et al. (2004). "Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions." Pure Appl. Chem. 72(2): 415–442.

Ho, V. S., Athmer, C., et al. 1999. The lasagna technology for in situ soil remediation. Small field test. Enviromental Science & Tecnnology. 33, 1092-1099.

Hu, M.H., Yang, Y.P., Xu, X.H., 1996. Estuarine geochemistry of the Minjiang River. Zhang, J. (Ed.), The Biogeochemistry of Major Chinese Estuaries. Oceanic Press, Beijing, 241–242 (in Chinese).

Hu, Y; Qi, S; Zhang, J; Tan, L; Zhang, J; Wang, Y; Yuan, D. 2011, Assessment of organochlorine pesticides contamination in underground rivers in Chongqing, Southwest China, Journal of Geochemical Exploration. 111, 47–55.

IDEAM (1998). Estudio nacional del agua. Balance hídrico y relación demanda-oferta en Colombia. Santafé de Bogotá.

Osuna-Flores, I and Riva, M.C. 2002, Organochlorine pesticide residue concentrations in shrimps, sediments, and surface water from Bay of Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, Mexico, Bull Environ Contam Toxicol. 68, 532–539.

Imbenotte, M., Azaroual, N., Cartigny, B., Vermeersch , G., Lhermitte, M. 2003. Identification and quantitation of xenobiotics by ^{1}H NMR spectroscopy in poisoning cases. Forensic Science International. 133, 132–135.

Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros en Colombia, Invemar, 2001.

Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros en Colombia, Invemar, 2000a.

INVIAS-Colombia. (2010). "Normas de esayo de materiales para carreteras." Retrieved 23/08/2010, 2010, from http://www.invias.gov.co.

IRIS (Integrated Risk Information System), 2005. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. Accessed at: http://www.epa.gov/iris, September 2011.

Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A., Tatsukawa, R. 1994, Geographical distribution of persistent organochlorine in air, water, and sediments from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from lower latitudes. Environ. Pollut. 85, 15–33.

Nogueira, J.M.F et al. 2003, Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water samples. J. Chromatogr. A. 996, 133–140.

Katagi, T., 2006. Behavior of Pesticides in Water–Sediment Systems. Rev Environ Contam Toxicol. 187:133–251.

Kelderman, P. ,Osman, A.A. 2007. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). Water Research 41, 18, Pages 4251-4261.

Cooper, K. 1991, Effects of pesticides on wildlife, W.J. Hayes, E.R. Laws (Eds.), Handbook of Pesticide ToxicologyAcademic Press, San Diego, CA, 463–496.

Feng, K; Yu, B.Y; Ge, D.M; Wong, M.H; Wang, X.C and Cao, Z.H. 2003. Organochlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil–water system I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region, Chemosphere. 50, 683–687.

Willett, K.L, Ulrich, E.M and Hites, S.A. 1998. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers, Environ. Sci. Technol. 32, 2197–2207.

Kammerbauer and Moncada. 1998. Pesticide residue assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras, Environmental Pollution, 103, 171-181.

Leong, KH et al. 2007. Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003. Chemosphere. 66, 1153–1159.

Lans, E; Marrugo, J; Diaz, B. 2008. Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la ciénaga grande del Valle bajo del río Sinú. Temas Agrarios, 13, 49 – 56.

Liess, M., Schulz, R., Liess, M.H.-D., Rother, B., Kreuzig, R. 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. Water Res. 33, 239–247.

Lu, Y; Wang, Z; Huckins, J. 2002. Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study, Aquatic Toxicology. 60, 139–153.

MacDonald D.D, Berguer T, Wood K, Brown J, Johnsen T, Haines M.L, Brydges K, MacDonald M.J, Smith S.L, Shaw D.P. 1999. A Compendium of Environmental Quality Benchmarks. Environment Canada.

Vagi, M.C et al. 2007, Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD, Desalination. 210, 146–156.

Naeeni, M; Yamini, Y; Rezaee, M. 2011. Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid–liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marine sediment samples. The Journal of Supercritical Fluids, 57, 219-226.

Mannino, M. R. and S. Orecchio (2008). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources." Atmospheric Environment 42(8): 1801-1817.

Martínez Vidal, J.L; Pablos Espada, M.C; Garrido Frenich, A; Arrebola, F.J. 2000. Pesticide trace analysis using solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and tandem mass spectrometric detection in water samples. J. Chromatogr. A. 867, 235 –245.

Mondragón, M. 2011, Validación de un método analítico de plaguicidas organoclorados en sedimentos del río Cauca por cromatografía de gases, Universidad del Valle, Departamento de Química, Cali, Colombia.

Mowat, F. S. and K. J. Bundy (2001). "Correlation of field-measured toxicity with chemical concentration and pollutant availability." Environment International(27): 479–489.

Nakatani, T., Yamamoto, A., Ogaki, S. 2010, A survey of dietary intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like coplanar polychlorinated biphenyls from food during 2000–2002 in Osaka City, Japan. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.

Nivia, E. 2000, Mujeres y plaguicidas, Una mirada a la situación actual, tendencias y riesgos de los plaguicidas, Estudio de caso en Palmira, Colombia. RAPALMIRA.

Nyangababo, J.T., Henry, L. and Omutange, E. 2005, Organochlorine pesticide contamination in surface water, sediment, and air precipitation of Lake Victoria Basin, East Africa. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 75, 960-967.

Ocampo-Duque, W; Sierra, J; Ferré-Huguet, N; Schuhmacher,Domingo, J. 2008. Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with *Vibrio fischeri*. Chemosphere 72, 715–721.

Ocampo-Duque, W; Juraske, R; Kumar, V; Nadal, M; Domingo, J; Schuhmacher, M. 2012. A concurrent neuro-fuzzy inference system for screening the ecological risk in rivers. Environ Sci Pollut Res, 19:983–999.

Papadakis, E.N; Vryzas, Z; Kotopoulou, A; Kintzikoglou, K; Makris, K; Papadopoulou-Mourkidou, E. 2015. Pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety, 116, 1–9A.

Pietri, J. C. A. and P. C. Brookes (2008). "Relationships between soil pH and microbial properties in a UK arable soil." Soil Biology & Biochemistry 40(7): 1856-1861.

Pinto, G.M.F; Jardim, I.C.S.F; 2000, Use of solid-phase extraction and high performance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method, J. Chromatogr. A. 869, 463 –469.

Pichon, V; Coumes, C; Chen, L; Guenu, S; Hennion, M.-C. 1996, Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides. Chromatography A. 737, 25-33.

Phan,K., Sthiannopkao, S., Kim, K.W.,Wong, M.H., Sao,V.,Hashim, J.H.,Mohamed Yasin, M.S.,Aljunid, S.M. 2010, Health risk assessment of inorganic arsenic intake of Cambodia residents through groundwater drinking pathway.Water Research 44, 5777–5788.

Rovedatti, M.G; Castañé, P.M; Topalián, M.L; Salibián, A. 2001. Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the reconquista river (buenos aires, argentina). Water Research, 35, 3457-3461.

Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Interim. En: http://www.epa.gov. Consultada en: Marzo de 2013.

Doong, R.A; Peng, C.K; Sun, Y.C and Liao, P.L. 2002. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-shi River estuary, Taiwan, Mar. Pollut. Bull. 45, 246–253.

Readman et al. 1993, Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MED POL pilot survey, Mar. Pollut. Bull. 26, 613–619.

República de Colombia. 1991, Constitución de Colombia 1991. Recuperado en Noviembre de 2010, de Artículo 79: http://www.banrep.gov.co/regimen/resoluciones/cp91.pdf

Serrano, E. Respirometría BM-T. SURCIS. Dirección Técnica. Barcelona. Disponible en: http//: www.surcis.com. [Consultada: Mayo 2013].

Schuhmacher, M; Ocampo-Duque, W; Núñez, M. 2006. Memoria científico-técnica del proyecto: Modelo de evaluación ambiental en ríos que reciben altas cargas contaminantes.

Chang, S.-m; Doong, R.-a. 2006. Concentration and fate of persistent organochlorine pesticides in estuarine sediments using headspace solid-phase microextraction. Chemosphere. 62, 1869–1878.

SalvaÓ, X.D. Quintana and M. Hidalgo. 2006, Monitoring of nutrients, pesticides, and metals in waters, sediments, and fish of a wetland, Archive Environment Contamination, Toxicology. 51, 377–386.

Sapozhnikova Y, Bawardi O, Schlenk D. 2004, Pesticides and PCBs in sediments and fish from Salton Sea, California, USA. Chemosphere. 55, 797–809.

Schweizer, C. Turgut and K. Hurle. 2000, Untersuchungen zur Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln von Pflanzenoberflächen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte, Zeitschrift für PflKrankh und Pflschutz. 17, 791–798.

Shi, W; Zhang, F; Zhang, X; Su, G; Wei, S; Liu, H; Cheng, S; Yu, H.2011, Identification of trace organic pollutants in freshwater sources in Eastern China and estimation of their associated human health risks, Ecotoxicology. 20, 1099-1106.

Smith A.G. and S.D. Gangolli. 2002. Organochlorine chemical in seafood: occurrence and Health concerns. Food and Chemical Toxicology. 40, 767-779.

Sun, Q., Zhu, L., Dong, M. 2006. Risk assessment of organic pesticides pollution in surface water of Hangzhou, Environmental Monitoring and Assessment. 117, 377–385.

Tobar, Y. 2011. Determinación de plaguicidas en muestras de aguas y sedimentos del río Cauca por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR). Trabajo de grado Químico. Universidad del Cauca, Departamento de Química, Popayán, Colombia.

Turgut, C. 2003. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002. Environment International. 29, 29-32.

US EPA. Benchmarks. Available: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (Consulted: 02/02/2011).

USEPA. SW-846. Method 3550C. Ultrasonic Extraction. [Método en Internet]. Washington, DC. Washington, DC. 2007. [Consultada: Diciembre 2009]. Disponible en: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf.

US EPA. Method 508. revision 3.0. 1989. Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector. Cincinnati, Ohio.

US EPA. Method 525.2. revision 2.0. 1995. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. Cincinnati, Ohio.

US EPA. SW-846. Method 3535A. Solid-Phase Extraction (SPE). [Método en Internet]. Washington, DC. 2007. [Consultada: Diciembre 2009]. Disponible en: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3535a.pdf.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1986. Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A). EPA/540/1–89/002. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, p. 198.

US EPA. 2004. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health. Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). Available at: http://epa.gov/oswer/riskassessment/ (Consultada: 28/05/2014)

Vagi, M.C., Petsas, A.S., M.N.. Kostopoulou, Karamanoli, M.K. Lekkas T.D. 2007, Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC-ECD, Desalination. 210, 146–156.

Verweij, F; Booij, K; Satumalay, K; Van der Molen, N; Van der Oost, R. 2004. Assesment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentration in wáter, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. Chemosphere. 54, 1675-1689.

Villaverde, J; Hildebrandt, A; Martínez, E; Lacorte, S; Morillo, E; Maqueda, C; Viana, P; Barceló, D. 2008. Priority pesticides and their degradation products in river sediments from Portugal. Science of The Total Environment. 390, 507–513.

Wang, B; Yu, G; Huang, J; Yu, Y; Hu, H; Wang, L. 2009. Tiered aquatic ecological risk assessment of organochlorine pesticides and their mixture in Jiangsu reach of Huaihe River, China, Environmen Monit Assess. 157, 29–42.

Waaijers, S.L; Hartmann, J; Soeter, M; Helmus, R; Kools, S; De Voogt, P; Admiraal, W; Parsons, J; Kraak, M. 2013. Toxicity of new generation flame retardants to Daphnia magna. Science of the Total Environment. 463–464, 1042–1048.

Xia, G.; Ball, P.W. 2000. Polanyl-Based Models for the Competitive Sorption of low-polarity Organic contaminants on a Natural Sorbent. Enviromental Science & Tecnnology. 34, 1246-1253.

Yang, R.Q; Lv, AH; Shi, J.B; Jiang, G.B. 2005. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China. Chemosphere. 61, 347–354.

Su, Y.-S; Jen, J.-F. 2010. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-syringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection, J. Chromatogr. A. 1217, 5043–5049.

Zhang, Z.L., Hong, H.S., Wang, X.H., Lin, J.Q., Chen, W.Q., Xu, L., 2002. Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China, Marine Pollution Bulletin. 45, 397–402.

Zulin, Z; Huasheng, H; Xinhong, W; Jianqing, L; Weiqi, C; Li, X. 2002. Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China. Marine Pollution Bulletin. 45, 397-402.

4.0 Capítulo 2: Presencia de HAPs en aguas y sedimentos del río Cauca-Colombia durante episodios de fuertes lluvias y sus implicaciones para la evaluación de riesgo

Resumen: En países en vía de desarrollo como Colombia, se presta poca atención a la contaminación por HAPs. Las diferentes actividades humanas realizadas en cada país pueden contribuir significativamente a las cargas totales de HAPs que llegan a los ríos. En este estudio, el impacto por la presencia de HAPs en el río Cauca en su paso por el Departamento del Valle ha sido medido. Tres campañas de muestreo fueron llevadas a cabo entre los años 2010 y 2011 y las muestras fueron colectadas en 8 estaciones a lo largo del Departamento del Valle. Altas concentraciones promedio de ∑HAPs de 4476.5 ng/L y 1582.7 ng/g fueron encontradas para aguas y sedimentos respectivamente. Los HAPs principalmente detectados en sedimentos fueron Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, and Pireno, mientras que en agua fueron Fluoreno, Acenaftileno y Antraceno. Se observaron altas concentraciones de HAPs después de la temporada de lluvias. Los resultados de este estudio fueron comparados con otros ríos a lo largo del mundo para ambos compartimientos ambientales. Algunas de las concentraciones encontradas de HAPs fueron más altas que los límites permisibles establecidos internacionalmente para la protección ecológica. Sin embargo, en el área de estudio, se pudo observar que la población que vive cerca al río puede estar expuesta a HAPs. Una estimación del riesgo a la salud humana fue llevado a cabo, los resultados sugieren que algunos de los probables efectos cancerígenos debido a la presencia de HAPs se da especialmente en niños expuestos durante una actividad recreativa en el río y adultos realizando la extracción de arena de forma artesanal.

Palabras clave: Hidrocarburos aromáticos policíclicos, contaminación de sedimentos, contaminación del agua, río Cauca.

4.1 Introducción

El incremento de la contaminación de los ecosistemas de agua dulce con contaminantes orgánicos persistentes, los cuales son deliberadamente arrojados al medio ambiente, se ha convertido en un problema ambiental clave hoy en día. El agua dulce es utilizada en diferentes actividades como las agrícolas, industriales y domésticas, la cual, usualmente se contamina con numerosos compuestos orgánicos. La contaminación de los ríos con contaminantes orgánicos persistentes (POPs) se ha convertido en uno de los problemas ambientales más grandes a nivel mundial debido a su prolongado efecto adverso hacia la salud humana y al ecosistema. El riesgo ecológico causado por la presencia de sustancias peligrosas en las aguas ha generado el planteamiento de nuevas metodologías (F**à**brega et al., Ocampo-Duque et al., 2012). Probablemente, el riesgo a la salud

humana debe ser considerado en este tipo de estudios (Wu et al., 2011). En ese sentido, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son una serie de compuestos de especial interés debido a su carcinogenicidad bien establecida y a sus efectos tóxicos (Straif et al., 2005). La mayoría de los HAPs peligrosos se encuentran en la lista de sustancias príoritarias de la (Directiva Marco del Agua Europea. 2000). Los HAPs se forman en procesos de combustión y por lo tanto se encuentran ampliamente dispersos en el medio ambiente (Mari et al., 2010). Máquinas de combustión, quema de biomasa, plantas de energía, incineración de basura, derrame de aceites, procesamiento de alimentos, procesos de manufactura y procesos industriales son fuente de HAPs. El tráfico es una fuente muy importante de emisión de estos contaminantes (Nadal et al., 2011). Los HAPs son persistentes, tóxicos, bioacumulables y pueden transportarse a larga distancia. Hay más de un centenar de diferentes congéneres de HAPs, con menos de diez clasificados como carcinógenos humanos. Junto con las dioxinas y los PCB, los HAPs han sido enumerados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) como contaminantes de interés en el Programa de Grandes Aguas (US EPA, 2007). Del mismo modo, los HAPs más peligrosas figuran como sustancias príoritarias en la Directiva Marco del Agua Europea (DMA) (EC, 2008). Los HAPs se forman en procesos de combustión naturales y antropogénicas y por lo tanto están muy difundidos en el medio ambiente (Mari et al., 2010). Motores de combustión interna, la quema de biomasa, plantas de energía, la incineración de residuos, los vertimientos de petróleo y diésel, procesamiento de alimentos, la fabricación y los procesos industriales son fuentes de HAPs. El tráfico es una fuente muy importante de emisión de estos contaminantes (Nadal et al., 2011). Aunque las emisiones de HAPs procedentes de la quema de combustibles fósiles son bien conocidas en los países desarrollados, en países en vía de desarrollo no existe un control estricto para este tipo de contaminantes. A pesar de que los niveles de HAPs en los países en vía de desarrollo de América del Sur podrían estar aumentando debido al crecimiento económico y el aumento del consumo de energía, la investigación acerca de la situación actual con respecto a los niveles de HAPs en los diferentes compartimentos ambientales es más bien escasa (Barra et al., 2007). Los estudios sobre la contaminación por HAPs en el medio acuático de Colombia son muy pocos. Recientemente, se informó de altas concentraciones de HAPs y sus metabolitos hidroxilados de los sedimentos y la bilis de pescado de la costa del

Caribe colombiano (Johnson- Restrepo et al., 2008). Niveles por encima de 3720 ng HAPs/g de sedimento fueron detectados en la Bahía de Cartagena. Estos fueron atribuidos a descargas industriales por refinería de petróleo, plaguicidas, plantas petroquímicas y al intenso tráfico de barcos. Niveles por debajo de 495 ng HAPs/g sedimento en la Bahía de Buenaventura, un importante puerto en el Océano Pacífico Colombiano, también han sido reportados (Casanova et al., 2008). En este estudio se presentan los niveles de HAPs en aguas y sedimentos del río Cauca en el Departamento del Valle del Cauca, Colombia.

El principal objetivo de este trabajo fue evaluar el probable riesgo a la salud humana debida a la presencia de HAPs en el agua del río Cauca en su recorrido por el Departamento del Valle. Esta región se caracteriza por emisiones industriales y domésticas con un limitado control ambiental. La intensa actividad agrícola e industrial de la caña de azúcar es característica del área de estudio (Colombo et al., 2014). Estimaciones del riesgo a la salud humana, comparación con los niveles de HAPs en otros ríos y con los límites permisibles para la protección ecológica se llevaron a cabo. Concentraciones de HAPs medidos antes, durante y después de la temporada de fuertes lluvias influenciadas por el fenómeno atmosférico de “La Niña” fueron tenidos en cuenta en este estudio. Colombia ha experimentado la fuerte oscilación meridional del Niño (ENSO) de la fase fría conocida como “La Niña” desde 2010 a 2011. El evento climático ha afectado a aproximadamente cuatro millones de personas y ha causado pérdidas económicas como consecuencia de la destrucción de infraestructura, inundación de cultivos y pago de subsidios por parte del gobierno. Varios trabajos han identificado la asociación entre el clima y el riesgo basados en el fenómeno de la Niña y el Niño. Las evidencias por una asociación entre riesgo y ENSO son robustas, especialmente para malaria y dengue (Kovats et al., 2003). Sin embargo, la presunta movilidad de los contaminantes y su asociación con los riesgos a la salud causada por el aumento de las lluvias es aún desconocido.

4.2 Materiales y Métodos

4.2.1 Área de estudio y toma de muestras

4.2.2 Extracción y métodos analíticos

La mezcla de HAPs (EPA 525 PAH mix) fue adquirida de Sigma-Aldrich. La mezcla contenia 500 µg/mL de cada analito en acetona. Estos fueron: Acenaftileno (Ace), Fluoreno (Flu), Fenantreno (Phe), Antraceno (Anth), Pireno (Pyr), Benzo[a]antraceno (BaAn), Criseno (Chr), Benzo[b]fluoranteno (BbFl), Benzo[k]fluoranteno (BkFl), Benzo[a]pireno (B[a]P), Indeno[1,2,3-cd]pireno (InPy) y Benzo[ghi]perileno (BePe). La mezcla de HAPs estuvo por encima del 98% de pureza. Sulfato de sodio anhidro, acetato de etilo, acetona, ácido nítrico, diclorometano, hexano, metanol y acetonitrilo grado HPLC fueron adquiridos de J.T. Baker. Los HAPs fueron extraídos de las muestras de agua siguiendo el método 550.1 de la US EPA. Cartuchos de extracción en fase sólida fueron inicialmente activados con 4 x 2.5 mL de diclorometano, 4 x 2.5 mL de metanol y 10 mL de agua. Las muestras de agua de río (2 L) fueron pasadas a través del cartucho a un flujo de 5 mL/min aplicando vacío. Después de la extracción, los cartuchos fueron eluídos con 3 x 2.5 mL de diclorometano. Luego, los extractos fueron deshidratados con sulfato de sodio anhidro y concentrados a 1 mL usando una corriente suave de nitrógeno de alta pureza. Las muestras fueron filtradas antes de ser analizadas por HPLC. Los HAPs fueron extraídos de los sedimentos usando el método modificado de la EPA 3550 B. Se pesó 1 g de sedimento homogenizado y 0.5 g de sulfato de sodio anhidro fueron adicionados. 10 mL de acetona:diclorometano:hexano (1:1:1) fueron adicionados, luego se realizó la extracción por 15 minutos usando ultrasonido (120 V, 50/60 Hz, 12 A) y 15 minutos de centrifugación (3500 rpm, 15 min). El proceso fue repetido una vez más. Los extractos fueron concentrados casi a sequedad usando corriente de nitrógeno y aforados a 1 mL con acetonitrilo. Las muestras fueron filtradas (0.45 µm) antes de ser analizados por HPLC. Los HAPs fueron analizados en un cromatógrafo líquido (Agilent 1100) equipado con detector ultravioleta (UV) y de fluorescencia (FL). Una columna analítica marca Waters C18 (150 mm x 4.6 mm x 5 µm) fue empleada. Los análisis de HPLC fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, flujo constante (1 mL/min). Un gradiente de elución de 0 – 20 min (30 – 90 % ACN). Los detectores UV (254 nm) y FL ($\lambda_{excitation}$: 280 nm; $\lambda_{emission}$: 389 nm) fueron

usados a las respectivas longitudes de onda. Los HAPs de las muestras de agua del muestreo realizado en Octubre de 2010 fueron corroborados por GC-MS empleando el modo SIM. Las mediciones se realizaron en un GC-MS del Departamento de Química de la Universidad del Valle. En el anexo 7 se presentan los resultados de corroboración de HAPs en las 8 estaciones. Un blanco de muestras fue empleado durante el muestreo y muestras dopadas con soluciones estándar fueron usadas para revisar interferencias y contaminación cruzada. Las muestras de agua y sedimentos fueron dopadas con compuestos de referencia para detrminar recuperaciones. Los compuestos estándar en muestras de aguas y sedimentos fueron determinados con buena precisión. La recuperación promedio de HAPs estuvo en el rango de 72.1 – 95.6% para agua y 68.2 – 89.1% para sedimentos. Los límtes de detección estuvieron en el rango de (1.6 - 101.8) ng/L para agua y (0.5 - 26.5) ng/g para sedimentos. El error involucrado en el muestreo fue tenido en cuenta tomando muestras compuestas por duplicado de agua y sedimentos en el mismo sitio. Los límites de detección y porcentajes de recuperación de HAPs se muestran en la Tabla 8. Los resultados mostraron buena reproducibilidad del proceso de muestreo. Por cada lote de muestras, un blanco y muestras dopadas con estándares fueron usadas para chequear interferencias y contaminación cruzada. Las muestras fueron dopadas con compuestos de referencia para medir las recuperaciones. El error involucrado en el muestreo fue evaluado tomando un duplicado de cada muestra en cada sitio de muestreo. Los análisis estadísticos de los resultados fueron llevados a cabo usando SPSS 20. En aquellas muestras donde los compuestos no fueron detectados, la concentración fue asumida como la mitad del límite de detección (ND=1/2 LOD). Análisis de componentes principales (ACP) fueron realizados para establecer una relación entre los niveles de HAPs en aguas y sedimentos y buscar patrones asociados a las campañas de muestreo. Finalmente, un análisis de varianza (ANOVA) fue usada para evaluar hipótesis acerca de las diferencias de las concentraciones encontradas de HAPs antes y después del fenómeno de “La Niña”.

4.3 Evaluación del riesgo a la salud humana

La población de bajos ingresos que actualmente vive cerca al río Cauca se encuentra expuesta al agua contaminada. A pesar de la evidente contaminación, los niños usualmente nadan en el río y los adultos trabajan en la extracción de arena usando

equipos de baja tecnología. Sin embargo, parte de la población que se encuentra en situación de pobreza usa el agua de río directamente en actividades domésticas. Por lo tanto, la contaminación debida a los HAPs puede ser considerada un factor de riesgo asociado con la pobreza en el área de estudio. En este sentido, un estudio de evaluación de riesgo a la salud humana de tipo probabilístico fue llevado a cabo. El protocolo de evaluación de riesgo de la USEPA fue aplicado para estimar los riesgos cancerígeno y no cancerígeno (USEPA, 2001, 2004). Contacto dérmico e ingestión de agua para niños (Edad entre 1 y 10 años) y adultos (Entre 18 y 70 años) fueron las principales rutas consideradas ya que los niños son expuestos durante actividades recreacionales de baño y los adultos al realizar trabajos de extracción de arena usando maquinaria de baja tecnología. Se empleó el método Monte Carlo para realizar los cómputos estocásticos (El software Cristal Ball 7.1 fue empleado realizando 10000 iteraciones). La dosis dermal adsorbida (*DAD*, mg/kg/day) fue usada para estimar la exposición humana a contaminantes vía contacto dérmico. La ingesta crónica diaria (*CDI*, mg/kg/day) fue usada para estimar la exposición por ingesta de agua. Estas fueron calculadas como sigue:

$$DAD = 2 * FA * K_p * C_w * \sqrt{\frac{6*\tau_{event}*t_{event}}{\pi}} * \frac{EV*ED*EF*SA}{BW*AT} \quad (9)$$

$$CDI = \frac{C_w \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (10)$$

Donde FA: Fracción de agua absorbida (-), Kp: Coeficiente de permeabilidad dérmica de un compuesto (cm/h), C_w: Concentración del contaminante (mg/L), τ_{event}: Lapso de tiempo por evento (h/evento), t_{event}: Duración del evento (h/evento), EV: Frecuencia del evento (eventos/día), ED: Duración de la exposición (año), EF: Frecuencia de exposición (días/año), SA: Área de la superficie de la piel (cm^2), BW: Peso corporal (kg), AT: Tiempo de vida promedio (días), IR: Radio de ingesta de agua (litro/día). Los valores usados en la estimación del riesgo se presentan en la tabla 9. El peso corporal para niños y adultos fue calculado de acuerdo con la encuesta de la situación nutricional Colombiana (ENSIN, 2010). Sin embargo, la USEPA recomienda valores que fueron

usados para los escenarios de exposición (USEPA, 2001), especialmente aquellos usados para riesgo dérmico (USEPA, 2004). Riesgos de cáncer dérmico y oral y los índices de peligro fueron calculados de la siguiente manera:

$$\text{Riesgo por cáncer Dérmico} = \text{DAD} \times \frac{\text{SFo}}{\text{ABS_GI}} \quad (11)$$

$$\text{Indice de peligro dérmico} = \frac{\text{DAD}}{\text{RfDo x ABS_GI}} \quad (12)$$

$$\text{Riesgo cancerígeno por ingesta} = \text{CDI} \times \text{SF}_{\text{O}} \quad (13)$$

$$\text{Indice de peligro por ingesta} = \frac{\text{CDI}}{\text{RfDo}} \quad (14)$$

Donde, SFo: Factor de pendiente oral (mg/kg-día), RfDo: Dosis de referencia oral (mg/kg-día), ABS_GI: Fracción de contaminante adsorbido en el tracto gastrointestinal (-). El SFo y RfDo fueron obtenidos de la base de datos de la IRIS.

Tabla 8. Variables para el cálculo de la evaluación de riesgo a la salud humana

Variable	Simbolo	Unidades	Tipo	Valores	Referencia
Fracción de agua absorbida	FA	(-)	Puntual	Específico para la sustancia	(USEPA, 2004)
Coeficiente de permeabilidad dérmica	K_p	cm/h	Puntual	Específico para la sustancia	(USEPA, 2004)
Lapso de tiempo por evento	τ_{event}	h/evento	Puntual	Específico para la sustancia	(USEPA, 2004)
Concentración del contaminante	C_w	mg/l	Triangular	Concentraciones medidas	Este studio
Duración del evento	t_{event}	h/evento	Puntual	0.58 (adultos), 1.0 (Niños)	(USEPA, 2004)
Frecuencia del evento	EV	evento/día	Puntual	1	(USEPA, 2004)
Duración de la exposición	ED	Año	Puntual	30 (adultos), 6 (Niños)	(USEPA, 2004)
Frecuencia de la exposición	EF	días/año	Triangular	(180, 345, 365)	Adaptado de (USEPA, 2001)
Área de superficie de piel	SA	cm^2	Puntual	18000 (adultos), 6600 (Niños)	(USEPA, 2004)
Peso corporal	BW	Kg	Lognormal	(Promedio: 65.48; SD: 4.74) (adultos) (Promedio:14.21; SD: 4.46) (Niños)	(ENSIN, 2010)
Tiempo de vida media promedio	AT	Días	Puntual	AT= ED*365, no-cancerígeno AT= 70*365, cancerígeno	(USEPA, 2004)
Radio de ingesta de agua	IR	litro/día	Puntual	2 (adultos), 1 (Niños)	(USEPA, 2001)

Tabla 9. Principales características de los métodos experimentales

HAP	Abbr	Extracción fase sólida			Extracción por ultrasonido			HPLC	
		Aguas			Sedimentos				
		Recuperación media (%)	CV (%)	LOD (ng/l)	Recuperación media (%)	CV (%)	LOD (ng/g)	HPLC Detector	Tiempo de retención (min)
Acenaftileno [3]	Ace	77.5	3.6	101.8	68.2	3.3	26.5	UV	15.4
Fluoreno [3]	Flu	90.4	6.1	6.9	87.3	7.1	1.8	UV	17.0
Fenantreno [3]	Phe	77.5	8.4	7.4	75.2	2.7	1.9	UV	17.8
Antraceno [3]	Anth	95.6	3.5	1.6	88.7	2.4	0.4	UV	18.4
Pireno [4]	Pyr	86.4	5.2	11.1	73.2	4.9	2.9	UV	20.1
Benzo(a)antraceno [4]	BaAn	83.1	4.0	9.2	76.4	5.2	2.4	UV	21.6
Criseno [4]	Chr	83.3	7.9	2.0	77.1	2.7	0.5	FL	22.6
Benzo(b)fluoranteno [5]	BbFl	72.1	3.9	27.6	68.2	3.1	7.2	UV	23.3
Benzo(k)fluoranteno [5]	BkFl	83.2	4.0	11.1	79.8	1.6	2.9	UV	23.8
Benzo(a)pireno[5]	BaPy	92.7	5.8	2.2	89.1	2.5	0.6	FL	24.4
Indeno(1,2,3-cd)pireno [6]	InPy	95.6	2.1	2.5	85.1	6.2	0.7	FL	25.3
Benzo(ghi)perileno [6]	BePe	87.5	4.1	2.5	83.3	3.1	0.7	FL	29.7

Número de anillos [ ], Abbr : Abreviatura, CV: Coeficientede variación, UV: Detector Ultravioleta, FL: Detector de Fluorescencia, LOD: Límite de detección

4.3.1 Factores de equivalencia de toxicidad

Los factores de equivalencia de toxicidad (TEF) son sugeridos por la USEPA para evaluar la toxicidad y el riesgo de una mezcla de químicos estructuralmente relacionados con un mecanismo de acción similar. Un TEF es una estimación de la toxicidad relativa de un compuesto químico comparado con un compuesto químico de referencia (Nadal et al., 2004). Los TEF fueron usados para evaluar la toxicidad y el probable riesgo para el medio ambiente por la presencia de PAHs. Los TEFs usados fueron: 1 para B[a]P; 0.1 para BaAn, BbFl, BkFl, y InPy; y 0.01 para Chr (Nisbet and LaGoy, 1992). Los equivalentes tóxicos (TEQ) permitieron reportar la toxicidad por masa de la mezcla de PAHs. Los TEQ de cada sitio fueron calculados de la siguiente manera:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{n} C_i * TEF_i \qquad (15)$$

Donde C_i y TEF_i son la concentración y el factor de equivalencia de toxicidad de los congéneres individuales en la mezcla.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Presencia de HAPs en agua

La concentración media de HAPs detectados en muestras de agua colectadas en 8 de los sitios de muestreo en el río Cauca en su paso por el Departamento del Valle durante las tres campañas de monitoreo se presentan en la Tabla 10. La desviación estándar y los límites permisibles recomendados para protección ecológica según la directiva marco del agua Europea (2008/105/EC) y la USEPA también se presentan en la tabla. Bajas concentraciones de ∑HAPs en agua fueron detectadas en La Balsa (SP1), este sitio está localizado al sur del Departamento del Valle, en un área relativamente limpia, previa a sitios de actividad industrial y descargas de aguas residuales de las principales ciudades. Las concentraciones más altas de ∑HAPs fueron 4476.5 ng/L y estuvieron en Guayabal (SP7). Solamente Ace y Flu fueron detectados en todos los sitios de muestreo. El Ace presentó las más altas concentraciones medias comparadas con otros HAPs. Anth, Pyr y Chr fueron detectados en 5 de los 8 sitios muestreados. El Phe fue detectado en SP2,

SP6, y SP8. BbFl y BkF fueron detectados en 3 de los 8 sitios muestreados. El InPy fue encontrado en 4 sitios en concentraciones por encima de los 60 ng/L. Una concentración significativa de BePe fue encontrada en SP7 al ser comparada con los límites permisibles establecidos. SP2, SP3 y SP7 fueron los sitios donde el mayor número de congeneres fueron identificados. Considerando todas las muestras de las tres campañas de muestreo, Flu y Ace fueron detectados en 66.7% y 37.5% de las muestras de agua respectivamente. Estos fueron los HAPs más frecuentemente encontrados, mientras que otros congéneres fueron detectados en menos del 25% de las muestras de agua. El BaPy no fue detectado en agua. El orden de frecuencia de ocurrencia de HAPs en agua fue Flu > Ace > Anth = Chr > Pyr = InPy > BkFl > Phe = BbFl = BaAn > BePe. La alta solubilidad en agua de los HAPs de bajo peso molecular comparada con la de los HAPs de peso molecular mayor puede explicar su mayor abundancia en agua. La partición hacia el agua también puede ser favorecida por los bajos coeficientes octanol-agua (k_{OW}) de los HAPs livianos. En la figura 2 se presenta el perfil composicional de los HAPs en términos de concentración de acuerdo al número de anillos en agua y sedimentos. La solubilidad en agua de los HAPs puede ser favorecida por las condiciones de altas temperaturas en las regiones tropicales. Por ejemplo, en el caso del Anth, el incremento de la temperatura, incrementa significativamente su solubilidad (Dohanyosova et al., 2003). Lo mismo ocurre con otros HAPs livianos solubles (Reza et al., 2002). La solubilidad de los HAPs livianos incrementa el potencial de movilidad y el riesgo en ciertos hábitats. Esta movilidad fue observada en el río Cauca para HAPs livianos de 3 anillos, especialmente para el Ace y Flu. Las concentraciones observadas para Anth en todas las estaciones donde fueron encontradas estuvieron por encima de los límites permisibles establecidos. Algunas concentraciones detectadas para BbFl, BkFl, InPy y BePe fueron también mayores que los límites permisibles establecidos para protección ecológica.Teniendo en cuenta que de todas las muestras analizadas en las tres campañas, las más altas concentraciones detectadas (en ng/L) fueron 5703.1, 2773.9, 168.4 y 2467.3 para HAPs de 3 anillos, HAPs de 4 anillos, HAPs de 5 anillos y HAPs de 6 anillos respectivamente. Las concentraciones medias (en ng/L) fueron 501.2, 53.4, 9.5 y 75.5 para HAPs de 3 anillos, HAPs de 4 anillos, HAPs de 5 anillos y HAPs de 6 anillos respectivamente. La Fig. 3 muestra que los HAPs de 3 anillos fueron los más

abundantes en agua. Estos fueron detectados en el 35% de las muestras, mientras que HAPs con 5 y 6 anillos aparecieron en el 10% y 15% de las muestras respectivamente.

Los resultados revelan una amplia variabilidad de las concentraciones de HAPs en las muestras de agua indicando varias fuentes de polución. La alta concentración de HAPs en SP5 (Paso de la Torre) es explicada por la importante actividad industrial de la ciudad de Yumbo. Este es un asentamiento industrial donde existen más de 400 empresas como la destacada industria de pulpa y papel, aceites vegetales, llantas y producción de cemento, como también distribución de gasolina, bioetanol y diésel de la industria de los combustibles. Altas concentraciones de HAPs detectadas en sitios de muestreo localizados corrientes abajo pueden también ser afectados por fuentes puntuales de los HAPs debido a que estos pueden ser transportados largas distancias.

Concentraciones de ∑HAPs por encima de 3000 ng/l fueron encontrados en SP7 y SP8 en el norte del Departamento. En efecto, las altas concentraciones de ∑HAPs fueron 12888.2 ng/l y se presentó en SP7 durante el muestreo de Mayo de 2011. Ciudades intermedias como Zarzal y Cartago están localizadas cerca de SP7 y SP8 respectivamente. Ciudades pequeñas y medianas en Colombia usualmente no tienen plantas de manejo de aguas residuales apropiadas con la consecuencia de un impacto negativo en los ríos y probablemente descargas de HAPs.

Un ingenio de caña de azúcar se encuentra localizado corriente arriba de SP7. Esta es una actividad agroindustrial altamente responsable de la presencia de HAPs en el medio ambiente (Cristale et al., 2012) considerando que cosechas anuales de caña de azúcar en el Valle del Cauca se presentan en más de 200 mil toneladas.

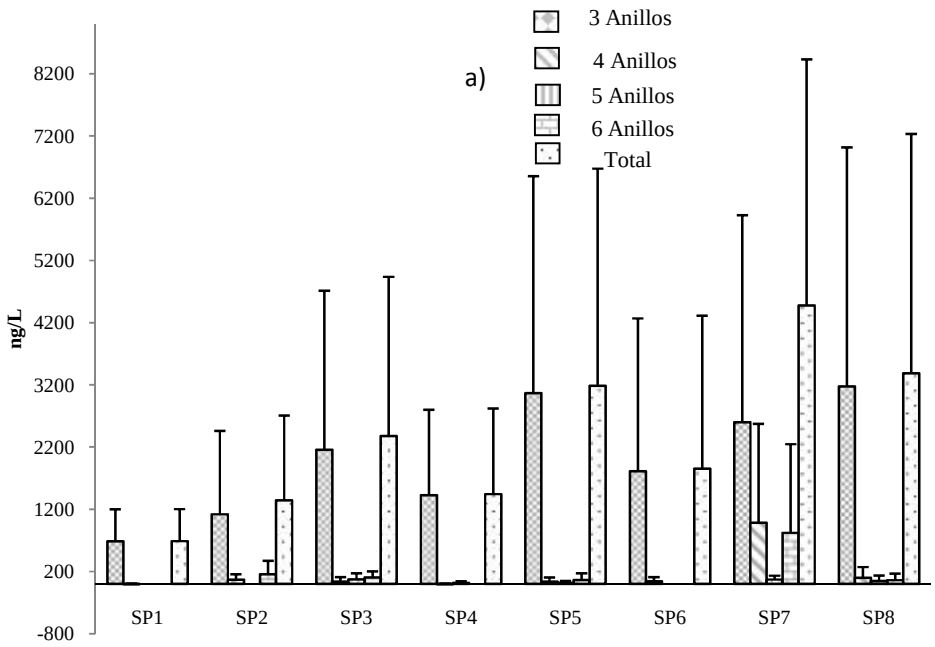
En contraste, las bajas concentraciones de ∑HAPs fueron 52.1 ng/L y se presentaron en SP2 (Hormiguero) durante la campaña de muestreo de Octubre de 2010.

Altas concentraciones de ∑HAPs en agua colectada en Juanchito (SP3) pueden provenir de “Navarro”, un sitio de disposición de residuos y desde el “Canal Sur”. Este último es un gran canal, el cual colecta agua y solidos de los efluentes domésticos, pequeños ríos y flujos de runoff, los cuales no reciben ningún tratamiento. La contaminación presente en SP3 es de especial interés, ya que en esta área se colecta el agua que suple la mayoría de los hogares de la ciudad de Santiago de Cali a través de la planta de agua potable de “Puerto Mallarino”. Esta ciudad presenta más de 2 millones de habitantes. También, la presencia de HAPs de mediano y alto peso molecular en agua es de especial interés en

los ríos debido al probable peligro ecológico. Recientemente, preocupantes niveles de InPy y BePe fueron encontrados en el río Ebro de España (Ocampo-Duque et al., 2012). Estos autores desarrollaron un método para cuantificar el riesgo ecológico debido a la presencia de sustancias peligrosas en los ríos.

Basados en su elevada persistencia, bioacumulación y toxicidad para peces y *Daphnia magna*, en aquel estudio, BkFl, InPy and BePe recibieron altos valores en el índice de peligro ecológico. Estos valores fueron proporcionados por un clúster inteligente que incluía las propiedades de varias sustancias químicas. En este estudio, InPy fue detectado en 5 muestras y 4 sitios (SP2, SP3, SP5, and SP8). BePe, BbFl y BkFl fueron también detectados en algunas muestras de agua. Las concentraciones fueron relativamente altas si son comparadas con los límites permisibles establecidos, las cuales pueden generar algún riesgo ecológico. Probablemente, el potencial riesgo cancerígeno de los HAPs pesados obliga a tomar controles sobre su presencia.

En la Tabla 11, se presenta una comparación entre los niveles de HAPs obtenidos en este estudio y los reportados para otros ríos a lo largo del mundo. El total de la concentración media de ∑HAPs en el río Cauca fue 2344.5 ng/L. Concentraciones más altas, comparadas a las encontradas en el río Cauca fueron detectadas en los ríos Tianjin, Minjiang, Dalio y Gomti. Bajas concentraciones en agua comparadas a las encontradas en el río Cauca fueron detectadas en los ríos Xijiang, Yellow, Qiantang, Susquehanna, Tripuí y Luanhe.



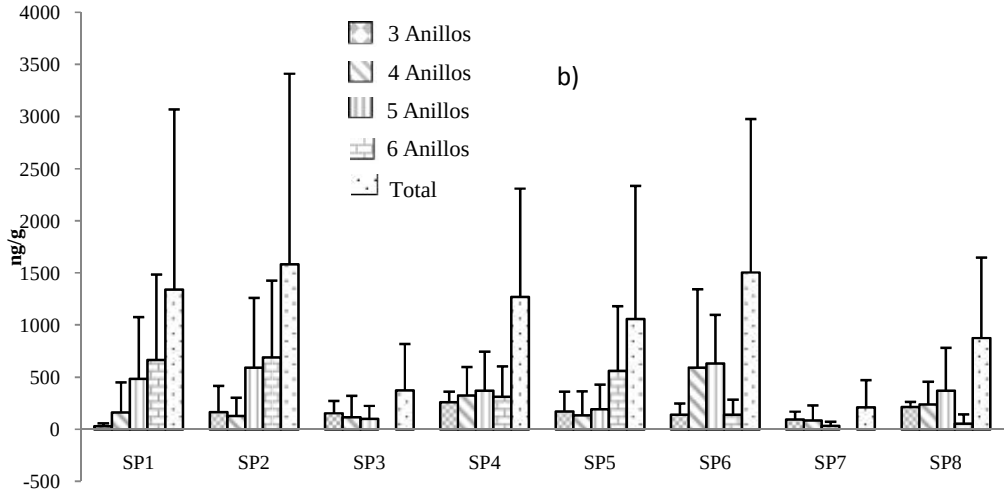


Figura 2. Concentraciones de HAPs en agua (a) y sedimentos (b)

4.4.2 Presencia de HAPs en sedimentos

La protección de los sedimentos es obligatoria para preservar el buen estado ecológico en los ríos. Los sedimentos tóxicos pueden afectar a los organismos acuáticos. El monitoreo de sedimentos proporciona una fuerte evidencia acerca del nivel de contaminación real de los ríos, ya que ellos acumulan contaminantes en el tiempo (Ocampo-Duque et al., 2008). Cuando ocurren fuertes lluvias, los contaminantes pueden presentar gran movilidad en los sedimentos. En este trabajo, la presencia de HAPs en sedimentos fue estudiada. La materia orgánica de los sedimentos colectados estuvo en el rango de 0.29% a 0.58%. El contenido promedio de arena, arcilla y limo fue de 32%, 12% y 56% respectivamente, el cual proporcionó una textura del sedimento de clasificación "franco-limosa". Las concentraciones de ∑HAPs en sedimentos exhibieron buena correlación total con la materia orgánica (r^2=0.86; p=0.01). La concentración media y desviación estándar de los HAPs en sedimentos presentes en el río Cauca en los diferentes sitios muestreados se reportan en la Tabla 10. Todas las concentraciones reportadas se hicieron en peso seco. Las concentraciones medias de ∑HAPs estuvieron en el rango de 212.3 ng/g a 1582.7 ng/g. La concentración total media de ∑HAPs fue de 1028.1 ng/g. La más alta concentración media de ∑HAPs se presentó en Hormiguero (SP2). En esta zona la presencia de numerosas dragas de extracción de arena es común. Estas operan con un pobre control ambiental y afectan el ecosistema del río de diferentes maneras. Las dragas reciben el nombre de "Malacates" y sus máquinas de combustión interna no reciben un apropiado mantenimiento para reducir emisiones. Los Malacates son ubicados cada 500 metros para realizar la extracción de arena, observándose la actividad más intensa entre los sitios SP2 y SP3.

Los ríos tributaríos ubicados corriente arriba de SP1 y SP2 reciben residuos de la actividad minera y de la extracción de carbón, los cuales pueden contribuir a la presencia de HAPs tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Contrario a las muestras de agua, el Ace no fue detectado en sedimentos. Phe y Chr tampoco fueron detectados. BaAn y BaPy fueron solamente detectados en SP4 (Puerto Isaacs). En SP4 se detectaron 9 congéneres de HAPs. Este sitio se encuentra cerca de descargas de calderas de las industrias de pulpa y papel, incineradores industriales y de hospitales y hornos de cemento. Sin embargo, los impactos causados por el parque industrial "La Dolores" con fundición, metalurgia, incineración y actividades de logística y reciclaje

derivados de la actividad de combustibles y de las empresas ubicadas sobre la vía Cali-Yumbo, pueden aparecer en esta zona del río Cauca. SP5, situado a 5 km corriente abajo de la ciudad de Yumbo, es también un sitio conveniente para detectar el impacto negativo de las actividades industriales, las cuales no son suficientemente controladas por las agencias de protección ambiental de la región. También, una concentración de 347 ng de InPy/g fue detectado en SP4 durante la campaña de Mayo de 2011. El Flu fue encontrado en todas las estaciones de monitoreo menos en SP1. El BePe fue detectado en 5 de los sitios de monitoreo. Anth, Pyr, BbFl, BkFl fueron encontrados en todas las estaciones. Como se mencionó arriba, las diversas actividades industriales de la ciudad de Yumbo, la continua quema de caña de azúcar durante la cosecha para producción de sacarosa y bioetanol, el tráfico, la extracción de arena y el inapropiado manejo de efluentes líquidos, sólidos y gaseosos son fuente de la presencia de HAPs en sedimentos del río Cauca. Se observó alta concentración de HAPs en sedimentos de la Balsa, al inicio del Departamento del Valle, esto puede ser debido a que en este punto el rio ya ha arrastrado sustancias de actividades mineras desarrolladas en el Departamento del Cauca y por descargas de la ciudad de Popayán con más de 200 mil habitantes y la cual no cuenta con planta de tratamiento de aguas residuales.Teniendo en cuenta todas las muestras de las tres campañas de muestreo, Anth, Flu, Pyr fueron detectados en 66.7%, 62.5% y 50.0% de las muestras respectivamente. El BePe fue detectado en el 41.7% de las muestras, mientras que el BbFl y BkFl fueron detectados cada uno en el 37.5% de las muestras. De acuerdo al número de anillos y las tres campañas de muestreo realizadas, las más altas concentraciones de HAPs detectadas en sedimentos (en ng/g) fueron 431, 1440, 1089 y 1582 para HAPs de tres anillos, HAPs de cuatro anillos, cinco anillos y seis anillos respectivamente. Las concentraciones medias (en ng/g) fueron 38.5, 74.4, 115.8 y 151.7 para HAPs de tres anillos, cuatro anillos, cinco anillos y seis anillos respectivamente. Los porcentajes de detección para HAPs de tres anillos, cuatro anillos, cinco anillos y seis anillos fueron 32%, 18%, 26% y 25% respectivamente. La Fig. 3 presenta la variación espacial en composición en sedimentos de acuerdo al número de anillos. El total de detección de HAPs en agua y sedimentos fueron 62% y 75% respectivamente.

Tabla 10. Concentración media de HAPs en agua y sedimentos del río Cauca

	PAH	BM	SP1 La Balsa	SP2 Hormiguero	SP3 Juanchito	SP4 Puerto Isaacs	SP5 Paso La Torre	SP6 Mediacanoa	SP7 Guayabal	SP8 Anacaro
Agua (ng/l)	Ace	-	326.0 ± 383.8	753.2 ± 1304.6	1402.4 ± 2429.1	642.5 ± 1112.8	1778.4 ± 3080.2	1396.1 ± 2418.2	1778.5 ± 3080.5	1901.0 ± 3292.7
	Flu	3000[b]	183.6 ± 160.2	177.4 ± 178.0	485.6 ± 631.2	351.1 ± 305.2	987.1 ± 1553.0	364.0 ± 420.4	819.2 ± 1262.2	1231.0 ± 1976.3
	Phe	400[b]	ND	58.8 ± 101.8	ND	ND	ND	51.3 ± 88.9	ND	42.3 ± 73.3
	Anth	100[a]	175.6 ± 302.7	131.3 ± 227.5	270.8 ± 469.0	431.1 ± 746.7	300.3 ± 520.2	ND	ND	ND
	Pyr	25[b]	3.7 ± 6.4	ND	ND	3.7 ± 6.4	ND	3.7 ± 6.4	3.7 ± 6.4	99.6 ± 172.5
	BaAn	18[b]	ND	39.9 ± 69.1	ND	ND	ND	ND	941.1 ± 1587.4	ND
	Chr	-	ND	29.0 ± 50.2	40.3 ± 69.7	ND	37.7 ± 65.3	38.3 ± 66.4	40.4 ± 41.3	ND
	BbFl	∑ = 30[a]	ND	ND	16.4 ± 28.4	16.2 ± 28.0	17.4 ± 30.1	ND	ND	ND
	BkFl		ND	ND	56.1 ± 97.2	ND	ND	ND	71.2 ± 61.7	50.3 ± 87.1
	B[a]P	15[b]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	InPy	∑ = 2[a]	ND	118.9 ± 205.9	106.8 ± 97.3	ND	63.0 ± 109.1	ND	ND	60.8 ± 105.4
	BePe		ND	36.6 ± 63.5	ND	ND	ND	ND	822.4 ± 1424.5	ND
	∑PAHs		688.7 ± 514.4	1345.1 ± 1360.0	2378.4 ± 2558.0	1444.6 ± 1374.8	3183.8 ± 3491.0	1853.4 ± 2457.0	4476.5 ± 3954.4	3385.1 ± 3847.2
	TEQ*		0	16.17	18.33	1.62	8.42	0.38	101.63	11.11
Sedimento (ng/g)	Ace	5.9[b]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Flu	77.4[b]	ND	143.7 ± 248.8	126.0 ± 114.0	229.0 ± 96.1	136.7 ± 185.6	103.7 ± 103.5	76.3 ± 72.4	180.7 ± 42.0
	Phe	204[b]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Anth	57.2[b]	30.0 ± 28.6	23.3 ± 22.5	29.0 ± 25.4	32.0 ± 27.8	35.0 ± 44.4	35.3 ± 31.6	19.3 ± 16.8	33.3 ± 28.9
	Pyr	195[b]	164.7 ± 285.2	129.3 ± 175.4	118.0 ± 204.4	211.0 ± 191.3	133.3 ± 230.9	592.7 ± 753.0	84.3 ± 146.1	237.7 ± 219.2
	BaAn	108[b]	ND	ND	ND	113.7 ± 196.9	ND	ND	ND	ND
	Chr	166[b]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BbFl	-	263.3 ± 456.1	330.0 ± 571.6	50.0 ± 86.6	123.3 ± 213.6	90.3 ± 156.5	269.3 ± 466.5	17.7 ± 30.6	217.3 ± 310.5
	BkFl	240[b]	219.7 ± 380.5	264.7 ± 345.9	51.3 ± 88.9	143.7 ± 248.8	102.3 ± 177.2	363.0 ± 628.7	14.7 ± 25.4	154.7 ± 267.9
	B[a]P	150[b]	ND	ND	ND	105.0 ± 181.9	ND	ND	ND	ND
	InPy	17[b]	ND	ND	ND	115.7 ± 200.3	ND	ND	ND	53.0 ± 91.8
	BePe	170[b]	665.0 ± 820.6	691.7 ± 737.1	ND	199.0 ± 208.0	561.0 ± 620.8	141.3 ± 145.1	ND	ND
	∑PAHs	1610[b]	1342.7 ± 1052.7	1582.7 ± 1040.6	374.3 ± 266.1	1272.3 ± 556.2	1058.7 ± 728.8	1505.3 ± 1101.2	212.3 ± 168.6	876.7 ± 476.8
	TEQ*		48.30	59.47	10.13	154.64	19.26	63.23	3.24	42.5

ND: No detectado. SBM: Benchmark seleccionado para protección ecológico. (a) Valores establecidos por la Directiva Europea 2008/105/EC (EC, 2008). (b) Valores tomados de Región III BTAG Screening Benchmarks de US EPA (US EPA, 2006). TEQ: Equivalentes tóxicos referentes a B[a]P, considerando 6 HAPs cancerígenos (Chr, BaAn, B[a]P, BbFl,BkFl, InPy). *Las unidades de los TEQ en agua y sedimentos fueron ng B[a]P-eq /l y ng B[a]P-eq /g.

Mientras que en agua se obtuvieron 14 detecciones para HAPs de 5 y 6 anillos, el número de detecciones en sedimentos para los mismos compuestos fue de 31. El número de detecciones y concentraciones de HAPs en sedimentos es una clara indicación de la preferencia de este tipo de compuestos por la fase sólida. En la Tabla 10 se puede observar la concentración media de Flu, Pyr, BbFl, BkFl, InPy y BePe, las cuales son mayores que los límites permisibles en algunos sitios. Las concentraciones medias de ∑HAPs fueron más bajas que los límites permisibles establecidos por la USEPA en todos los sitios de muestreo. Sin embargo, estos límites permisibles corresponden a la suma de 34 congéneres y en este estudio solamente se midieron 12 HAPs. La Tabla 11 presenta la comparación entre los niveles de ∑HAPs en sedimentos de diferentes ríos en el mundo. La más alta concentración de ∑HAPs en este estudio fue de 3739.0 ng/g y se presentó en SP6 durante la campaña de Mayo de 2011. Concentraciones más altas a las encontradas en el río Cauca han sido reportadas en estudios en los ríos Ebro, Tianjin y Susquehanna. El rango de HAPs en sedimentos entre los ríos Cauca y Gomti fue bastante similar. Bajas concentraciones de HAPs en sedimentos comparadas con el río Cauca fueron reportadas para los ríos Athabasca, Biobio, La Plata, Minjiang, Gao-ping, Yellow, Qiantang, Dalio y Yangtze. Las comparaciones indican que la polución en el río Cauca debido a la presencia deHAPs es importante. Al referirse a las diferencias entre las tres campañas, el muestreo realizado en Mayo de 2011 mostró concentraciones más altas de HAPs al compararse con los muestreos realizados en 2010. Las concentraciones totales promedio de HAPs en sedimentos colectados en Octubre de 2010 y Mayo de 2011 tuvieron similar comportamiento. Previo a estas campañas de muestreo, se presentaron lluvias extremas ocurridas como consecuencia del bien conocido fenómeno de “La Niña”, episodio atmosférico desarrollado en el trópico pacífico central a mediados del año 2010 y hasta casi comienzos de 2011. Las lluvias presentadas en aquel período causaron grandes inundaciones a lo largo del Departamento del Valle, debido al aumento del flujo del río Cauca y muchos tributarios, lo cual a su vez induce la movilidad de contaminantes orgánicos como los HAPs, especialmente al norte del área de estudio. El número de detecciones de HAPs entre el primero y el último muestreo incrementó el 12% y 23% para agua y sedimentos respectivamente, lo cual confirma su relación con el fenómeno de la “La Niña”.

En la figura 3 se puede observar el efecto del cambio climático sobre las concentraciones de HAPs en aguas y sedimentos.

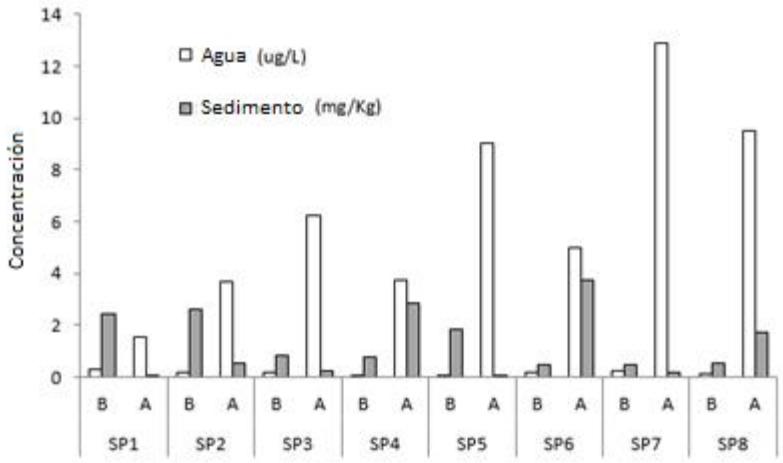


Figura 3. Comparación del nivel total de PAHs Antes (B) y después (A) del fenómeno de la Niña.

La identificación de las fuentes de PAHs es muy importante en estudios ambientales de destino y transporte. También es importante conocer las fuentes de ingreso de HAPs para generar propuestas de regulación. Los HAPs se pueden originar de fuentes pirogénicas, incluyendo la combustión de materia orgánica de origen natural y antropogénico (incendios forestales, carbón y combustión de madera y biomasa), y de fuentes petrogénicas (derrame de aceites, incluyendo aceites usados de vehículos). En general, los perfiles encontrados en este estudio provienen de ambos orígenes, predominando las fuentes pirogénicas en agua y sedimentos. Está bien establecido que las fuentes de HAPs pueden ser evaluadas por algunas relaciones de HAPs específicos, tales como Anth/(Anth+Phe), Flu/(Flu+Pyr), BaAn(BaAn+Chr), InPy/(InPy+BePe) (Tobiszewski y Namieśnik, 2012). En este esudio, relaciones de Anth/(Anth+Phe), Flu/(Flu+Pyr), BaAn(BaAn+Chr), InPy/(InPy+BePe) fueron usados para estudiar las posibles Fuentes de HAPs en el río Cauca. Se encontraron relaciones de Anth/(Anth+Phe)>1.0 en SP1, SP2, SP3, SP4 y SP5 para agua y SP1 a SP8 para sedimentos, los cuales son atribuidos a HAPs de fuentes pirogénicas. Esto sugiere una

evidente consecuencia de la presencia de HAPs en el agua por la quema de caña de azucar en el Valle del Cauca, la cual se realiza durante todo el año.

Relaciones de Flu/(Flu+Pyr)>0.5 fue encontrada en agua desde SP1 a SP8, y en sedimentos para SP2, SP3, SP4, SP5, sugiriendo la combustión de pastos, madera, biomasa y carbon. En efecto, el bagazo es una biomasa ampliamente usada en la producción de energía en los ingenios azucareros (Colombo et al., 2014). Relaciones de BaAn/(BaAn+Chr)>0.35 fueron encontradas en SP1, SP2, SP4, SP7 y SP8 en agua, y SP4 en sedimentos, los cuales sugieren emisión vehicular. Relaciones de InPy/(InPy+BePe)>0.5 fueron encontradas en SP2, SP3 y SP5 en agua, y SP8 en sedimentos, las cuales son atribuidas a la combustion de pastos, madera, biomasa y carbon. Basados en las relaciones de los HAPs presentados, se puede ver que el río Cauca puede presentar la presencia de HAPs principalmente generados de la actividad industrial de la región, especialmente de las quemas realizadas durante la cosecha de caña de azucar.

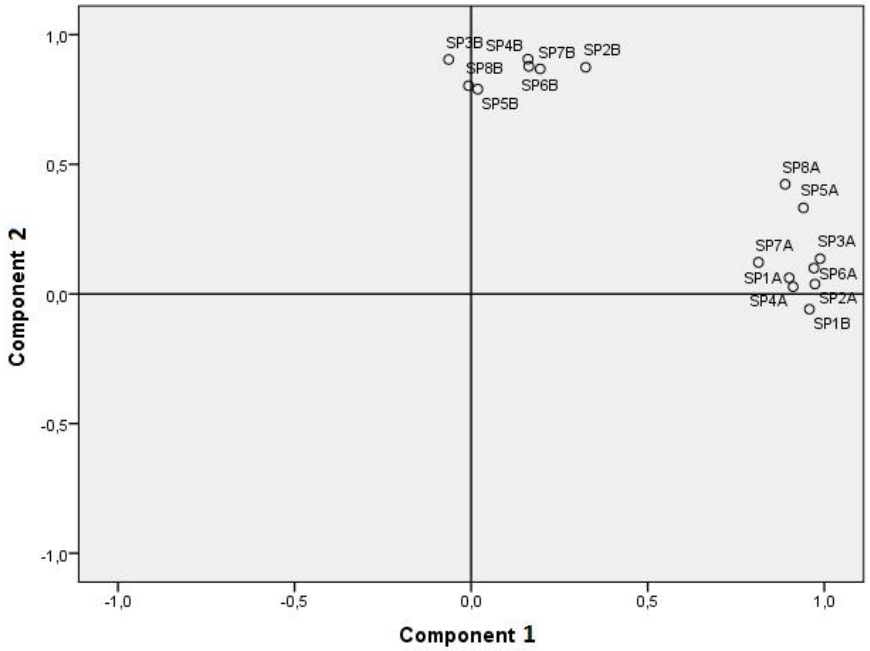
4.4.3 Resultados Estadísticos

Cálculos de ANOVA fueron realizados para estudiar las diferencias significativas de las concentraciones medias de HAPs antes y después del fenómeno de “La Niña”. En ambos compartimentos se encontraron diferencias significativas ($p<0.05$). En agua, el F calculado fue 14.06, mayor que el F crítico de 6.77. En sedimentos, el F calculado fue 8.12, el cual fue mayor que el F crítico de 3.91.

Un análisis de componentes principales (PCA) fue realizado sobre la matriz de correlación de concentración de HAPs en aguas y sedimentos. Para aguas, PC1 explicó el 28.72% del total de la varianza y estuvo caracterizada por HAPs con 4-6 anillos, incluyendo BaAn y BePe. El PC2 fue explicado por el 18.37% del total de la varianza y estuvo caracterizada por Ace, Flu y Pyr, HAPs con 3-4 anillos y PC3 explicada por el 14.98% del total de la varianza y estuvo caracterizada por Chr, BkFl e InPy, HAPs con 4-6 anillos. Para sedimentos, el PC1 explicado por el 40.25% del total de la varianza y estuvo caracterizado por BaAn e InPy, HAPs con 4-6 anillos. El PC2 explicado por el 29.74% del total de la

varianza y estuvo caracterizado por Ace, Flu and Pyr, HAPs con 3-4 anillos, y PC3 explicado por el 16.08% del total de la varianza y estuvo caracterizado por Chr, BkFl e InPy, HAPs con 4-6 anillos. La figura 4 presenta los PCA para los sitios de muestreo en ambos compartimentos para evaluar las diferencias entre los resultados y las correlaciones entre antes y después del fenómeno de “La Niña”. El PC1 agrupó los sitios después del fenómeno de “La Niña” presentando las siguientes varianzas 0.892 (SP1), 0.990 (SP2), 0.986 (SP3), 0.906 (SP4), 0.928 (SP5), 0.974 (SP6), 0.793 (SP7), 0.873 (SP8). Igualmente, los PC2 y PC3 correlacionaron las varianzas de todos los resultados antes del fenómeno climático; PC2 con SP2.B, SP4.B, SP6.B y SP7.B; y PC3 con SP3.B, SP5.B y SP8.B. El agrupamiento en agua fue altamente evidente mostrando las diferencias entre los muestreos realizados durante tiempo seco y húmedo. En sedimentos, the PC1 mostró correlación para SP2.A, SP3.A, SP5.A y SP7.A. El PC1 mostró correlación para SP4.B y SP8.B. El PC2 mostró correlación para SP1.B, SP2.B, SP5.B y SP6.B. El PC3 mostró correlación para SP3.B, SP7.B, SP6.A y SP8.A. Los PCA mostraron un evidente agrupamiento entre los resultados antes y después del fenómeno climático, especialmente en el compartimento agua.

AGUA



SEDIMENTO

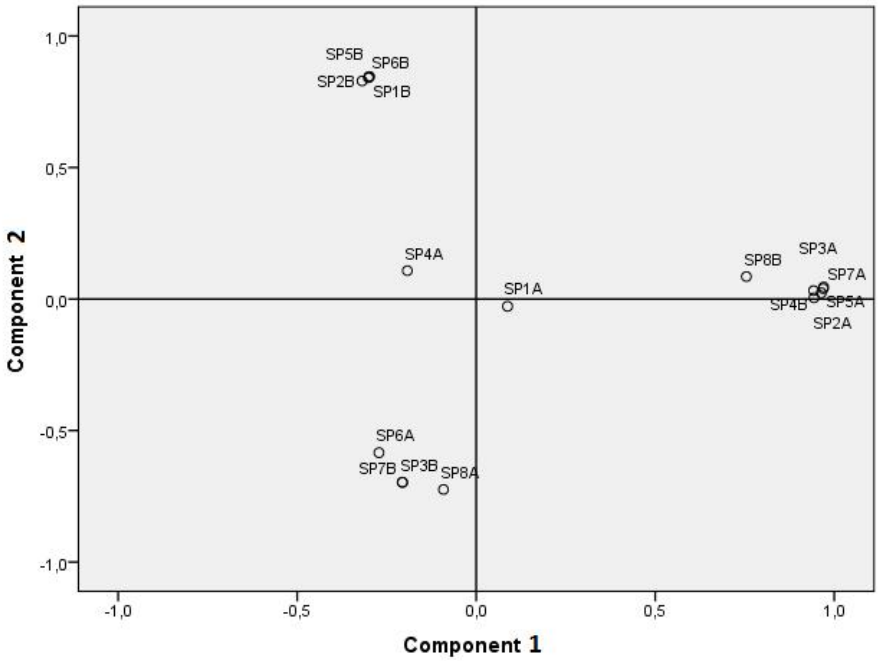


Figura 4. Componentes principales (PCA) para HAPs en estaciones de monitoreo. A. Agua; B. Sedimentos.

4.5 Riesgo a la salud humana

Los resultados obtenidos de la evaluación de riesgo para efectos cancerígenos y no-cancerígenos se presentan en la Tabla 12. Se presentan los percentil 90 (P90) de los HAPs individuales, los cálculos fueron realizados teniendo en cuenta los RfDo y SFo disponibles en la base de datos de la IRIS. Las rutas de exposición consideradas fueron ingestión de agua y contacto dermal. Los índices de peligrosidad estuvieron menor que uno para todos los compuestos en estudio (HQ<1), indicando que estas sustancias no cancerígenas no tienen un efecto negativo sobre la salud humana. Los valores de riesgo de cáncer para HAPs cancerígenos estuvieron por debajo de 1E-6 para Chr, BbFl y BkFl en todos los sitios medidos indicando que no existe un riesgo significativo. Sin embargo, valores de riesgo para InPy estuvieron entre 9.5E-6 y 4.5E-5 para absorción dérmica, indicando un potencial efecto adverso hacia la salud. Valores de riesgo para BaAn en SP7 (Puente Guayabal) estuvieron por encima de 1E-6. Rutas de ingestión de agua de río no tratada pueden conducir a un riesgo bajo. Los resultados de absorción pueden ser usados para protección de los niños por baja ingesta de agua, los cuales normalmente nadan en el río realizando actividades recreativas. Sin embargo, los adultos al trabajar con equipos de extracción de arena de baja tecnología también están expuestos a los HAPs por contacto vía dermal. La presencia de HAPs en sedimentos puede incrementar el riesgo por contacto dérmico. La población asentada cerca del área de estudio puede incrementar la exposición a HAPs debido a sus condiciones de pobreza extrema.

Los factores de equivalencia de toxicidad (TEF) fueron usados para computar la concentración de equivalencia de toxicidad total (TEQ) de cada sitio referido como B[a]P para los HAPs cancerígenos. Como se muestra en la tabla 10, los valores más altos de los TEQ se presentaron en SP4 (Puerto Isaacs) en sedimentos con 154.64 ng B[a]P-eq/g, y SP7 (Guayabal) en agua con 101.63 ng B[a]Py-eq/l. Los TEQs calculados en agua fueron usados para computar los valores de riesgo total de HAPs, los cuales se presentan en la tabla 11. Estos valores estuvieron en el rango de ND a 2.E-04, lo cual sugiere de la necesidad de algunos controles ambientales que deben ser considerados por el Gobierno Colombiano. Sin embargo, más campañas de muestreo deben seguirse realizando para sacar

abla 11. Niveles de HAPs en agua y sedimentos de algunos ríos

	Nombre del río	Pais	Número de HAPs	Sitios de muestreo / Campañas	Rango ∑HAPs	Promedio ∑HAPs	Referencias	Método Analítico
Agua (ng/L)	Cauca	Colombia	12	8 / 3	52.1 - 12888.2	2344.5	Este studio	HPLC-UV/FL y GC-MS
	Tianjin	China	16	7 / 1	1765 – 35200	14066	(Cao et al., 2005)	GC-MS
	Gao-ping	Taiwan	16	12 / -	10.0– 9400	430	(Doong and Lin, 2004)	GC-MS
	Minjiang	China	16	9 / 1	9900 – 474000	72400	(Zhang et al., 2004)	GC-FID y GC-MS
	Tianjin	China	16	30 / 1	45.81 – 1272	174	(Shi et al., 2005)	GC-MS
	Xijiang	China	15	1 / (4*3)	21.7 – 138	-	(Deng et al., 2006)	GC-MS
	Yellow	China	15	13 / 1	179 – 369	248	(Li et al., 2006)	HPLC-FL
	Qiantang	China	15	45 / 4	70.3 - 1844.4	283.3	(Chen et al., 2007)	HPLC-FL
	Daliao	China	18	16 / 1	946.1 - 13448.5	6471.1	(Guo et al., 2007)	GC-MS
	Susquehanna	USA	36	1 / 12	17 – 150	67	(Ko and Baker, 2004)	GC-MS
	Yellow	China	16	26 / 2	144.3 – 2361	662	(Sun et al., 2009)	GC-MS
	Tripuí	Brazil	16	6 / 5	40 – 6527	-	(Brum and Neto, 2009)	HPLC-FL
	Gomti	India	16	8 / -	60 – 75570	9440	(Malik et al., 2011)	HPLC-UV-VIS
	Luanhe	China	7	14 / 1	9.75 – 309.75	-	(Li et al., 2010)	GC-MS
Sedimento (ng/g)	Cauca	Colombia	12	8 / 3	ND–3739.0	1028.1	Este studio	HPLC-UV/FL y GC-MS
	Athabasca	Canada	16	9 / 4	10 – 1130	-	(Headley et al., 2001)	GC-MS
	Biobio	Chile	16	17 / -	15 – 276	104	(Barra et al., 2009)	HPLC-FL
	La Plata	Argentina	15	13 / -	3 – 2100	-	(Colombo et al., 2006)	Alta Resolución GC-MS
	Ebro	Spain	16	22 / 3	ND– 4931	-	(Navarro-Ortega et al., 2010)	GC-MS
	Minjiang	China	16	9 / 1	112 – 877	433	(Zhang et al., 2004)	GC-FID y GC-MS
	Gao-ping	Taiwan	16	12 / -	8 – 356	80.6	(Doong and Lin, 2004)	GC-MS
	Tianjin	China	16	54 / 1	787 – 1943000	10980	(Shi et al., 2005)	GC-MS
	Yellow	China	15	13 / 1	31 – 133	76.7	(Li et al., 2006)	HPLC-FL
	Qiantang	China	15	45 / 4	91.3 - 614.4	313.1	(Chen et al., 2007)	HPLC-FL
	Daliao	China	18	12 / 1	61.9 - 840.5	287.3	(Guo et al., 2007)	GC-MS
	Susquehanna	USA	37	34 / 1	74 – 18073	4000	(Ko et al., 2007)	GC-MS
	Yellow	China	16	14 / 1	464 – 2621	1414	(Xu et al., 2007)	GC-MS
	Yellow	China	16	26 / 2	16.4 – 1358	182	(Sun et al., 2009)	GC-MS
	Gomti	India	16	8 / -	5.24 – 3365	687.1	(Malik et al., 2011)	HPLC-UV-VIS
	Yangtze	China	16	6 / 1	84.6 – 620	259	(Hui et al., 2009)	GC-MS

Tabla 12. Valores probabilísticos de riesgo cancerígeno y no-cancerígeno (Percentil 90) de HAPs por ingesta y contacto dérmico de agua del río Cauca

	PAH		SP1		SP2		SP3		SP4		SP5		SP6		SP7		SP8	
			Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos	Niños	Adultos
Índice de Peligrosidad (HQ)	Flu	D	5.3E-04	2.4E-04	7.4E-04	3.3E-04	2.5E-03	9.7E-04	1.2E-03	5.3E-04	4.6E-03	2.1E-03	1.7E-03	7.8E-04	4.8E-03	2.2E-03	7.3E-03	3.3E-03
		I	2.9E-04	1.4E-04	3.4E-04	1.6E-04	9.6E-04	5.5E-04	5.1E-04	2.5E-04	3.1E-03	1.5E-03	6.8E-04	3.1E-04	2.5E-03	1.2E-03	3.0E-03	1.5E-03
	Anth	D	2.4E-04	1.1E-04	2.0E-04	8.8E-05	3.7E-04	1.7E-04	7.3E-04	3.3E-04	3.9E-04	1.8E-04	-	-	-	-	-	-
		I	7.2E-05	3.2E-05	5.1E-05	2.2E-05	1.2E-04	5.2E-05	1.8E-04	8.0E-05	1.1E-04	4.8E-05	-	-	-	-	-	-
	Pyr	D	9.7E-05	4.4E-05	-	-	-	-	1.1E-04	4.9E-05	-	-	1.1E-04	5.1E-05	9.2E-05	4.1E-05	2.6E-03	1.2E-03
		I	1.3E-05	6.0E-06	-	-	-	-	1.4E-05	6.7E-06	-	-	1.6E-05	7.3E-06	1.3E-05	6.4E-06	4.1E-04	2.0E-04
Valores de Riesgo Cancerígeno	BaAn	D	-	-	3.4E-06	7.4E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	9.5E-05	2.0E-04	-	-
		I	-	-	3.0E-07	6.0E-07	-	-	-	-	-	-	-	-	7.4E-06	1.5E-05	-	-
	Chr	D	-	-	3.0E-07	6.0E-07	3.8E-07	7.9E-07	-	-	3.5E-07	7.2E-07	3.6E-07	7.7E-07	2.4E-07	5.2E-07	-	-
		I	-	-	2.1E-08	4.2E-08	3.4E-08	6.9E-08	-	-	3.0E-08	6.4E-08	3.3E-08	7.0E-08	2.3E-08	4.6E-08	-	-
	BbFl	D	-	-	-	-	3.5E-06	6.1E-06	2.8E-06	5.9E-06	3.1E-06	6.6E-06	-	-	-	-	-	-
		I	-	-	-	-	1.5E-07	3.0E-07	1.2E-07	2.4E-07	1.6E-07	3.2E-07	-	-	-	-	-	-
	BkFl	D	-	-	-	-	5.7E-07	1.2E-06	-	-	-	-	-	-	5.6E-07	1.2E-06	9.2E-07	1.9E-06
		I	-	-	-	-	3.1E-08	6.3E-08	-	-	-	-	-	-	3.1E-08	6.1E-08	3.9E-08	8.0E-08
	InPy	D	-	-	2.1E-05	4.5E-05	1.2E-05	2.1E-05	-	-	1.1E-05	2.4E-05	-	-	-	-	9.5E-06	2.1E-05
		I	-	-	1.0E-06	2.2E-06	5.1E-07	9.7E-07	-	-	4.4E-07	9.3E-07	-	-	-	-	5.9E-07	1.2E-06
	TOTAL PAHs	D	-	-	2.5E-05	5.3E-05	1.7E-05	2.9E-05	2.8E-06	5.9E-06	1.5E-05	3.1E-05	3.6E-07	7.7E-07	9.6E-05	2.0E-04	1.0E-05	2.3E-05
		I	-	-	1.3E-06	2.8E-06	7.2E-07	1.4E-06	1.2E-07	2.4E-07	2.7E-07	1.3E-06	3.3E-08	7.0E-08	7.5E-06	1.5E-05	6.3E-07	1.3E-07

Vías de exposición: D = Absorción dérmica, I = Ingesta de agua. Percentiles reportados en un 90 %.

conclusiones significativas relacionadas con el riesgo estimado por HAPs en el área de estudio.

4.6 Conclusiones y Recomendaciones

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) fueron determinados en el río Cauca en la región del sur occidente Colombiano. La presencia de HAPs en el área de estudio fue confirmada, siendo las principales fuentes de HAPs la quema de combustibles fósiles y diversos efluentes industriales. El deficiente manejo de los aceites usados de motor puede ser una importante fuente de HAPs. El perfil de HAPs mostró la presencia de HAPs livianos en agua, mientras que los HAPs de mayor peso molecular estuvieron presentes en sedimentos. Los niveles de estos contaminantes fueron en general moderados al ser comparados con los encontrados en otros ríos del mundo. Se observó la importante presencia de BbFl, BkFl y BePe en sedimentos, y Ace y Flu en aguas en varíos de los sitios muestreados. El incremento de la concentración de HAPs en el último muestreo comparada con la del primer muestreo indica la posible movilidad de HAPs debido a eventos de inundación y fuertes lluvias producidas por el fenómeno de “La Niña”. Sin embargo, se requieren más investigaciones para evaluar el transporte de estas peligrosas sustancias causado por inundaciones extremas. Igualmente, la estimación del riesgo a la salud humana sugiere la necesidad de más investigaciones para entender los niveles reales de la exposición humana a los HAPs en el río Cauca. Con relación a la protección ecológica, las concentraciones de HAPs individuales mostraron valores mayores que los límites permisibles debido a los débiles y limitados controles ambientales y a los intensos procesos industriales. Finalmente, la población que vive en extrema pobreza en la ribera del río puede estar más expuestas a los HAPs especialmente por vía contacto dérmico, teniendo en cuenta las mediciones realizadas en este estudio y a los escenarios de exposición seleccionados. Los resultados del presente estudio indican que los HAPs monitoreados deben ser de regulación obligatoria para protección de la salud humana y de los ecosistemas en Colombia. Es importante realizar estudios de metabolitos de degradación de sustancias

tóxicas, teniendo en cuenta pruebas de toxicidad de extractos acuosos y orgácios y de las sustancias individuales

Agradecimientos

Los autores agradecen a la *"Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo"* (AECID) por la financiación de este estudio (proyectos D/026977/09, D/031370/10, A1/040697/11). A Colciencias por la financiación de estudios Doctorales de R. Sarria.

Referencias

Barra R., Castillo C., Torres J.P.M., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 191, 1-22.

Barra R., Quiroz R., Saez K., Araneda A., Urrutia R., Popp P., 2009. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Biobio River in south central Chile. Environ. Chem. Lett. 7, 133-139.

Baker J, Fang MD, Lee CL. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Susquehanna River. Chemosphere 2007; 66:277-285.

Belkin, H.E., Sparck, H.M (1993). Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, USA. Enviromental Geology 22: 106-110.

Brum D.M., Netto A.D.P., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Tripuí River, Ouro Preto, MG, Brazil. J. Hazard. Mater. 165, 447-453.

Cao Z., Wang Y., Ma Y., Xu Z., Shi G., Zhuang Y., Zhu T., 2005. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. J. Hazard. Mater. 122, 51-59.

Casanova, R., Celis C., y Bastidas G. 2008. Evaluación de los niveles de hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos en sedimentos de las principales bahías del pacífico colombiano. Boletín Científico CCCP 15, 47-59. Retrieved 2012/11/02 from http://www.cccp.org.co

Chen Y., Zhu L., Zhou R., 2007. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. J. Hazard. Mater. 141, 148-155.

Colombo J.C., Cappelletti N., Lasci J., Migoya M.C., Speranza E., Skorupka C.N., 2006. Sources, vertical fluxes, and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. Environ. Sci. Technol. 40, 734-740.

Colombo G, Ocampo-Duque W, Rinaldi F. 2014. Challenges in Bioenergy Production from Sugarcane Mills in Developing Countries: A Case Study. Energies. 7:5874-5898.

Cristale J., Silva F.S., Zocolo G.J., Marchi M.R.R., 2012. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. Environ. Pollut. 169, 210-216.

Directiva Marco Del Agua Europea. 2000 0ctubre.

Deng H., Peng P., Huang W., Song J., 2006 Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China. Chemosphere 64, 1401-1411.

Dohanyosova P., Dohnal V., Fenclova D., 2003. Temperature dependence of aqueous solubility of anthracenes: Accurate determination by a new generator column apparatus. Fluid Phase Equilib. 214, 151-167.

Doong R.-A., Lin Y.-T., 2004. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. Water Res. 38, 1733-1744.

Encuesta Nacional de Situación Nutricional de Colombia (ENSIN). 2010. Ministerío de Protección Social de Colombia. Available at: www.icbf.gov.co. Accessed 28/03/2014.

Fàbrega F, Marquès M, Ginebreda A, Kuzmanovic M, Barceló D, Schuhmacher M, Domingo JL, Nadal M. Integrated Risk Index of Chemical Aquatic Pollution (IRICAP): Case studies in Iberian rivers. J Hazard Mater 2013; 263:187–196.

Garcia M, 2005 Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación. 21- 39-103.

Guo W., He M., Yang Z., Lin C., Quan X., Wang H., 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. Chemosphere 68, 93-104.

Headley J.V., Akre C., Conly F.M., Peru K.M., Dickson L.C., 2001. Preliminary characterization and source assessment of PAHs in tributary sediments of the Athabasca River, Canada. Environ. Forensics 2, 335-345.

Hui Y., Zheng M., Liu Z., Gao L., 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Yellow River Estuary and Yangtze River Estuary, China. J. Environ. Sci. 21, 1625-1631.

Johnson-Restrepo B., Olivero-Verbel J., Lu S., Guette-Fernandez J., Baldiris-Avila R., O'Byrne-Hoyos I., Aldous K.M., Addink, R., Kannan K., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. Environ. Pollut. 151, 452-459.

Kovats RS, Bouma MJ, Hajat S, Worrall E, Haines A. El Niño and health. Lancet 2003;362:1481-9.

Ko F.-C., Baker J., Fang M.-D., Lee C.-L., 2007. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Susquehanna River. Chemosphere 66, 277-285.

Li Y., Liu J., Cao Z., Lin C., Yang Z., 2010. Spatial distribution and health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water of the Luanhe River Basin, China. Environ. Monit. Assess. 163, 1-13.

Li G., Xia X., Yang Z., Wang R., Voulvoulis N., 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. Environ. Pollut. 144, 985-993.

Malik A., Verma P., Singh A.K., Singh K.P., 2011. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. Environ. Monit. Assess. 172, 529-545.

Mari M., Harrison R.M., Schuhmacher M., Domingo J.L., Pongpiachan S., 2010. Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. Sci. Total Environ. 408, 2387-2393.

Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., 2011. Long-term environmental monitoring of persistent organic pollutants and metals in a chemical/petrochemical area: Human health risks. Environ. Pollut. 159, 1769-1777.

Navarro-Ortega A., Tauler R., Lacorte S., Barcelo D., 2010. Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin. J. Hydrol. 383, 5-17.

Nisbet ICT, LaGoy PK. Toxic equivalency factors for PAHs. Regul Toxicol Pharm 1992; 16: 290-300.

Ocampo-Duque W., Osorio C, Piamba C, Schuhmacher M, Domingo JL., 2013. Water quality analysis in rivers with non-parametric probability distributions and fuzzy inference systems: Application to the Cauca River, Colombia. Environ. Int. 52 (13) 17–28.

Ocampo-Duque, W., Juraske, R., Kumar, V., Nadal, M., Domingo, J.L., Schuhmacher, M., 2012. A concurrent neuro-fuzzy inference system for screening the ecological risk in rivers. Environ. Sci. Pollut. R. 19, 983-999.

Ocampo-Duque W., Sierra J., Ferre-Huguet N., Schuhmacher M., Domingo J.L., 2008. Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with *Vibrio fischeri*. Chemosphere 72, 715–721.

Reza J., Trejo A., Elena Vera-Avila L., 2002. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method. Chemosphere 47, 933-945.

Secretaria de Medio ambiente y recursos naturales. Nom-098-Semarnat-2002, protección ambiental- Incineracion de residuos.

Shen, C et al, 2010. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in municipal waste incinerator bottom ash in Zhejiang province, China. Journal of Hazardous Materials. 179, 197 – 202.

Shi Z., Tao S., Pan B., Fan W., He X.C., Zuo Q., Wu S.P., (...), Wong P.K., 2005. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Pollut. 134, 97-111.

Straif, K., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F., Cogliano, V., Drewski, D., Shimada, T., 2005. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. Lancet Oncol. 6, 931-932.

Sun J.-H., Wang G.-L., Chai Y., Zhang G., Li J., Feng J., 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. Ecotox. Environ. Safe. 72, 1614-1624.

Tobiszewski M., Namiesnik J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environ. Pollut. 162, 110-119.

US EPA, 2007. Survey of new findings in scientific literature related to atmospheric deposition to the great waters: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Retrieved 2012/11/02 from: http://www.epa.gov/oaqps001/gr8water/pdfs/PAHSurveyReport.pdf

US EPA. Benchmarks. Available: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (Consulted: 02/02/2011).

US EPA. SW-846. Method 3550C. Ultrasonic Extraction. [Método en Internet]. Washington, DC. Washington, DC. 2007. [Consultada: Diciembre 2009]. Disponible en: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf.

US EPA. SW-846. Method 3535A. Solid-Phase Extraction (SPE). [Método en Internet]. Washington, DC. 2007. [Consultada: Diciembre 2009]. Disponible en: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3535a.pdf.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1986. Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response.

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A). EPA/540/1–89/002. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, p. 198.

Vasconcellos P.C., Souza D.Z., Ávila S.G., Araújo M.P., Naoto E., Nascimento K.H., Cavalcante F.S., Dos Santos M., Smichowski P., Behrentz E., 2011. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. Atmos. Environ. 45, 5770-5777.

Wu B, Zhang Y, Zhang XX, Cheng SP.Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: Quantitative analysis based on published monitoring data. Sci Total Environ 2011; 410:112-118.

Xu, J., Yu, Y., Wang, P., Guo, W., Dai, S., Sun, H., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. Chemosphere 67, 1408–1414.

Zhang Z.L., Hong H.S., Zhou J.L., Yu G., 2004. Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China. Sci. Total Environ. 323, 71-86.

US EPA Benchmarks. Available: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm

5.0 Capítulo 3: Niveles de metales pesados presentes en sedimentos del Río Cauca a lo largo del departamento del Valle y su potencial riesgo ecológico

Resumen: Se realizó la determinación de niveles de metales pesados presentes en sedimentos del río Cauca en su paso por el departamento del Valle. Las muestreas fueron tomadas durante Junio y Octubre de 2010 y Mayo de 2011. Los resultados permitieron correlacionar los niveles de metales y el impacto de las diferentes actividades humanas en la región sobre este recurso hídrico. Niveles de Cu, Cr, Mn, Ni y Fe estuvieron por encima de los límites establecidos por la USEPA en la mayoría de las estaciones de monitoreo. Los métodos de factores de enriquecimiento (FES) y del índice de potencial de riesgo ecológico (IPRE) permitieron cuantificar los niveles de potencial de riesgo ecológico de metales pesados presentes en sedimentos. Los factores de enriquecimiento indicaron la posible influencia antropogénica principalmente por Se, Sn y Hg. El potencial de riesgo ecológico (RI) indicó un moderado potencial de riesgo ecológico por el Hg, contribuyendo a la mayor respuesta del índice para varios metales pesados presentes en sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle.

Palabras clave: Sedimentos, metales pesados, polución, índice de potencial de riesgo ecológico.

5.1 Introducción

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para el ser humano. La intoxicación por metales pesados en la salud es un problema a nivel mundial. Los metales pesados son perjudiciales porque compiten con los minerales sanos (Zinc, hierro, selenio, entre otros) y esto afecta a la forma de aprovechar los nutrientes que ingerimos y a las reacciones químicas que se llevaban a cabo en nuestro organismo. Se van acumulando de manera lenta en diferentes órganos alterando su buen funcionamiento. Desde la espoca de la revolucion industrial los niveles de contaminación han ido aumentandode forma notable. Siendo los metales pesados los contaminantes principales. Estos no se degradan con facilidad una vez emitidos permaneciendo en el medio ambiente durante ciento de años en algunos casos, contaminando el agua, la tierra y los alimentos.

Los metales constituyen una importante clase de agentes tóxicos que suponen un riesgo siginificativo para la salud por exposición ocupacional y ambiental. En los últimos años el cauce del Río Cauca ha recibido múltiples descargas de tipo industrial (Corredor industrial), municipal (Cabeceras municipales y Zona Metropolitana de Cali) y rural (granjas, explotación agrícola), consideradas como fuentes de una gran variedad de contaminantes (minerales, orgánicos, biológicos). Este deterioro afecta tanto las perspectivas de desarrollo socioeconómico, como la calidad de vida de los Vallecaucanos, y el equilibrio de los ecosistemas acuáticos y terrestres a lo largo del cauce. El aporte de metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen geoquímico a partir de minerales que por causas de erosión, lluvias, etc son arrastradas al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico o debida a la actividad humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos son fuente importante de contaminación, que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente. La importancia que tienen los estudios de metales pesados en aguas y sedimentos radica en su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación en organismos vivos. Los efectos tóxicos de los metales no se detectan a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia en el mediano y largo plazo, (Rosas., 2001; Ferré-Huguet., 2007).

Algunos metales pesados tóxicos relacionados con el tratamiento de aguas residuales industriales incluyen al zinc, cobre, níquel, cadmio, plomo y mercurío (F. Fu, Q. Wang, 2011). El zinc es un elemento traza que es esencial para la salud humana. Este es importante para las funciones fisiológicas del tejido vivo y regula muchos procesos bioquímicos. Sin embargo, cantidades excesivas de zinc pueden causar problemas de salud tales como dolores de estómago, irritación de la piel, vómito, náuseas y anemia (Oyaro et al., 2007). El cobre es el tercer metal más consumido después del hierro y del aluminio. Se obtiene a partir de minerales sulfurados (80%) y oxidados (20%), principalmente de minerales tipo calcopirita ($FeCuS_2$) y bornita (Cu_5FeS_4). El cobre se emplea principalmente en la fabricación de cables eléctricos, vehículos, viviendas, monedas, plaguicidas y pinturas entre otras. El cobre es esencial para el correcto funcionamiento del metabolismo animal,

pero el exceso de cobre trae consigo problemas toxicológicos como vómito, dolores, convulsiones, y hasta la muerte (Paulino et al., 2006). Excesos de níquel a un nivel crítico puede traer seríos problemas de riñón y pulmón seguido de aflicción gastrointestinal, fibrosis pulmonar y dermatitis (Borba et al., 2006). El níquel es conocido por ser cancerígeno. Colombia es el primer productor de Níquel y Ferroníquel en Suramérica presentando sus yacimientos más importantes en los Departamentos de Córdoba y Antioquia (UPME, 2009). El mercurio es una neurotoxina que puede causar daño al sistema nervioso central. Altas concentraciones de mercurio pueden causar deterioro de las funciones de pulmón y riñón, dolor en el pecho y disnea (Namasivayam; K, 1999). El Cadmio ha sido clasificado por la USEPA como posible cancerígeno humano. La exposición crónica de cadmio produce como resultado disfunción del riñón y la exposición a altos niveles puede conducir a la muerte. El plomo puede causar daños al sistema nervioso central, también, daños en el riñón, hígado y sistema reproductivo, daños a los procesos celulares básicos y funciones cerebrales. Los síntomas tóxicos son anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareo, irritabilidad, debilidad en los músculos, alucinaciones y daños renales (Naseem, T, 2001). El cromo existe en el medio acuático principalmente en dos estados: Cr (III) y Cr (VI). En general, el Cr (VI) es más tóxico que el Cr (III). El Cr (VI) afecta la fisiología humana, se acumula en la cadena alimenticia y causa severos problemas a la salud que van desde una simple irritación de la piel hasta un cáncer de pulmón (Khezami, C, 2005). Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de calidad del agua debido a su toxicidad y potencial de bioacumulación. Así mismo, los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se pueden acumular principalmente en fases insolubles como los sedimentos de ríos, lagos y mares (Rosas, 2001). Los sedimentos pueden actuar como posibles fuentes de contaminación porque los metales pesados no se quedan permanentemente en ellos y pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales o de algunos parámetros fisicoquímicos, con gran influencia sobre la toxicidad y la incorporación de metales pesados por la biota acuática (Bautista, 2002), El

pH, la dureza del agua, la concentración de iones hidroxilo, el potencial redox (Kelderman; Osman, 2007), son algunos de los factores que afectan la especiación química y la movilidad de los metales pesados, por ejemplo los cambios de pH pueden influir fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por los sedimentos. Por tanto, el análisis de metales pesados en sedimentos permite complementar el análisis de su presencia en las aguas y también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático (Moalla, et al., 1998). De la concentración total del metal, sólo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, de allí que la especiación de metales sea un tema de gran atención (Bjerregaard y Andersen, 2007). Dentro de los estudios de contaminación por metales pesados en ecosistemas acuáticos, los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de determinada zona. En sedimentos se pueden desarrollar dos tipos de determinaciones: la concentración total de metales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y, la especiación o estudio de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. Esta última proporciona información respecto a la biodisponibilidad en unas determinadas condiciones medioambientales. Debido a las diferentes actividades que se llevan a cabo en la región, metales pesados llegan al río Cauca contaminando los sedimentos. En este estudio, 14 metales pesados fueron evaluados en sedimentos, considerando que este componente del ecosistema puede constituir uno de los depósitos que mejor refleja la acumulación de metales pesados. La distribución y enriquecimiento de metales pesados fue estudiado en los sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle. Los niveles de potencial de riesgo ecológico de metales pesados fueron evaluados usando el método del índice de potencial de riesgo ecológico (Hakanson, L, 1980) para analizar la contaminación y el riesgo ecológico de metales pesados en los sedimentos del río Cauca.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Área de estudio y muestreo

El área de estudio corresponde a la mencionada en el capitulo 1.

5.2.2 Análisis químicos

Los metales considerados para este estudio fueron: Cd (Cadmio), Cr (Cromo), Cu (Cobre), Hg (Mercurio), Mn (Manganeso), Ni (Niquel), Pb (Plomo), Zn (Zinc), Al (aluminio), Ba (Bario), Fe (Hierro), Se (Selenio), Sn (Estaño) y As (Arsenico). La determinación de metales se hizo teniendo en cuenta el procedimiento propuesto por (Nadal et al., 2004); tomando 0.5 g de cada muestra de sedimentos secadas por 8 h a temperatura ambiente hasta peso constante y tratadas con 5 mL de Ácido nítrico (Al 65%, Merck). Seguidamente fueron calentados a 80°C en una estufa por 8 h. Después de enfriamiento, las soluciones fueron filtradas y disueltas hasta 25 mL con agua ultrapura. Las concentraciones metálicas fueron determinadas por ICP-OES (Fe, Ba, Mn, Al) e ICP-MS (Cd, Hg, Sn, Pb, As, Se, Ni, Cr, Cu, Zn). El control de calidad fue realizado usando el material para sedimento marino MESS-3-marine como referencia certificada (NRC-CNRC, Canadá). Los límites de detección (mg/kg de peso seco) fueron los siguientes: 0.25 para Cr, 0.03 para Cd, 0.10 para Cu, 0.01 para Hg, 5.00 para Mn, 1.00 para Ni, 0.03 para Pb, 5.00 para Zn, 0.2 para Al, 0.1 para As, 0.01 para Ba, 0.01 para Fe, 0.05 para Se y 0.05 para Sn. Los porcentajes de recuperación del material de referencia estuvieron entre el 91.67 y 111.11%. La determinacion de metales se realizo en el CSIC-Barcelona-España (consejo superior de investigaciones científicas). El contenido de carbono y nitrógeno fue determinado en un equipo de análisis elemental marca FLASH EA 1112 Series (Thermo electron corporation, CHN Analyzer). Los potenciales de hidrógeno fueron medidos en campo y en laboratorio las muestras de agua en un equipo usando un Handylab multi 12/SET SCHOTT Instruments. La textura fue determinada por análisis de tamaño de partícula según el método de Bouyoucos (Bouyoucos, 1927).

5.3 Métodos de evaluación de riesgo ecológico

Existen diferentes métodos de evaluación de metales pesados en sedimentos tales como: Geoaccumulation Index Method, Sediment Enrichmente Factor (SFE), Potential Ecological Risk Index Method (PERI), Excesssive Regresion Analysis Method and Face Graph

Method (Vreca, P; Dolenec, T., 2005), etc. Cada método tiene su mérito pero son usados de acuerdo al área y aplicabilidad en la evaluación del potencial de riesgo ecológico.

El estado de contaminación de los sedimentos por metales pesados generalmente es conocido usando el método SFE, el cual permite evaluar de acuerdo al contenido de metales pesados, teniendo en cuenta la fuente de contaminación. Como método internacional usado para estudiar metales pesados en sedimentos, el método PERI es simple, relativamente corto y preciso (Hakanson L, 1980), teniendo en cuenta el impacto de metales pesados al ambiente ecológico y antecedentes geográficos, y combina la química ambiental con toxicología biológica y ecología. Los métodos SFE y PERI fueron usados para evaluar la contaminación de metales pesados en sedimentos del río Cauca en su paso por el departamento del Valle.

5.3.1 Factor de enriquecimiento de sedimentos (FES)

Fue propuesto por Kemp en 1979 y su fórmula es (Huang, S. Lin, 2003):

$$K_{FES}: (E_s/Al_s - E_a/Al_a)/(E_a/Al_a) \qquad (16)$$

Donde K_{FES} es el factor de enriquecimiento de metales pesados en sedimentos, E_s es el contenido de metales pesados en sedimentos, Al_s es el contenido de aluminio en sedimentos, E_a es el contenido de metales pesados en sedimentos no contaminados, Al_a es el contenido de aluminio en sedimentos no contaminados. Debido a que el Al es un elemento conservativo en procesos de migración, se selecciona como elemento de referencia. Entre más grande sea el factor de enriquecimiento, mayor es el nivel de contaminación de sedimentos por metales pesados (Tabla 17). Para el estudio de sedimentos del río Cauca se emplearon como concentraciones en sitios no contaminados las mínimas concentraciones encontradas en este estudio (tabla 14). (Hakanson L. 1980). Asumiendo que la concentración del metal sea dos veces la del sitio no contaminado, implica una contaminación antropogénica, FESs mayores que 2 indican sitios contaminados (P. Woitke et al., 2003).

5.3.2 Método del Índice de Potencial de Riesgo Ecológico (IPRE)

Fue propuesto por el científico Sueco Hakanson en 1980 y se utiliza para evaluar el daño de los metales pesados a los sedimentos. El método se utiliza ampliamente y tiene gran influencia internacional. El método se describe así:

5.3.2.1 Índice de Polución (C^i_f):

Se empleó para evaluar la contaminación de metales pesados en sedimentos, C^i_f es usado para reflejar la contaminación por cada metal en los sedimentos, la fórmula del índice de polución para cada metal es:

$$C^i_f = C^i_{superficie}/C^i_{referencia} \qquad (16)$$

Donde C^i_f es el coeficiente de polución para cada metal, el cual puede reflejar el carácter de contaminación de la región de estudio, pero no revelan los peligros y efectos ecológicos. $C^i_{superficie}$ es la medida de los metales pesados en los sedimentos superficiales. $C^i_{\text{referencia}}$ es el parámetro para el cálculo. Como valores de referencia se emplearon los límites establecidos por agencias ambientales como la (USEPA 2004).

5.3.2.2 Índice de potencial de riesgo ecológico para cada metal (E^i_f):

La fórmula del índice de potencial de riesgo ecológico para cada metal es la siguiente:

$$E^i_f = C^i_f \; x \; T^i_f \qquad (17)$$

Donde T^i_f es el coeficiente de respuesta para la toxicidad de cada metal. La fórmula revela el peligro de los metales pesados sobre el ecosistema acuático y sobre los humanos y el nivel de la toxicidad del metal pesado y la sensibilidad ecológica a la contaminación por el metal pesado. El coeficiente de respuesta estandarizado para la toxicidad de metales pesados, el cual fue hecho por Hakanson (Hakanson L, 1980), fue adoptado por ser un criterío de evaluación. Respectivamente, los correspondientes coeficientes basados en la toxicidad fueron: Hg: 40, Cd: 30, As: 10, Cu: Pb: Ni: 5, Cr: 2, Zn: 1

5.3.2.3 Índice de respuesta del potencial de toxicidad para varíos metales pesados en sedimentos (*RI*)

La fórmula para el índice de potencial de respuesta de toxicidad para varíos metales es:

$$RI = \Sigma E^i_f \qquad (18)$$

La clasificación estándar del riesgo potencial ecológico de metales pesados se presenta en la tabla 13.

Tabla 13. Relación entre RI, *Eif* y niveles de polución

Índice de potencial de riesgo ecológico (E^i_f)	Nivel de riesgo ecológico de un simple factor de polución	Alcance del índice de potencial de toxicidad (*RI*)	Nivel general del potencial de riesgo ecológico
$E^i_f < 40$	Bajo	$RI < 150$	Bajo
$40 \leq E^i_f < 80$	Moderado	$150 \leq RI < 300$	Moderado
$80 \leq E^i_f < 160$	Alto	$300 \leq RI < 600$	Severo
$160 \leq E^i_f < 320$	Muy Alto	$600 \leq RI$	Serio
$320 \leq E^i_f$	Serio		

5.4 Resultados y discusión

5.4.1 Contenido de metales pesados en sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle

En la tabla 2 se presentan los sitios de muestreo a lo largo del río Cauca en el departamento del Valle del Cauca y características fisicoquímicas de las muestras de sedimentos y aguas. El pH de las muestras de agua varió entre valores ácidos, casi neutros y alcalinos, presentando un valor ácido cercano a 7 en la mayoría de las estaciones. La mayoría de los metales tienden a estar disponibles a pH ácidos, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino. (Barceló, 1996). El pH define la movilidad del catión, presentando precipitación como hidróxidos a pH moderadamente alcalino y pasar de nuevo a la solución a pH muy alcalinos formando hidroxicomplejos. La mayoría de las muestras de sedimentos, presentaron una textura Franco-Limosa. Sedimentos con altos contenido de arcilla tienden a adsorber metales pesados, quedando retenidos en sus posiciones de intercambio. Por el contrario, altos contenidos de arena, carecen de capacidad

de fijación de metales pesados, los cuales pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos (Barceló, 2000). Los potenciales redox de las muestras de agua en las diferentes estaciones estuvieron entre valores altos y bajos. El potencial redox en el ambiente influye sobre la toxicidad de los metales (Kelderman y Osman, 2007). Altos valores de potencial redox están relacionados con procesos oxidativos, mientras que valores bajos se relacionan con procesos reductores. La reducción de sulfatos a sulfuros favorece la precipitación de metales (FeS_2, CdS, CuS, MnS, ZnS, HgS) (Rosas, 2001). El contenido de carbono y nitrógeno fue bajo en todas las muestras, presentando los mayores contenidos de carbono en las muestras de Puerto Isaacs y Mediacanoa. El alto contenido de materia orgánica facilita la presencia de metales pesados en solución, ya que con altos contenidos de materia orgánica los metales pueden formar complejos de cambio y quelatos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión, pero también la presencia de gran cantidad de quelatos puede disminuir la concentración de iones tóxicos en solución (Xing y Pignatello, 1997). En la tabla 14 se presentan las concentraciones de metales presentes en sedimentos medidos durante este estudio.

Tabla 14. Contenido de metales pesados (mg/kg) en sedimentos superficiales del río Cauca

Sitio	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg
SP1	26615.320	6.717	159.033	0.220	70.057	55.617	0.030
SP2	30072.217	9.190	179.540	0.380	71.033	79.770	0.030
SP3	42816.983	9.987	224.703	0.497	168.597	139.507	0.093
SP4	32261.670	10.733	215.037	0.353	81.223	85.407	0.093
SP5	33914.060	8.607	190.070	0.380	108.490	85.223	0.047
SP6	19910.353	6.107	124.527	0.620	58.503	51.917	0.050
SP7	33693.800	10.073	214.290	0.380	115.997	96.120	0.070
SP8	24454.053	5.920	156.273	0.257	89.830	68.883	0.030
L.EPA	58000	9.80	200	0.99	43.40	31.60	0.18

	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	Zn
SP1	43549.173	587.483	42.460	11.603	0.330	0.097	88.987
SP2	47886.530	806.313	44.837	10.700	0.397	0.085	100.910
SP3	62803.340	1121.097	120.483	16.533	0.587	0.137	143.433
SP4	51875.300	859.133	51.020	15.157	0.465	0.160	122.740
SP5	49760.337	810.260	77.413	11.147	0.470	0.163	112.600
SP6	35302.227	484.033	36.043	8.687	0.520	0.370	74.623
SP7	55308.597	1154.833	78.250	12.757	0.640	0.107	121.537
SP8	39149.757	654.667	65.353	8.670	0.233	0.100	89.980
L.EPA	20000	460	22.70	35.80	2.00	20	121

Concentración promedio y desviación estándar (SD). Límites permitidos corresponden a la USEPA en: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (consultada 25/01/2013). Para Al se empleó el valor más bajo encontrado en la base de datos RAIS http://rais.ornl.gov/homepage/benchmark.shtml (consultada 26/01/2013). Para Ba y Sn se han usado los ecological screening values (ESV) sugeridos por el U.S. Department of Energy - Savannah River Site (SRS) obtenidos en el reporte ERD-AG-003 de 04/06/1999, disponible en: http://www.srs.gov/general/programs/soil/ffa/rdh/p71.PDF (consultada 26/01/2013). Para Sn se usó el valor más bajo sugerido para suelos. L.EPA: Límite permisible EPA. Concentración promedio.

De acuerdo a los resultados de la tabla 14, se observaron elevadas concentraciones de Cu, Cr, Ni, As, Mn, principalmente en Juanchito (SP3), Guayabal (SP7) y Anacaro (SP8). Estas concentraciones pueden estar relacionadas con actividades mineras y descargas industriales y municipales generadas desde el departamento del Cauca y la ciudad de Cali y el resto del Valle.

En el departamento del Cauca se presentan unidades geológicas de diferente origen y edad con emplazamiento de mineralizaciones filolanias y posiblemente diseminados de sulfuros polimetálicos, presentando metales básicos como cobre, zinc, molibdeno, oro y plata. Estudios de composición mineralógica en minas presentes en el departamento del Cauca han arrojado resultados de un 20% en composición de minerales metálicos, presentando como minerales principales la calcopirita, pirita, esfarelita, galena, pirrotita, arsenopirita, hematita e ilmenita (CRC, 2006). En el departamento del Cauca se extraen materiales de construcción, gravas, arenas, arcillas, diatomitas, mármol, minerales de aluminio,

manganeso y magnesio, oro, carbón, níquel, entre otros. Depósitos auríferos en municipios como Buenos Aires, Cauca (municipio ubicado en el sur occidente de Colombia) presentan contenidos de sulfuros, sales, sulfusales de metales pesados hasta del 20% del peso total del mineral generando elevadas adiciones de metales a los suelos y las aguas de la región. El Cu, Fe, As y Mn están dentro de ellos. Residuos generados por la actividad minera de este municipio son descargados en el río Teta, el cual a su vez desemboca en el río Cauca. En el departamento del Valle se llevan a cabo actividades mineras para extraer oro, carbón, material de arrastre, arcilla, cal, manganeso, entre otros (CRC., 2006).

Se observaron importantes concentraciones de Hg, Pb y Zn en Puerto Isaacs (SP4), lo cual puede estar relacionado con la actividad de la zona industrial de Yumbo. El cianuro y el mercurío son empleados en la extracción de oro y el mercurío es empleado en procesos de pulpa y papel. El plomo se emplea en pulpa y papel, industria del acero, gasolina, fabricación de baterias para carro entre otros. El zinc se presenta en procesos de minería, pulpa y papel, industria del acero, fertilizantes, entre otros (Mohan, D et al., 2006).

Estudios realizados por CVC, de medición de metales pesados en aguas del río Cauca durante Octubre 2009, Mayo 2010 y Octubre 2010 (Anexo 1) muestran niveles de Fe, Mn, Cu y Zn en algunas de las estaciones de muestreo por encima de los límites establecidos por la USEPA para aguas superficiales naturales. Metales como el Cd, Cr, Hg, Ni y Pb fueron detectados en aguas en niveles por debajo del límite de detección del método analítico empleado. Altas concentraciones de metales pesados en corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa de fuerte impacto en el medio ambiente (Salomons, 1995). En cambio, otros metales no-sulfurosos como el Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales (Fernández et al., 1997). Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no de solubilizarse durante las modificaciones fisicoquímicas estacionales (estiaje, crecida, etc). La desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede

ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni (Baruah, et al., 1996). Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque estos pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en el pH, potencial redox, oxígeno disuelto o presencia de quelatos orgánicos (Singh et al., 1999). Otra posibilidad es que la presencia de ciertos componentes de los detergentes como lo son los tensoactivos, agentes blanqueadores, estabilizantes, entre otros, participen en la movilización de los metales pesados (Cserháti, T et al., 2002).

El análisis de metales pesados en sedimentos permite detectar la contaminación que puede escapar al análisis de las aguas también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático (Moalla et al., 1998). Para establecer una relación entre el contenido de metales y determinar las fuentes comunes, una matriz de correlación fue determinada para metales pesados presentes en sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle. En la tabla 15 se presentan los coeficientes de correlación de Pearson calculados.

Tabla 15. Matriz de correlación de Pearson entre los metales estudiados

	Al	**As**	**Ba**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Hg**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Se**	**Sn**	**Zn**
Al	1	**0.80***	**0.92****	0.03	**0.88****	**0.95****	**0.98****	0.66	**0.88****	**0.85****	**0.86****	0.53	-0.45	0.97**
As	**0.80***	1	**0.93****	0.09	0.51	**0.72***	**0.87****	**0.74***	**0.84****	0.45	**0.82***	0.62	-0.33	0.87**
Ba	**0.92****	**0.93****	1	-0.09	**0.73***	**0.85****	**0.96****	**0.74***	**0.93****	0.69	**0.88****	0.52	-0.51	0.97**
Cd	0.03	0.09	-0.09	1	0.15	0.21	0.05	0.39	0.06	0.14	0.05	0.66	**0.80***	0.05
Cr	**0.88****	0.51	**0.73***	0.15	1	**0.94****	**0.84****	0.60	**0.81***	**0.99****	0.68	0.51	-0.29	0.85**
Cu	**0.95****	**0.72***	**0.85****	0.21	**0.94****	1	**0.93****	**0.71***	**0.88****	**0.92****	**0.80***	0.57	-0.32	0.94**
Fe	**0.98****	**0.87****	**0.96****	0.05	**0.84****	**0.93****	1	**0.72***	**0.93****	**0.79***	**0.90****	0.61	-0.44	0.98**
Hg	0.66	**0.74***	**0.74***	0.39	0.60	**0.71***	**0.72***	1	0.67	0.55	**0.85****	**0.71***	0.13	0.79*
Mn	**0.88****	**0.84****	**0.93****	0.05	**0.81***	**0.88****	**0.93****	0.67	1	**0.77***	**0.75***	0.66	-0.45	0.92**
Ni	**0.85****	0.45	0.69	0.14	**0.99****	**0.92****	**0.79***	0.55	**0.77***	1	0.62	0.46	-0.29	0.81*
Pb	**0.86****	**0.82***	**0.88****	0.05	0.68	**0.80***	**0.90****	**0.85****	**0.75***	0.62	1	0.53	-0.29	0.90**
Se	0.53	0.62	0.52	0.66	0.51	0.57	0.61	**0.71***	0.66	0.46	0.53	1	0.30	0.57
Sn	-0.45	-0.33	-0.51	**0.80***	-0.29	-0.32	-0.44	0.13	-0.45	-0.29	-0.29	0.30	1	-0.40
Zn	**0.97****	**0.87****	**0.97****	0.05	**0.85****	**0.94****	**0.98****	0.79*	**0.92****	0.81*	**0.90****	0.57	-0.40	1

**. La correlación es significativa al nivel 0.01 (bilateral).*. La correlación es significante al nivel 0.05 (bilateral).

De acuerdo a los valores de los coeficientes de correlación de Pearson (Tabla 15), una significante correlación positiva existe entre los metales estudiados. En este estudio, el Fe fue significativamente correlacionado con Al, As, Ba, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, y Zn. El Al fue significativamente correlacionado con As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. La presencia de Fe y Al y su correlación con As, Ba, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn indica su derivación de fuentes litogénicas, asi como la correlación entre Mn y Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, y Zn, Ni y Cr, Cu, Mn y Zn posible descarga por actividades mineras de

extracción de Mn y Ni. Correlaciones de Hg y As Hg y Ba), Hg y Cu (r: 0.712, $p<0.05$), Hg y Fe (r: 0.721, $p<0.05$), Hg y Pb (0.852, $p<0.01$), Hg y Se (0.710, $p<0.05$), Hg y Zn (0.792, $p<0.05$) indican posibles descargas por actividades antropogénicas. Se observaron correlaciones significativas entre Cu y Al (r: 0.947, $p<0.01$), Cu y As (r: 0.725, $p<0.05$), Cu y Ba (r: 0.852, $p<0.01$), Cu y Cr (r: 0.938, $p<0.01$), Cu y Fe (r: 0.930, $p<0.01$), Cu y Hg (r: 0.712, $p<0.05$), Cu y Mn (r: 0.885, $p<0.01$), Cu y Ni (r: 0.916, $p<0.01$), Cu y Pb (r: 0.804, $p<0.05$) y Cu y Zn (r: 0.940,$p<0.01$). Igualmente, correlaciones significativas entre Ni y Al (r: 0.847, $p<0.01$), Cr (r: 0.995, $p<0.01$), Cu (r: 0.916, $p<0.01$), Fe (r: 0.789, $p<0.05$), Mn (r: 0.772, $p<0.05$) y Zn (r: 0.812, $p<0.05$) fueron observadas. La presencia de cobre está relacionada con actividades mineras, mientras que la presencia de níquel y cromo está relacionada con actividades industriales como proceso de pulpa y papel, acero, fertilizantes y curtiembres (Ingeominas, 2010).

Reportes tales como Páez., 2000a muestran que cerca de Yumbo, altos niveles de cromo y fenoles, muchas veces por encima de la norma para aguas subterráneas han sido encontrados. En la ciudad de Yumbo se encuentra el principal complejo industrial del Valle del Cauca. En este sitio se encuentran compañías de acero, aluminio, baterias para carro, alimentos, pulpa y papel, pinturas, entre otras. En Jamundí, a 15 Km de la ciudad de Cali se extrae carbón, el cual libera hierro (GAIA., 2004) y se extrae bauxita, la cual libera aluminio (ATG., 2003). La bauxita es separada de la arcilla por lavado previo transporte a las plantas de producción. La extracción de oro tanto en el Departamento del Cauca como en el Departamento del Valle emplea cianuro y mercurio (Obasco y análisis ambiental 2003). En sedimentos del río Guabas se han encontrado concentraciones de mercurio de 2.84 µg/g (CVC, 2001), concentración por encima del límite establecido por la USEPA. Por otro lado, Ingenios productores de azúcar en la región usan gran cantidad de fertilizantes, plaguicidas y agroquímicos, generando runoffs de alto contenido de nutrientes produciendo eutroficación en los cuerpos de agua. También, la quema de caña genera gran cantidad de cenizas, metales traza y contribuye al calentamiento global. La actividad de curtiembres en el municipio de Cerrito genera gran cantidad de cromo +3 (Cr_2O_3), el cual se utiliza para evitar la pudrición de pieles. El Cr^{+3} a pH superior a 3.5 cambia a Cr^{+6}, el cual es altamente

tóxico y cancerígeno. Grandes curtiembres de la zona pueden llegar a usar hasta 1 tonelada por día de cromo y se han encontrado concentraciones de 2.27 mg/l de Cr en el río Cerrito, 50 metros abajo de las curtiembres. El río Cerrito desemboca en el río Cauca cerca a la estación de Mediacanoa. Concentraciones de los metales Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn y Zn medidos en sedimentos del río Cauca fueron comparados con los límites establecidos por la EPA y comparados con los niveles encontrados en sedimentos de otros ríos del mundo. En la tabla 16 se presentan las actividades económica más representativas de cada una de las zonas de monitoreo y en la tabla 17 se presentan las concentraciones encontradas y su comparación con otros ríos del mundo. Las concentraciones de Cd estuvieron por debajo de los límites establecidos por la USEPA. En comparación con otros ríos las concentraciones fueron inferiores a las encontradas en ríos como el Guadaira, España (Gonzalez et al., 2000); Lambro, Italia (Viganò et al., 2003); Yamuna, India (Jain., 2004); Gomti, India (Singh et al., 2005); Piacenza, Italia (Farkas et al., 2009); Kim Nguu, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008) y To Lich, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008). Las concentraciones de Cd fueron similares a las encontradas en los ríos Gao-ping, Taiwan (Doong, R, 2008) y Pilcomayo, Bolivia (Hudson-Edwards, K.A et al., 2001). Las concentraciones de Cr estuvieron por encima de los límites establecidos por la EPA y fueron inferiores a las encontradas en los ríos Gao-Ping, Taiwan (Doong, R.-a et al., 2008); Kim Nguu (Marcussen, H et al., 2008), Vietnam y To Lich, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008) y superiores a las encontradas en los ríos Guadaira, España (Gonzalez et al., 2000) y Gomti, India (Singh et al., 2005). Se pudo observar un incremento importante de las concentraciones de Cr en la estación de Guayabal y Anacaro como resultado de las descargas provenientes de las curtiembres ubicadas en el municipio de Cerrito, las cuales descargan sus residuos al río Cerrito, y este a su vez desemboca en el río Cauca a la altura de la estación de Mediacanoa. Las concentraciones de As estuvieron por debajo de los límites establecidos por la USEPA y fueron superiores a las encontradas en el río Limay, Argentina (Arribére, M.A et al., 2003) e inferiores a las encontradas en los ríos Gao-ping, Taiwan (Doong, R.-a et al., 2008); Kim Nguu, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008); To Lich, y Neuquén, Argentina (Arribére, M.A et al., 2003). Las concentraciones de Ba y Al estuvieron por debajo de los límites establecidos por la USEPA

y fueron inferiores a las encontradas en los ríos Kim Nguu, Vietnam y To Linch, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008). Las concentraciones de Al fueron superiores a las encontradas en el río Pilcomayo, Bolivia (Hudson-Edwards, K.A et al., 2001). Las concentraciones de Fe fueron superiores a los límites establecidos por la USEPA y superiores a las encontradas en los ríos Guadaira, España (Gonzalez et al., 2000), Kim Nguu, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008) y Gomti, India (Singh et al., 2005).

Tabla 16. Actividades más comunes realizadas en las zonas de monitoreo

SP1(La Balsa)	Procesos de deforestacion, actividades de mineria, contaminación hídrica por las aguas de los centros urbanos directamente de la ciudad de Santander y Popayán. No cuenta con planta de tratamiento de aguas residuales. Complejos agricolas, industriales, extracción de materiales del río, ganaderia.
SP2(Hormiguero)	Planta de produccion de papel y cultivos principalmente de caña de azucar.
SP3(Juanchito)	Los productos agrícolas son: la Caña, seguido por la producción de hortalizas, el Tomate, Habichuela, Lechuga, Cilantro, Pimentón, Maíz, también encontramos una amplia producción de soya y sorgo. Laboran ingenios azucareros, trapiches, ganaderia, cultivos de maíz, soya, algodón, frijol, cacao y platano. Actividad económica ciudad de Cali.
SP4 (Puerto Isaac)	Actividad industrial y agricola , cervecera, actividad industrial de yumbo.
SP5 (Paso la Torre)	Influencia de la actividad industrial de yumbo, y descarga de las aguas del río Cali.
SP6 (Mediacanoa)	Las principales actividades económicas son la agricultura, la ganadería y la minería. Sobresalen los cultivos de soya, café, papa, maíz, algodón, caña de azúcar, plátano, arroz, fríjol, banano, uvas, frutas y legumbres. De igual manera se explota carbón, oro, cal, cuarzo, hierro, arcilla y plata.
SP7 (Puente Guayabal)	Actividad agricola, la ganadería, la industria avícola y la minería.
SP8 (Anacaro)	Deforestación y explotación minera.

Tabla 17. Comparación de metales pesados en sedimentos de diferentes ríos del mundo

Ríos	Al (mg/kg)	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Se (mg/kg)	Sn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Referencias
Cauca, Colombia	30467.31	8.42	182.93	0.39	95.47	82.80	48204.41	0.06	809.73	64.48	11.91	0.46	0.15	106.85	Este estudio
Guadaira, España				3.0	38	25	25000		477	37	20			51	Gonzalez et al. (2000)
Lambro, Italia				2.10	-	90	-		-	161	98.5			305	Viganò et al. (2003)
Yamuna, India				9.5	-	22.2	-		-	-	60.0			59.2	Jain (2004)
Gomti, India				2.42	8.15	5.0	2660		148.13	15.7	40.33			41.67	Singh et al. (2005)
Lambro, Italia				3.70	-	187	-		-	82	63.8			645	Farkas et al. (2009)
Piacenza, Italia				1.25	-	54.6				90.8	55.5			202	Farkas et al. (2009)
Gao-ping, Taiwan	-	11.3	-	0.21	171	46.9	-	1.01	-	38.6	28.2	-	-	203	Doong, R.-aet al. (2008)
Kim Nguu, Vietnam	44603.66	29	481	1.7	145	97.6	36904.33	-	557.67	70.67	80.3	-	-	467.33	Marcussen, H et al. (2008)
To Lich, Vietnam	53844.67	50.33	797.67	163.7	221	116.73	64927.33	-	895.67	91	131.83	-	-	860	Marcussen, H et al. (2008)
Pilcomayo, Bolivia	16	-	-	<0.5	-	14	-	0.011	-	-	21	-	-	130	Hudson-Edwards, K.A et al. (2001)
Neuquén, Argentina	-	12	-	-	-	-	-	0.18	-	27	-	<0.3	-	102	Arribére, M.A et al. (2003)
Limay, Argentina	-	4.2	-	-	-	-	-	0.16	-	26	-	<0.3	-	99	Arribére, M.A et al. (2003)
Terengganu, Malaysia													9.75		Sultan, K et al. (2011)
Límite EPA	58000	9.80	200	0.99	43.40	31.60	20000	0.18	460.00	22.70	35.80	2.00	20.00	121.00	

Las concentraciones de mercurio encontradas en los sedimentos del río Cauca estuvieron por debajo de los límites establecidos por la USEPA y fueron inferiores a las encontradas en los ríos Gao-ping, Taiwan (Doong, R.-a et al., 2008); Neuquén, Argentina (Arribére, M.A et al., 2003) y Limay, Argentina (Arribére, M.A et al., 2003) y superiores a las encontradas en el río Pilcomayo, Bolivia (Hudson-Edwards, K.A et al., 2001). Las concentraciones de Mn y Ni estuvieron por encima de los límites establecidos por la EPA, mientras que el Zn estuvo por debajo del límite permitido. Las concentraciones de Mn, Ni y Zn fueron superiores a las encontradas en ríos como el Gomti, India (Singh et al., 2005) e inferíores a las encontradas en el río To Lich, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008). Las concentraciones de Pb, Se y Sn encontradas en sedimentos del río Cauca estuvieron por debajo de los límites establecidos por la USEPA. Concentraciones de Pb fueron inferiores a las encontradas en ríos como Lambro, Italia (Viganò et al., 2003); Yamuna, India (Jain., 2004) y To Lich, Vietnam (Marcussen, H et al., 2008). Concentraciones de Se fueron superiores a las encontradas en los ríos Neuquén, Argentina (Arribére, M.A et al., 2003) y Limay, Argentina (Arribére, M.A et al., 2003). Concentraciones de Sn fueron inferiores a las encontradas en el río Terrengganu, Malaysia (Sultan, K et al., 2011). Otros aportes relevantes (Marrugo, 2010) mencionan que la presencia de metales pesados en el río Sinú son originados por el lavado del suelo, y los procesos de erosion que ocurren en las riberas de los ríos. Esto generó un incremento de metales pesados altamente tóxicos, como el Plomo, el cual junto con otros metales fueron encontrados en altas concentraciones en la Cienaga grande del Bajo Sinú. Todas las muestras de sedimento recolectadas estaban compuestas principalmente de arena proveniente de ríos como río Sinú, que registra las tasas hasta $4{,}2x10^{6}$ toneladas por año. La concentración promedio de sedimentos en suspensión en el río Sinú (349.0 mg/L) es mayor que la de ríos como el Amazonas (156.2 mg/L) o la cuenca del Orinoco (195.7 mg/L). En la región de la Mojana una de las zonas más ricas en biodiversidad, se ha visto afectada por las inundaciones de los ríos que la circundan, el Magdalena, el Cauca y el San Jorge, los cuales sufren el impacto de la minería de oro y los procesos de contaminación gradual con metales pesados, como el mercurio sometida a procesos de contaminación relacionada con las actividades mineras de oro (Marrugo, 2013).

Por otra parte las concentraciones de cadmio (Cd), níquel (Ni) y plomo (Pb), encontradas en el agua del río Cauca, no exceden los límites permitidos por el decreto 3930 de 2010. El nivel de mercurio (Hg) 4.97 µg/L en el agua del río Cauca, excede, el límite permitido por el decreto 3930 de 2010, lo cual representa un riesgo latente para la salud de los pobladores de la zona, ya que dicha agua no se encuentra apta para consumo humano (Mancera 2006).

En trabajos realizados en la Universidad del Valle, se evaluó la contaminación por los metales Hg, Pb, Cr y Cd (Correa, 2009), donde se analizó y cuantifico la contaminación a causa de estos elementos en el agua del Río Cauca, en el tramo que abarca al municipio de Cali. Este trabajo mostró que los metales se encontraban en el orden de ppb en la mayoría puntos de estudio. Estos resultados fueron presentados durante la Conferencia de Pittsburgh en Química Analítica y Espectroscopia Aplicada (Larmat, F.2010).

5.4.2 Evaluación de metales pesados en sedimentos del río Cauca por FES

Los contenidos y factores de enriquecimiento de metales pesados en sedimentos de las 8 estaciones de monitoreo del río Cauca se presentan en la tabla 18.

Tabla 18. Contenidos promedio (mg/kg) y factores de enriquecimiento de metales pesados en sedimentos de las diferentes estaciones de monitoreo

Estación	As		Ba		Cd		Cr		Cu		Hg	
	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}
SP1	6.72	0.17	159.03	0.58	0.22	0.47	70.06	0.43	55.62	0.39	0.03	0.43
SP2	9.19	0.01	179.54	0.58	0.38	0.20	71.03	0.49	79.77	0.23	0.03	0.49
SP3	9.99	0.23	224.70	0.63	0.50	0.26	168.60	0.14	139.51	0.05	0.09	0.11
SP4	10.73	0.10	215.04	0.53	0.35	0.30	81.22	0.45	85.41	0.23	0.09	0.47
SP5	8.61	0.16	190.07	0.60	0.38	0.29	108.49	0.31	85.22	0.27	0.05	0.30
SP6	6.11	0.01	124.53	0.56	0.62	0.98	58.50	0.36	51.92	0.24	0.05	0.28
SP7	10.07	0.01	214.29	0.55	0.38	0.28	116.00	0.25	96.12	0.17	0.07	0.06
SP8	5.92	0.20	156.27	0.54	0.26	0.33	89.83	0.20	68.88	0.18	0.03	0.38
Máximo	10.73	0.23	224.70	0.63	0.62	0.98	168.60	0.49	139.51	0.39	0.09	0.47
Mínimo	5.92	0.01	124.53	0.53	0.22	0.20	58.50	0.20	51.92	0.05	0.03	0.06
Promedio	8.42	0.11	182.93	0.57	0.39	0.39	95.47	0.33	82.81	0.22	0.06	0.31
L. EPA	9.80		200.00		0.99		43.40		31.60		0.18	

Estación	Mn		Ni		Pb		Se		Sn		Zn	
	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}	C	K_{FES}
SP1	587.48	0.71	42.46	0.31	11.60	0.60	0.33	3.20	0.10	0.85	88.99	0.57
SP2	806.31	0.65	44.84	0.36	10.70	0.67	0.40	3.47	0.08	0.44	100.91	0.57
SP3	1121.10	0.66	120.48	0.21	16.53	0.64	0.59	3.65	0.14	0.62	143.43	0.57
SP4	859.13	0.65	51.02	0.32	15.16	0.56	0.46	3.89	0.16	1.52	122.74	0.51
SP5	810.26	0.69	77.41	0.02	11.15	0.70	0.47	3.70	0.16	1.45	112.60	0.57
SP6	484.03	0.68	36.04	0.22	8.69	0.60	0.52	7.86	0.37	8.45	74.62	0.52
SP7	1154.83	0.55	78.25	0.001	12.76	0.65	0.64	5.44	0.11	0.61	121.54	0.54
SP8	654.67	0.65	65.35	0.15	8.67	0.67	0.23	2.24	0.10	1.08	89.98	0.53
Máximo	1154.83	0.71	120.48	0.36	16.53	0.70	0.64	7.86	0.37	8.45	143.43	0.57
Mínimo	484.03	0.55	36.04	0.001	8.67	0.56	0.23	2.24	0.08	0.44	74.62	0.51
Promedio	809.73	0.65	64.48	0.20	11.91	0.63	0.46	4.18	0.15	1.88	106.85	0.55
L. EPA	460.00		22.70		35.80		2.00		20.00		121.00	

De acuerdo a los resultados de la tabla 18, el orden de los factores de enriquecimiento de metales pesados en sedimentos del río Cauca fueron: Se>Sn>Cd>Mn=Pb>Ba>Zn>Hg=Cr>Cu>Ni>As. El grado de enriquecimiento de Se fue el mayor, con un $\mathbf{K_{FES}}$promedio de 4.18 y el máximo de 7.86. El grado de enriquecimiento del Sn fue más bajo que el del Se, con un $\mathbf{K_{FES}}$promedio de 1.88. El grado de enriquecimiento del Hg fue aún más bajo, con un $\mathbf{K_{FES}}$promedio de 0.31. Los factores de enriquecimiento para el Fe, estuvieron entre 0.50 y 0.60, con un $\mathbf{K_{FES}}$promedio de 0.54. Las estaciones SP4 y SP5 corresponden a Puerto Isaacs y Paso de la Torre respectivamente. Estas estaciones se encuentran ubicadas en la zona industrial de Yumbo, donde se llevan a cabo diferentes actividades industriales. Se pudo observar incrementos de los $\mathbf{K_{FES}}$ de metales pesados como As, Cu, Cr, Ni, Hg, Cd, Pb, Se, Sn y Zn, principalmente en la estación de Paso de la Torre, estación donde el río Cauca ha recibido descargas de la ciudad de Cali y de la zona industrial de Yumbo.

5.4.3 Índice de contaminación individual de metales pesados presentes en sedimentos del río Cauca

De acuerdo a los resultados de la tabla 14, las concentraciones (mg/kg) de Al, Hg, Cd, Ba, As, Pb, Se, Sn y Zn fueron bajas, con concentraciones máximas y promedios de (42816.98, 30467.31), (0.093, 0.055), (0.62, 0.39), (224.70, 182.93), (10.73, 8.42), (16.53, 11.91), (0.64, 0.46), (0.37, 0.15) y (143.43, 106.85) respectivamente; cuyos promedios no excedieron los límites establecidos por la USEPA de 58000, 0.18, 0.99, 200, 9.80, 35.80, 2.00, 20 y 121 mg/kg respectivamente. El contenido de Fe, Cr, Cu, Mn y Ni excedió los límites establecidos por la USEPA para sedimentos.

Tabla 19. Índice de Potencial de riesgo ecológico (Cif) para metales pesados individuales en sedimentos de diferentes estaciones del río Cauca

Estación	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg
SP1	0.46	0.69	0.80	0.22	1.61	1.76	0.17
SP2	0.52	0.94	0.90	0.38	1.64	2.52	0.17
SP3	0.74	1.02	1.12	0.50	3.88	4.41	0.52
SP4	0.56	1.10	1.08	0.36	1.87	2.70	0.52
SP5	0.58	0.88	0.95	0.38	2.50	2.70	0.26
SP6	0.34	0.62	0.62	0.63	1.35	1.64	0.28
SP7	0.58	1.03	1.07	0.38	2.67	3.04	0.39
SP8	0.42	0.60	0.78	0.26	2.07	2.18	0.17
Promedio	0.53	0.86	0.91	0.39	2.20	2.62	0.31
% Sobre el límite	0	37.5	37.5	0	100	100	0

Estación	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	Zn
SP1	2.18	1.28	1.87	0.32	0.17	0.00	0.74
SP2	2.39	1.75	1.98	0.30	0.20	0.00	0.83
SP3	3.14	2.44	5.31	0.46	0.29	0.01	1.19
SP4	2.59	1.87	2.25	0.42	0.23	0.01	1.01
SP5	2.49	1.76	3.41	0.31	0.24	0.01	0.93
SP6	1.77	1.05	1.59	0.24	0.26	0.02	0.62
SP7	2.77	2.51	3.45	0.36	0.32	0.01	1.00
SP8	1.96	1.42	2.88	0.24	0.12	0.01	0.74
Promedio	2.41	1.76	2.84	0.33	0.23	0.01	0.88
% Sobre el límite	100	100	100	0	0	0	25.0

De acuerdo a los resultados observados, concentraciones de Hg, Pb, Se, Sn y Zn pueden estar relacionados con actividades industriales. Los índices de Cr, Cu, Fe, Mn y Ni excedieron en todas las estaciones de monitoreo (100%), As (37.5), Ba (37.5) y Zn (25.0) % esto indica contaminación relacionada con actividades humanas como la minería y a su presencia natural.

5.4.4 Índices de potencial de riesgo ecológico e índices de potencial de toxicidad de metales pesados

Teniendo en cuenta los coeficientes de toxicidad (T_f^i) para Hg, Cd, As, Cu, Pb, Ni, Cr y Zn se determinaron los índices de potencial de riesgo ecológico para cada metal y los índices de potencial de toxicidad para varios metales. Los índices de potencial de riesgo ecológico y los índices de potencial de toxicidad de metales pesados presentes en sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle se presentan en la tabla 20.

Tabla 20. Índices de potencial de riesgo ecológico (Eif) e índices de potencial de toxicidad (RI) de metales pesados

Estación	Índices de potencial de riesgo ecológico (E^i_f)								*RI*
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
SP1	6.85	6.67	3.23	8.80	6.67	9.35	1.62	0.74	43.92
SP2	9.38	11.52	3.27	12.62	6.67	9.88	1.49	0.83	55.66
SP3	10.19	15.05	7.77	22.07	20.74	26.54	2.31	1.19	105.86
SP4	10.95	10.71	3.74	13.51	20.74	11.24	2.12	1.01	74.03
SP5	8.78	11.52	5.00	13.48	10.37	17.05	1.56	0.93	68.69
SP6	6.23	18.79	2.70	8.21	11.11	7.94	1.21	0.62	56.81
SP7	10.28	11.52	5.35	15.21	15.56	17.24	1.78	1.00	77.93
SP8	6.04	7.78	4.14	10.90	6.67	14.40	1.21	0.74	51.87
Promedio	8.59	11.69	4.40	13.10	12.31	14.20	1.66	0.88	66.85

En la tabla 20 los índices de potencial de riesgo ecológico para As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn estuvieron por debajo de 40, indicando un bajo potencial de riesgo de los 8 metales en las 8 estaciones de monitoreo. Los elementos que presentaron mayor riesgo fueron el Cu, Hg y Ni, con valores de índice de potencial de riesgo ecológico (E^i_f) de 22.07, 20.74 y 26.54 respectivamente en la estación de Juanchito. Sin embargo, este valor lo clasifica con un peligro ecológico bajo. Le siguen en orden de bajo peligro ecológico los metales Cd, As y Cr. El máximo RI fue de 105.86 de la estación de Juanchito, estación que recibe descargas de aguas residuales de diferentes actividades de la ciudad de Cali. El RI más bajo (43.92) se presentó en SP1, estación La balsa, ubicada al sur del departamento del Valle. El RI promedio de las 8 estaciones fue de 66.85. De acuerdo a la clasificación de la tabla 13, las 8 estaciones presentaron un bajo potencial de riesgo ecológico con RI < 150.

5.5 Conclusiones y Recomendaciones

Metales pesados fueron analizados en sedimentos del río Cauca en 8 estaciones en su paso por el Departamento del Valle. Los niveles de metales pesados encontrados en sedimentos fueron moderados al ser comparados con otros ríos del mundo. Concentraciones de Cr, Cu, Fe y Mn en todas las estaciones monitoreadas estuvieron por encima de los límites establecidos por la USEPA. Los resultados obtenidos indican una procedencia difusa de los contaminantes, sin embargo, se puede decir que las concentraciones encontradas de Hg, Pb, Se, Sn y Zn en sedimentos pueden estar relacionados con actividades industriales, mientras que el Cr, Cu, Fe, Mn y Ni pueden estar relacionados con actividades de minería y características petrogénicas. Las concentraciones de Hg y Pb encontradas en Puerto Isaacs

pueden estar relacionadas con actividades de la zona industrial de Yumbo. Los factores de enriquecimiento de metales pesados en sedimentos del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle en general fueron bajos, presentando el siguiente orden: Se>Sn>Cd>Mn=Pb>Ba>Zn>Hg=Cr>Cu>Ni>As. Siendo el más alto para Se y el más bajo para As. Los índices de potencial de riesgo ecológico $\boldsymbol{E^i_f}$ estuvieron en el orden: Cu>Hg>Ni>Cd>As>Cr>Pb>Zn. De acuerdo a los resultados los principales contaminantes son Hg, Cd y Ni con contenidos promedio de 0.05, 0.39 y 64.48 mg/kg respectivamente, pero con un bajo potencial de riesgo ecológico para los tres metales (promedio E^i_f: 12.31; 11.69 y 14.20), contribuyendo en gran medida al RI global. El nivel de riesgo ecológico de metales pesados en sedimentos en todas las estaciones de monitoreo fue bajo. Como complemento de estudios de metales en el río Cauca es necesario hacer estudios de biodisponibilidad, e igualmente estudiar el contenido de metales en los sedimentos obtenidos por filtración de las aguas.

Agradecimientos

Se agradece a AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo) por el soporte financiero a través de los contratos D/026977/09 y D/031370/10, a Colciencias (Colombia), Convocatoria 544-2008 Doctorados Nacionales, al laboratorio de Toxicología y Salud medioambiental de Reus, España por el análisis de metales pesados presentes en sedimentos, a los integrantes del grupo GICAMP Universidad del Valle, y a los Integrantes del grupo Producción más limpia Universidad Javeriana-Cali.

Referencias

Alberts, J and Dickson, T. 1885. Organic carbon and cation associations in humic material from pond water and sediment. Org Geochem. 8, 55-64.

Arribére, M.A et al. 2003. Heavy metals in the vicinity of a chlor-alkali factory in the upper Negro River ecosystem, Northern Patagonia, Argentina. The Science of the Total Environment. 301, 187–203.

Ayyamperumal, T., Jonathan, M.P., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J.S., Ram-Mohan, V. 2006. Assessment of acid leachable trace metals in sediment cores from River Uppanar, Cuddalore, Southeast coast of India. Environ. Pollut. 143, 34–45.

ATG – Nativa. 2003. Evaluación integral, legislación, organización, fortalecimiento empresarial y manejo ambiental de las explotaciones mineras de arcilla bauxítica en el municipio de Jamundí, departamento del valle del Cauca. Consorcio ATG-Nativa Ltda, Cali-Colombia.

Baena L. M. (2001). Informe de Monitoreo Río Guabas. CVC Subdirección de Gestión Ambiental, Grupo de calidad Ambiental, Cali-Colombia.

Bautista, Z. 2002 Introduccion al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Yucatan, UNAM. 99 pags.

Barceló I.D., Bussy A.L., Solís H., Allende I. y González C. 2000. Caracterización y comportamiento como secuestrante de metales del sedimento superficial de la presa José Antonio Alzate, México. Memorias del XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária (ABES), de la AIDIS sección Brasil. CD Rom.

Baruah, N.K et al. 1996. Metal speciation in Jhanji River sediments. The Science of the Total Environment. 193, l-12.

Benchmark Al base de datos RAIS http://rais.ornl.gov/homepage/benchmark.shtml (consultada 26/01/2013).

Benchmarks metales pesados USEPA en: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (consultada 25/01/2013).

Benchmarks para Ba y Sn ecological screening values (ESV) sugeridos por el U.S. Department of Energy - Savannah River Site (SRS) obtenidos en el reporte ERD-AG-003 de 04/06/1999, disponible en: http://www.srs.gov/general/programs/soil/ffa/rdh/p71.PDF (consultada 26/01/2013).

Bjerregaard, P and Andersen, O. 2007. Ecotoxicology ofMetals -Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition), 251-280.

Borba, C.E., Guirardello, R., Silva, E.A., Veit, M.T., Tavares, C.R.G. 2006. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. Biochem. Eng. J. 30, 184-191.

Bouyoucos, G.J. 1927. A rapid method for mechanical analysis of soils. Science. 65, 549–551.

Corporación Autónoma Regional del Cauca (CRC). 2006. Evaluación minero Ambiental del distrito minero de Suarez. http://www.crc.gov.co/files/ConocimientoAmbiental/mineria/MINERIA%20SUAREZ/MINERALIZACION%20Suarez.pdf. (consultada: 04/02/2013).

Corporación Autónoma regional del Valle del Cauca (CVC), 2005. Reportes del proyecto de Modelación del río Cauca. Convenio CVC-Univalle.

Cserháti, T et al., 2002. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. Environment International. 28, 337 – 348.

Doong, R.-a et al. 2008. Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. Marine Pollution Bulletin. 57, 846–857.

Fu, F; Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management. 92, 407-418.

Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L., 2009. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. Chemosphere. 68, 761-768.

Fernández, J.C et al. 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. The Science of the Total Environment. 198, 181-200.

Ferré-Huguet, N. Nivells de metalls pesants a La conca catalana del riu ebre. Avaluació del risc per a la població i l'ecosistema. Tesis doctoral, Universitat Rovira i Virgili (España), 2007. Disponible en: http://www.tdx.cesca.es/ (consultada en 22/11/2012).

Fundación General de Apoyo a la Universidad del Valle (FGAUV). 2007. Agenda para la productividad y competitividad del distrito minero del Valle. República de Colombia, Ministerio de Minas y Energía, Diciembre 2007.

Gestión Análisis Impacto Ambiental (GAIA). 2004. Séptimo informe de avance plan de manejo ambiental de minas Lilí -Cementos del Valle. Gestión Análisis Impacto Ambiental, Cali-Colombia.

Gischler, C. 2005. Pathways of heavy metals and implications for stakeholders, Sonso Lagoon, Colombia. Master Thesis. Royal Institute of Technology of Sweden.

Gonzalez, A.E., Rodriguez, M.T., Sanchez, J.C.J., Espinosa, A.J.F., De La Rosa, F.J.B., 2000. Assessment of metals in sediments in a tributary of Guadalquivir river (Spain). Heavy metal partitioning and relation between the water and sediment system. Water Air Soil Pollut. 121 (1–4), 11–29.

Guo, W et al. 2010. Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. Procedia Environmental Sciences. 2, 729–736.

Hakanson L. 1980. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control, a Sediment-Ecological Approach. Water Res, 14: 975-1001.

Hudson-Edwards, K.A et al. 2001. Sources distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia. Journal of Geochemical Exploration. 72, 229-250.

Huang, K.-M. Lin. S. 2003. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan. Chemosphere. 53, 1113–1121.

Ingeominas, 2010. Marzo, ministerio de minas y energia.

Jain, C.K., 2004. Metal Fractionation Study on Bed Sediments of River Yamuna, India.Water Research. 38, 569–578.

Kelderman, P. and Osman, A.A. 2007. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). Water Research. 41, 4251-4261.

Khezami, L., Capart, R. 2005. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. J. Hazard. Mater. 123, 223-231.

Larmat, F. Congreso de la sociedad iberoamericana de electroquímica.Magister en Quimica, 2010.

M Sillampää, J. Rämö. 2001. Adsorption of metal-ethylenediaminetetraacetic acid chelates onto lake sediment. Chemosphere. 45, 881-885.

Mancera Rodríguez N; León R J. 2006. Estado del conocimiento de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. Departamento de producción animal. Facultad de ciencias agropecuarias. Universidad nacional de Colombia, sede Medellín. Fundación GeoSur. Bogotá, Colombia. Acta biológica Colombiana, Vol. 11 No. 1.

Marrugo,J, Calao,C. 2013. Efectos genotoxicos asociados a metales pesados en una población humana de la región de la Mojana, Colombia.

Marrugo Negrete J. L; Lans Ceballos E. 2006. Impacto ambiental por contaminación con níquel, mercurio y cadmio en aguas, peces y sedimentos en la cuenca del rio San Jorge, en el departamento de Córdoba. Centro de investigaciones (CIUC). Universidad de Córdoba. Montería.

Marcussen, H et al. 2008. Content, distribution and fate of 33 elements in sediments of rivers receiving wastewater in Hanoi, Vietnam. Environmental Pollution. 155, 41-51.

Ministerio de Minas y Energía. Consejo Comunal de Gobierno. Subsector Minas, República de Colombia. Popayán (Cauca), 27 de Marzo de 2010.

Moalla, S.M., Awadallah, R.M., Rashed, M.N., Soltan M.E. 1998. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of lake Nasser. Hydrobiologia. 364, 31-40.

Mohan, D., Chander, S. 2006. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite-a low cost sorbent. J. Hazard. Mater. 137, 1545-1553.

Nadal, M., Schuhmacher M. and Domingo J.L. 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. Science of The Total Environment. 321, 59-69.

Namasivayam, C., Kadirvelu, K. 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from unwanted agricultural solid by-product: coirpith. Carbon 37, 79-84.

Naseem, R., Tahir, S.S. 2001. Removal of Pb (II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent. Water Res. 35, 3982-3986.

Obasco. 2003. Estudio para el control de contaminación por cianuros y mercurio en las cuencas de los ríos Guabas y Guadalajara municipios de Ginebra, Guacarí y Buga. Tomo 4 Identificación y Cuantificación de Impactos Ambientales. Unión Temporal Obasco y Cia ltda,Colombia.

Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E. 2007. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. Int. J. Food Agric. Environ. 5, 119-121.

Paez G. I. 2000a. Evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas en la zona industrial Acopi Arroyohondo Municipio de Yumbo Departamento del Valle - Colombia. CVC Subdirección de Gestión Ambiental Grupo Aguas Subterráneas, Cali-Colombia.

Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J. 2006. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. J. Colloid Interface Sci. 301, 479-487.

Rosas, H. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña (España), 2010. Disponible en http://www.tdx.cesca.es/ (consultada en 10/02/2013).

Salomons, W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. Journal of Geochemical Exploration. 52, 5-23.

Singh et al. 1999. Thiol and exopolysaccharide production in a cyanobacterium polivinychloride and soil organic matter. Environmental Science and Technology. 31, 792-799.

Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments e a tributary of the Ganges, India. J. Hydrology. 312, 14-27.

Unidad de Planeación minero energética (UPME). 2009. El níquel en Colombia. República de Colombia, Ministerio de Minas y Energía, Noviembre 2009.

Viganò, L et al. Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). Water Research. 37, 501–518.

Vreca, P; Dolenec, T. 2005. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. Environment International. 31, 53–61.

Woitke, P et al. 2003. Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. Chemosphere. 51, 633–642.

Xing B. and Pignatello J.J. 1997. Dual-mode sorption of low polarity compounds in glassy under heavy metal stress. Process Biochemistry. 35, 63–68.

6.0 Capítulo 4: Uso de ensayos de toxicidad con *Vibrio fischeri* para estimar el impacto ambiental por presencia de sustancias químicas en el río Cauca (Colombia)

Resumen:

Las diferentes actividades agrícolas, humanas e industriales que se llevan a cabo en el Departamento del Valle vienen afectando el río Cauca. Los niveles de contaminación del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle fueron determinados usando ensayos de toxicidad utilizando la técnica de bioensayo de Microtox. Los extractos orgánicos y acuosos obtenidos a partir de los sedimentos de río tambien fueron evaluados. Los resultados de toxicidad, concentración de metales y contaminantes orgánicos presentes en los sedimentos fueron correlacionados para observar la relación de su presencia y el efecto tóxico. Los análisis de toxicidad y niveles de metales pesados y contaminantes orgánicos fueron realizados en muestras de sedimentos superficiales tomadas en ocho estaciones de monitoreo a lo largo del Departamento durante los años 2010 y 2011. Los resultados de toxicidad mostraron correlación con los niveles de contaminantes orgánicos y metales pesados en algunas estaciones de monitoreo. Sin embargo, algunos sitios presentaron bajos niveles de toxicidad comparado con los niveles de otros contaminantes organicos, debido tal vez a otros factores ambientales que pueden afectar los resultados. Los resultados obtenidos mostraron la capacidad de este tipo de bioensayos para realizar ensayos rápidos de ecotoxicidad.

Palabras clave: *Vibrio fischeri*, contaminación, evaluación de riesgo

6.1 Introducción

El cauce del Río Cauca recibe múltiples descargas de tipo industrial (Corredor industrial), municipal (Cabeceras municipales y Zona Metropolitana de Cali) y rural (granjas, explotación agrícola), consideradas como fuentes de una gran variedad de contaminantes (minerales, orgánicos, biológicos). Este deterioro afecta tanto las perspectivas de desarrollo socioeconómico, como la calidad de vida de los Vallecaucanos, y el equilibrio de los ecosistemas acuáticos y terrestres a lo largo del cauce del Valle del Cauca. La importancia que tienen los estudios de metales pesados y contaminantes orgánicos en aguas y sedimentos radica en que algunos de estos presentan elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación en organismos vivos. Hoy en día, el control de la calidad de los sedimentos está siendo considerado en la calidad de las aguas de los ríos (Borja., et al

2004). La protección de los sedimentos presentes en los ríos es necesaria por ser sumidero y fuente de contaminantes hacia la columna de agua (Chau, 2006). Los sedimentos integran concentraciones de contaminantes sobre el tiempo, mientras que en el agua son más variables y dinámicos (Ayyamperumal et al., 2006), la toxicidad de los sedimentos puede afectar los organismos bénticos y otros organismos que hacen parte de la cadena alimenticia (Moreno-Garrido et al., 2007). Finalmente, los sedimentos son también parte integral del ambiente acuático, proporcionando hábitat y áreas de alimentación y cria de diferentes tipos de organismos (Ocampo-Duque et al., 2008). Aunque el análisis químico proporciona datos sobre la concentración ambiental de contaminantes, este da poca información sobre biodisponibilidad y/o toxicidad en el sitio. Por lo tanto, análisis biológicos combinado con análisis químicos son esenciales para deducir los probables efectos biológicos, adversos (Chapman, 2007). Los sedimentos pueden actuar como posibles fuentes de contaminación porque los contaminantes no se quedan permanentemente en ellos y pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales o de algunos parámetros fisicoquímicos con gran influencia sobre la toxicidad y la incorporación de contaminantes por la biota acuática. El pH, la dureza del agua, la concentración de iones hidroxilo, el potencial redox (Kelderman y Osman, 2007) son algunos de los factores que afectan el comportamiento de los contaminantes. Por tanto el análisis de contaminantes en sedimentos permite complementar el análisis de su presencia en las aguas y también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático (Moalla, et al., 1998). Dentro de los estudios de contaminación por contaminantes orgánicos y metales pesados en ecosistemas acuáticos, los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de determinada zona. En sedimentos se pueden desarrollar dos tipos de determinaciones: la concentración total del contaminante, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y, la especiación en el caso de los metales, que permite estudiar las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal. Esta última proporciona información respecto a la biodisponibilidad en unas determinadas condiciones medioambientales. La necesidad de selección rentable y rápida de las metodologías para evaluar la toxicidad química han conducido al desarrollo de pruebas basadas en

microorganismos siendo los sedimentos comunidades microbianas principalmente de bacterias que juegan un papel importante en la descomposición de la materia orgánica y destino del contaminante acuático (Ocampo-Duque et al., 2008). El *Vibrio fischeri*, la prueba de inhibición de luminescencia parece ser una de las pruebas de toxicidad de selección más prometedoras (Evgenidou, E. 2005).

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Área de estudio y muestreo

El área de estudio corresponde a la mencionada en el capitulo 1.

6.2.2 Análisis químicos

Los análisis realizados se mencionan en capítulos 1, 2 y 3. Análisis de plaguicidas se mencionan en el captiulo 1, análisis de hidrocarburos aromáticos policiclicos se mencionan en el capitulo 2 y los análisis de metales se mencionan en el capitulo 3. Las propiedades fisicoquímicas de los sedimentos se presentan en la tabla 1.

6.2.3 Análisis ecotoxicológico

6.2.3.1 Preparación de la muestra

Para evaluar la toxicidad de sedimentos, se analizaron extractos de muestras de sedimento en solventes acuosos y orgánicos con el fin de distinguir entre la toxicidad que proviene de agentes contaminantes polares y no polares (Hyötyläinen, T., Oikari, A. 1999). El lixiviado acuoso fue obtenido mezclando 10 g de sedimento húmedo con 20 mL de solución al 2% de NaCl con agitación durante 12 h, y finalmente se filtró sobre membranas de celulosa con diámetro de poro de 0.47 micrómetros. Una relación sedimento: agua 1:2 fue usada por ser una proporción conveniente en experimentos de toxicidad bacterial de extractables. La extracción orgánica fue analizada según el método de la EPA 3546 (USEPA, 2000), añadiendo 5.0 g de sulfato de sodio anhidro y 30 mL de acetona: hexano (1:1) a 2.0 g de sedimento seco. La mezcla fue tratada durante 20 minutos

en un digestor de microondas (Mars X) con temperatura controlada (115 °C). Los extractos fueron filtrados y evaporados, y el residuo resultante disuelto en 4 mL de dimetil sulfoxido (DMSO).

6.2.3.2 Pruebas de toxicidad

Bioensayos de Microtox se llevaron a cabo sobre extractos acuosos y orgánicos de las muestras de sedimentos usando un analizador Modelo 500 (SDI, 2008). Este bioensayo expone la bacteria luminiscente (*Vibrio fischeri*) a muestras en medios acuosos y mide el aumento o disminución en la producción de luz por los organismos. El test básico del noventa por ciento (90%) para extractos acuosos, adecuado para muestras con toxicidad baja, se realizó con los sedimentos partiendo de una dilución del 90% del extracto, y realizando 1:2 diluciones sucesivas (es decir, el 90%, el 45%, el 22.5% y el 12.5%). Extractos orgánicos, tratados con DMSO, fueron diluidos en Microtox® hasta dar una solución de una concentración final del 1%. El test básico fue realizado cuatro veces con 1:2 diluciones sucesivas. La determinación de la toxicidad fue hecha después de 15 minutos de iniciada la prueba. Un modelo logarítmico lineal fue usado para determinar la concentración eficaz del 50% (EC50) con un límite de confianza del 95% (Azur, 1999). Los porcentajes de diluciones de extracto acuosas/orgánicas fueron comparados con otros autores (Bombardier y Bermingham, 1999).

El método se basó en determinar la toxicidad aguda de la muestra sobre una población de 10^6 bacterias de la especie *Vibrio fischeri* (bacteria bioluminiscente) a través del cambio en la intensidad de luz emitida después de un período controlado de exposición de 15 minutos a 15 ± 1ºC. Se evaluaron muestras moderadamente tóxicas, muy tóxicas y de toxicidad no detectada, como control positivo sulfato de zinc heptahidratado y control negativo cloruro de sodio.

El proceso de validación se realizó con el fin de cumplir con los requisitos técnicos señalados en la Norma NTC/ISO: 17025 para la acreditación del Laboratorio de investigaciones Ambientales. Se estableció el rango de trabajo de 10-95% de inhibición. Los coeficientes de variación del método se encontraron por debajo del 20%. También se

establecieron los valores límites de control para el sulfato de zinc heptahidratado de 9.67 ppm y cloruro de sodio 2%.

La intensidad de la luz emitida por las bacterias expuestas a la muestra problema se compara con la emitida por bacterias que permanecen en las condiciones óptimas del sistema control. Ante la presencia de sustancias tóxicas, la luminiscencia de *V. fischeri* disminuye de forma proporcional a la carga tóxica en la muestra problema. Este decaimiento se produce como resultado del daño ocasionado a los procesos metabólicos asociados con la respiración bacteriana. Este ensayo es aplicable en estudios de toxicología acuática, control legal de descargas agrícolas, industriales y municipales, evaluación de procesos de tratamiento y estudios integrales de contaminación entre otros. La toxicidad aguda se expresa como la concentración efectiva media (CE_{50}) que es la concentración estimada de material que causa un efecto no letal detectado por la reducción del 50% de la intensidad luminosa generada por una población de 10^6 bacterias, las unidades pueden estar en porcentaje, mL/L, mg/L, eq. Mg/mL o cualquier otra unidad acorde con el tipo y manejo de muestra que se analice.

6.3 Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan los sitios de muestreo a lo largo del río Cauca en el departamento del Valle del Cauca-Colombia y sus características. La mayoría de las muestras presentaron una textura franco-arcillosa, el pH de las muestras varió entre valores ácidos, casi neutros y alcalinos. La tabla 23 muestra los resultados de los ensayos ecotoxicológicos. Se presentan los resultados de toxicidad para extractos orgánicos e inorgánicos. La clasificación de la toxicidad se hizo de acuerdo a los criteríos de Bombardier y Bermingham (Bombardier y Bermingham, 1999). De acuerdo a estos criteríos existen cuatro niveles de clasificación de toxicidad. Para extractos orgánicos se usaron niveles de dilución de EC50 (µL de DMSO por mL de solvente) y para extractos acuosos se emplearon porcentajes de dilución de valores de EC50. Los rangos seleccionados para ambos extractos fueron: No tóxico (≥100%, ≥1 µL/mL), marginalmente tóxico (10-99%, 0.1-0.9 µL/mL), moderadamente

tóxico (1-9%, 0.01-0.09 µL/mL) y altamente tóxico (<1%, <0.01 µL/mL). Se pudo determinar toxicidad en los extractos obtenidos de los sedimentos del río Cauca. Para extractos acuosos en el muestreo de Junio de 2010 se observó no toxicidad para las muestras tomadas en La Balsa (SP1), Puerto Isaacs (SP4), Paso de la Torre (SP5) y Anacaro (SP8), mientras que en Hormiguero (SP2), Juanchito (SP3) y Mediacanoa (SP6) el resultado fue marginalmente tóxico. En Guayabal (SP7), el resultado fue moderadamente tóxico. Para extractos orgánicos, en el muestreo realizado en Junio de 2010 se observó alta toxicidad en Hormiguero (SP2), Juanchito (SP3), Puerto Isaacs (SP4), Paso de la Torre (SP5), Mediacanoa (SP6) y Guayabal (SP7). Para el muestreo realizado en Octubre de 2010 se encontró para extractos acuosos no toxicidad en La Balsa (SP1), Hormiguero (SP2), Puerto Isaacs (SP4), Paso de la Torre (SP5), Mediacanoa (SP6) y Anacaro (SP8). (SP3) y (SP7) presentaron toxicidad marginal. Para extractos orgánicos se observó alta toxicidad en La Balsa (SP1), Paso de la Torre (SP5) y Guayabal (SP7). En Hormiguero (SP2), Puerto Isaacs (SP4) y Anacaro (SP8) se observó toxicidad moderada. En Juanchito (SP3) y Mediacanoa (SP6) se observó no toxicidad. Para el muestreo realizado en Mayo de 2011 se encontró para extractos acuosos no toxicidad en La Balsa (SP1), Hormiguero (SP2), Juanchito (SP3), Puerto Isaacs (SP4), Paso de la Torre (SP5), Guayabal (SP7) y Anacaro (SP8). En Mediacanoa (SP6) se observó toxicidad moderada. Para extractos orgánicos se observó no toxicidad en La Balsa (SP1), Hormiguero (SP2), Paso de la Torre (SP5), Guayabal (SP7) y Anacaro (SP8). Para extractos obtenidos de las muestras de Juanchito (SP3), Puerto Isaacs (SP4) y Mediacanoa (SP6) el resultado fue marginalmente tóxico. De acuerdo a los resultados de toxicidad se pudo determinar que la mayoría de contaminantes estuvieron presentes en la fase orgánica, indicando el posible lavado de contaminantes solubles en la fase acuosa y la baja solubilidad de los contaminantes orgánicos en agua. A eso se le suma la adsorción de los contaminantes orgánicos a la materia orgánica presente en los sedimentos. Estudios realizados por (Grant y Briggs, 2002), han mostrado mejores resultados del ensayo de microtox para extractos orgánicos que para los acuosos. En los resultados de la prueba de toxicidad para extractos orgánicos de muestras de sedimentos tomadas durante Junio de 2010 mostraron que los sitios con grados de toxicidad más altos fueron Hormiguero, Juanchito, Puerto Isaacs, Paso de la Torre y Puente Guayabal. Cerca a

Hormiguero se encuentra ubicada una planta de producción de papel y cultivos principalmente de caña de azúcar. En Juanchito se presenta gran influencia por población de la ciudad de Cali, cultivos y límite con el municipio de Candelaria. En Puerto Isaacs y Paso de la Torre presentan la influencia de la actividad industrial de la zona de Yumbo y la descarga de las aguas del río Cali al río Cauca después de atravesar la ciudad de Cali, la cual cuenta con más de dos millones de habitantes. El sitio de Puente Guayabal se encuentra ubicado al norte del Departamento del Valle donde ya el río ha recibido las descargas por actividades industriales y agrícolas y después de haber recorrido gran parte del Departamento. Para extractos acuosos, la mayor toxicidad se presentó en Hormiguero, Juanchito, Mediacanoa y Guayabal, sitios afectados por actividades como la minería, industria, agrícolas, entre otras. Las pruebas de toxicidad para las muestras tomadas en octubre de 2010, mostraron para extractos orgánicos alta toxicidad en La Balsa, Paso de la Torre y Puente Guayabal. Para extractos acuosos la mayor toxicidad fue observada en Juanchito y Puente Guayabal. La Balsa (SP1) está ubicada en el Departamento del Cauca en límites con el Departamento del Valle y a pesar de no recibir cargas de contaminantes de grandes ciudades como Cali, el río viene arrastrando en su cauce contaminantes que son descargados en la ciudad de Popayán, ciudad con un crecimiento demográfico importante en los últimos años y la cual no cuenta con planta de tratamiento de aguas residuales. Es importante tener en cuenta que algunos de los contaminantes analizados son de alta persitencia y pueden permanecer en el medio acuoso por un tiempo considerable. Las pruebas de toxicidad para muestras tomadas en Mayo de 2011 mostraron para extractos orgánicos toxicidad marginal en Juanchito, Puerto Isaacs y Mediacanoa. Para extractos acuosos se observó toxicidad moderada en Mediacanoa. Contaminantes orgánicos y metales fueron encontrados en aguas y sedimentos, algunas de las concentraciones encontradas fueron superiores a los límites permisibles establecidos por agencias ambientales como la USEPA. En general se pudo observar que las concentraciones encontradas de plaguicidas (organoclorados, organofosforados y otros plaguicidas) estuvieron más altas en La Balsa, Hormiguero, Juanchito, Paso de la Torre y Mediacanoa. Las concentraciones más altas de HAPs se presentaron en La Balsa, Hormiguero, Puerto Isaacs y Paso de la Torre. Se pudieron observar concentraciones importantes de compuestos

orgánicos totales (plaguicidas y HAPs) en todas las estaciones de monitoreo, presentando las concentraciones más altas La Balsa, Hormiguero, Juanchito, Puerto Isaacs, Paso de la Torre y Mediacanoa.

De acuerco con estudios realizados las aguas del Río Cauca utilizando el test de Ames, se presento una actividad mutagénica con las cepas de *Salmonella Typhimurium* TA98 y TA100 en los puntos de muestreo Hormiguero, CVC-Sur, PTAR de Puerto Mallarino y Juanchito. El canal de recolección CVC-Sur presentó la más alta respuesta en el ensayo mutagenecidad con las cepas TA98 y TA100 con y sin activador enzimático, lo cual indica que los extractos de las aguas del Río Cauca contienen sustancias (metales pesados y compuestos orgánicos) que causan mutaciones en el marco de lectura y cambio de pares de bases en el ADN de manera directa e indirecta (Taquez., 2011). El Departamento del Valle presenta más de 200,000 hectáreas cultivadas con caña de azúcar, las cuales abastecen 13 ingenios productores de caña de azúcar en la región. Esta actividad, como otro tipo de actividades agrícolas emplea gran cantidad de fertilizantes agrícolas, plaguicidas y agroquímicos que contaminan de una u otra forma los diferentes cuerpos de agua. Los HAPs presentes en el medio ambiente por combustión y uso de combustibles fósiles, son un tipo de contaminantes que afectan fácilmente cualquier matriz ambiental. Las concentraciones de metales más importantes se presentaron en Hormiguero, Juanchito, Puerto Isaacs, Paso de la Torre, Puente Guayabal y Anacaro. En el Departamento del Valle como en el Departamento del Cauca existe una importante actividad minera para extracción de oro, bauxita, carbón, entre otros. Igualmente en la zona industrial del Departamento del Valle se produce acero, aluminio, papel, pinturas, entre otras. La actividad de las curtiembres en el municipio del Cerrito en el Departamento del Valle utiliza una importante cantidad de cromo para su producción (CVC, 2005).

Tabla 21. Concentraciones de sustancias químicas en sedimentos superficiales del río Cauca en SP1, SP2, SP3 y SP4

	Límites permisibles (mg/kg)	SP1			SP2			SP3			SP4		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
α-BHC	0.006*	ND	ND	ND	ND	0.013	ND	0.0094	ND	ND	ND	ND	ND
b-BHC	0.005*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-BHC	0.00237*	ND	ND	ND	ND	0.011	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	0.068*	ND	0.025	<0.016	ND	0.029	ND	ND	0.015	<0.016	ND	0.023	<0.016
Aldrin	0.002*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.011	ND
Endosulfan-α	0.0029*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.027	ND	ND	ND	ND
DDE	0.00316*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.018	ND	0.0067	ND	ND
Dieldrin	0.0019*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0078	ND	ND
Endrin	0.0022*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDD	0.00488*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan-β	0.014*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDT	0.00416*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.041	ND	ND	ND	ND
Endrin cetona	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metoxicloro	0.0187*	ND	0.102	ND	ND	0.085	ND	ND	0,138	ND	ND	0,114	ND
∑OCs		0	0.127	0.0050	0	0.138	0	0.0094	0.239	0.0050	0.0145	0.148	0.0050
Diclorvos	NR	<0.081	ND	ND	0.102	ND	ND	0.433	ND	ND	<0.081	ND	ND
Sulfotep	NR	ND	ND	ND	0.390	ND	ND	ND	ND	ND	<0.330	ND	ND
Tionazin	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Profos	NR	<0.956	<1.180	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimetoato	NR	<2.397	ND	ND	ND	ND	ND	<2.397	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	0.00239*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4821	ND	ND	ND	ND	ND
Disulfoton	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil paration	NR	ND	<0.1984	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenclorfos	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	0.00519*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	0.000757*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Protiofos	NR	ND	ND	ND	<0,182	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Famfur	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
∑OPs		1.03	0.333	0	0.546	0	0	1.634	0	0	0.123	0	0
Carbaril	0.000418*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazina	NR	ND	<0.01683	ND	ND	<0,01683	ND	ND	ND	<0,01683	ND	ND	ND
Atrazina	0.00662*	< 0.0077	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metomil	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,036	ND	ND	0,078	ND
Propanil	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
∑OP		0.0023	0.005	0	0	0.005	0	0	0.036	0.0050	0	0.078	0
∑Plaguicidas		1.032	0.465	0.0050	0.546	0.143	0	1.644	0.275	0.01	0.138	0.226	0.0050
Acenaftileno	0.006*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	0.077*	ND	ND	ND	ND	ND	0.431	ND	0.156	0.222	0.153	0.197	0.337
Fenantreno	0.204*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	0.204[a]	ND	0.057	0.033	ND	0.045	0.025	ND	0.040	0.047	ND	0.05	0.046
Pireno	0.195*	ND	0.494	ND	ND	0.329	0.059	ND	0.354	ND	ND	0.373	0.26
Benzo(a)antraceno	0.108*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.341
Criseno	0.166*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(b)fluoranteno	0.027*	ND	0.790	ND	ND	0.990	ND	ND	0.150	ND	ND	ND	0.37
Benzo(k)fluoranteno	0.240*	ND	0.659	ND	0.138	0.656	ND	ND	0.154	ND	ND	ND	0.431
Benzo(a)pireno	0.150*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.315
In(1,2,3-cd)pireno	0.017*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.347
Benzo(g,h,i)perileno	0.170*	1.582	0.413	ND	1.467	0.608	ND	ND	ND	ND	ND	0.182	0.415
ΣPAHs		1.58	2.41	0.033	1.61	2.63	0.515	0	0.85	0.269	0.15	0.80	2.862
ΣCptos Orgánicos		2.612	2.878	0.038	2.154	2.771	0.515	1.643	1.129	0.279	0.290	1.028	2.867
As	9.8	7.04	5.06	8.05	8.12	6.64	12.81	12.25	6.8	10.91	8.66	7.84	15.7
Ba	200	171.97	148.13	157	185.75	152.87	200	161.25	144.86	368	178.78	154.33	312
Cd	0.99	0.22	0.15	0.29	0.5	0.27	0.37	0.24	0.28	0.97	0.31	0.27	0.48
Cr	43.4	82.68	72.05	55.44	73.6	69.86	69.64	131.31	54.21	320.27	75.8	64.82	103.05
Cu	31.6	61.8	46.73	58.32	83.48	77.5	78.33	85.07	119.84	213.61	83.32	69.16	103.74
Hg	0.18	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.1	0.03	0.15	0.13	0.06	0.09
Mn	460	460.26	613.19	689	951.33	631.61	836	788.2	566.09	2009	728.45	706.95	1142
Ni	22.7	47.44	43.85	36.09	47.25	42.36	44.9	63.83	32.59	265.03	47.41	40.61	65.04
Pb	35.8	10.81	15.02	8.98	10.78	9.82	11.5	13.96	14.72	20.92	18.43	10.7	16.34
Se	2	0.11	ND	0.55	0.31	0.24	0.64	0.04	0.12	1.6	ND	0.15	0.78
Sn	20	0.13	0.05	0.11	ND	0.06	0.11	0.13	0.11	0.17	0.23	0.1	0.15
Zn	121	84.58	77.02	105.36	104.17	82.38	116.18	117.85	87.89	224.56	126.69	91.61	149.92
ΣMetales		927.08	1021.28	1119.21	1465.33	1073.64	1370.5	1374.23	1027.54	3435.19	1268.21	1146.6	1909.29

Límites permitidos corresponden a la USEPA en: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (consultada 25/01/2013). Para Al se empleó el valor más bajo encontrado en la base de datos RAIS http://rais.ornl.gov/homepage/benchmark.shtml (consultada 26/01/2013). Para Ba y Sn se han usado los ecological screening values (ESV) sugeridos por el U.S. Department of Energy - Savannah River Site (SRS) obtenidos en el reporte ERD-AG-003 de 04/06/1999, disponible en: http://www.srs.gov/general/programs/soil/ffa/rdh/p71.PDF (consultada 26/01/2013). Para Sn se usó el valor más bajo sugerido para suelos. I (Junio, 2010), II (Octubre, 2010), III (Mayo, 2011). NR: No reportado, ND: No detectado.

Tabla 22. Contenido de sustancias químicas en sedimentos superficiales del río Cauca en SP5, SP6, SP7 y SP8

	Límites permisibles (mg/kg)	SP5			SP6			SP7			SP8		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
α-BHC	0.006*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β-BHC	0.005*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-BHC	0.00237*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	0.068*	ND	0.0098	ND	ND	0.017	<0.016	ND	0.021	<0.016	ND	0.022	<0.016
Aldrin	0.002*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan-α	0.0029*	ND	0.018	ND	ND	ND	ND	0.0101	ND	ND	ND	ND	<0.009
DDE	0.00316*	ND	0.013	ND	0.0067	0.017	ND	0.0071	ND	ND	0.0058	ND	ND
Dieldrin	0.0019*	ND	ND	ND	0.0059	ND	ND	0.0056	ND	ND	0.0053	ND	ND
Endrin	0.0022*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDD	0.00488*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan-β	0.014*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDT	0.00416*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin cetona	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methoxicloro	0.0187*	ND	0.211	ND	ND	0.113	ND	ND	0.213	ND	ND	0.124	ND
∑OCs		0	0.2518	0	0.0126	0.147	0.0050	0.0228	0.234	0.0050	0.0111	0.146	0.0080
Diclorvos	NR	0.129	ND	ND	0.089	ND	ND	0.120	ND	ND	<0.081	ND	ND
Sulfotep	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tionazin	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Profos	NR	ND	0.199	ND	ND	<1.180	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dimetoato	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	0,00239*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Disulfoton	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil paration	NR	ND	<0.1984	ND	ND	<0.1984	ND	ND	ND	ND	ND	<0.1984	ND
Fenclorvos	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	0,00519*	<0,081	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	0,000757*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Protiofos	NR	ND	ND	ND	ND	<0.0944	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Famfur	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
∑OPs		0.173	0.245	0	0.089	0.387	0	0.12	0	0	0.024	0.046	0
Carbaril	0.000418*	ND	< 0.0041	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Simazina	NR	ND	0.093	ND	ND	ND	ND	<0.017	ND	ND	ND	ND	ND
Atrazina	0.00662*	ND	ND	ND	< 0.007	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metomil	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diuron	NR	ND	0.115	ND	ND	0,113	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Propanil	NR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
∑OP		0	0.2092	0	0.0023	0.113	0	0.005	0	0	0	0	0
∑Plaguicidas		0.173	0.706	0	0.101	0.647	0.0050	0.149	0.234	0.0050	0.034	0.192	0.0080
Acenaftileno	0.006*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	0.077*	ND	0.348	0.062	ND	0.104	0.207	ND	0.085	0.144	0.173	0.143	0.226
Fenantreno	0.204*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	0.204[A]	ND	0.085	0.02	ND	0.045	0.061	ND	0.03	0.028	ND	0.049	0.051
Pireno	0.195*	ND	0.4	ND	ND	0.338	1.44	ND	0.253	ND	ND	0.281	0.432
Benzo(a)antraceno	0.108*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Criseno	0.166*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(b)fluoranteno	0.027*	ND	0.271	ND	ND	ND	0.808	ND	0.053	ND	ND	0.079	0.573
Benzo(k)fluoranteno	0.240*	ND	0.307	ND	ND	ND	1.089	ND	0.044	ND	ND	ND	0.464
Benzo(a)pireno	0.150*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
In(1,2,3-cd)pireno	0.017*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.159	ND	ND
Benzo(g,h,i)perileno	0.170*	1.228	0.455	ND	0.290	ND	0.134	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ΣPAHs		1.23	1.47	0.082	0.29	0.49	3.739	0	0.46	0.172	0.33	0.55	1.746
ΣCptos Orgánicos		1.403	2.172	0.082	0.394	1.134	3.744	0.148	0.699	0.177	0.3671	0.744	1.754
As	9.8	10.93	8.38	6.51	4.9	3.9	9.52	6.89	3.6	19.73	5.75	3.32	8.69
Ba	200	162.04	167.17	241	101.27	91.31	181	181.59	179.28	282	172.01	144.81	152
Cd	0.99	0.32	0.35	0.47	0.2	0.14	**1.52**	0.32	0.24	0.58	0.29	0.19	0.29
Cr	43.4	86.44	76.36	162.67	48.43	41.71	85.37	101.5	133.85	112.64	98.25	91.62	79.62
Cu	31.6	77.96	66.6	111.11	45.76	39.01	70.98	77.22	82.78	128.36	70.5	59.51	76.64
Hg	0.18	0.05	0.07	0.02	0.01	0.01	0.13	0.06	0.07	0.08	0.04	0.03	0.02
Mn	460	693.09	745.69	992	388.34	386.76	677	1119.76	886.74	1458	703.67	653.33	607
Ni	22.7	50.98	44.13	137.13	30.43	28.75	48.95	64.44	102.37	67.94	69.13	72.13	54.8
Pb	35.8	11.69	11.17	10.58	6.81	5.48	13.77	10.43	7.18	20.66	10.02	6.17	9.82
Se	2	ND	0.32	0.62	0.1	0.26	1.2	0.33	ND	0.95	0.03	0.16	0.51
Sn	20	0.18	0.19	0.12	0.07	0.06	0.98	0.09	0.08	0.15	0.1	0.08	0.12
Zn	121	99.16	101.26	137.38	60.61	57.1	106.16	97.32	86.59	180.7	87.8	73.78	108.36
ΣMetales		1192.84	1221.69	1799.61	686.93	654.49	1196.58	1659.95	1482.78	2271.79	1217.59	1105.13	1097.87

Límites permitidos corresponden a la USEPA en: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (consultada 25/01/2013). Para Al se empleó el valor más bajo encontrado en la base de datos RAIS http://rais.ornl.gov/homepage/benchmark.shtml (consultada 26/01/2013). Para Ba y Sn se han usado los ecological screening values (ESV) sugeridos por el U.S. Department of Energy - Savannah River Site (SRS) obtenidos en el reporte ERD-AG-003 de 04/06/1999, disponible en: http://www.srs.gov/general/programs/soil/ffa/rdh/p71.PDF (consultada 26/01/2013). Para Sn se usó el valor más bajo sugerido para suelos.I (Junio, 2010), II (Octubre, 2010), III (Mayo, 2011). NR: No reportado, ND: No detectado.

Tabla 23. Resultado de pruebas de ecotoxicidad con *Vibrio Fischeri* para sedimentos colectados en el río Cauca en su paso por el Departamento del Valle (Colombia)

Sitio	Muestreo Junio 2010 (I)				Muestreo Octubre 2010 (II)				Muestreo Mayo 2011 (III)			
	EC50 Extractos acuosos		EC50 Extractos orgánicos		EC50 Extractos Acuosos		EC50 Extractos orgánicos		EC50 Extractos acuosos		EC50 Extractos orgánicos	
SP1	>100	NoTox	3.34 (1.30-6.82)	ModTox	>100 (-)	NoTox	0.72 (0.43-1.05)	HiTox	1.09 (1.07-1.11)	NoTox	>100	NoTox
SP2	50	MaTox	0.93 (0.001-3.22)	HiTox	>100	NoTox	7.39 (0.001-43.89)	MoTox	1.01 (0.89-1.13)	NoTox	>100	NoTox
SP3	24.30 (23.61-25.34)	MaTox	0.92 (0.001-7.73)	HiTox	32.59 (30.11-34.87)	MaTox	>100	NoTox	0.14 (0.1-0.18)	NoTox	61 (58-64)	MaTox
SP4	>100	NoTox	0.002 (0.001-0.324)	HiTox	>100 (-)	NoTox	1.70 (1.50-1.84)	MoTox	0.94 (0.88-1)	NoTox	55 (39-70)	MaTox
SP5	>100	NoTox	0.61 (0.20-1.49)	HiTox	>100 (-)	NoTox	0.20 (0.12-0.32)	HiTox	>100	NoTox	>100	NoTox
SP6	22.04 (16.40-30.96)	MaTox	0.02 (0.001-0.314)	HiTox	>100 (-)	NoTox	>100	NoTox	1.60 (1.40-1.80)	MoTox	32 (30-33)	MaTox
SP7	9.41 (0.01-36.14)	ModTox	0.35 (0.01-2.65)	HiTox	23.35 (15.38-33.43)	MaTox	0.87 (0.83-0.91)	HiTox	0.83 (0.67-0.99)	NoTox	>100	NoTox
SP8	>100	NoTox	1.38 (0.42-3.34)	ModTox	>100 (-)	NoTox	1.93 (1.36-2.42)	MoTox	0.63 (0.53-0.73)	NoTox	>100	NoTox

EC50: Efecto del 50 % de la concentración de extractos acuosos y orgánicos. 95 % de conficencia. NoTox, No tóxico; MaTox, Marginalmente tóxico, MoTox: Moderadamente tóxico, HiTox: Altamente tóxico. Estos criteríos han sido definidos por Bombardier y Bermingham (1999).

Para extractos orgánicos de muestras de sedimentos tomadas en Junio de 2010 se observó moderada toxicidad en La Balsa (SP1) y Anacaro (SP8). Alta toxicidad fue observada en SP2, SP3, SP4, SP5, SP6 y SP7. En SP4, sitio cercano de la zona industrial de Yumbo se encontraron algunos contaminantes orgánicos por encima de los Benchmarks establecidos por la EPA como DDE, Dieldrin y PAHs como Fluoreno. También en SP5, SP6, SP7 y SP8 se encontraron contaminantes orgánicos como Dieldrin, DDE, Diclorvos, Sulfotep, Endosulfan-α, Simazina, Atrazina y Fluoreno. Este tipo de contaminantes están relacionados con actividades agrícolas en el uso de plaguicidas y presencia de HAPs por uso de combustibles y quema de biomasa vegetal. Se pudo observar correspondencia entre toxicidad y concentraciones de plaguicidas y HAPs presentes en sitios como SP4 y SP5 ubicados en la zona industrial de Yumbo y al norte del Departamento del Valle después de que el río ha recibido la descarga por diferentes actividades agrícolas, industriales y urbanas de una ciudad de elevada población como Cali.

Para extractos orgánicos de muestras tomadas en octubre de 2010 se pudo observar alta toxicidad en SP1, SP5 y SP7. En SP2, SP4 y SP8 se observó moderada toxicidad y en SP3 y SP6 no se encontró toxicidad.

En SP1 fueron encontrados contaminantes orgánicos como plaguicidas organoclorados, organofosforados y triazinas. Contaminantes como Metoxicloro, Pireno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno y Benzo(g,h,i)Perileno estuvieron por encima de los límites establecidos por autoridades ambientales. La presencia de este tipo de contaminantes puede ser debido a actividades agrícolas, uso de combustibles, entre otras. En SP5 fueron encontradas sustancias por encima de los límites como Endosulfan-α, DDE, Metoxicloro, Fluoreno, Pireno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno y Benzo(g,h,i)Perileno. En SP7 se encontraron sustancias por encima de los límites permisibles como Metoxicloro, Fluoreno, Pireno y Benzo(b)Fluoranteno. Para extractos orgánicos de muestras tomadas en mayo de 2011 los resultados fueron marginalmente tóxicos en Juanchito (SP3), Puerto Isaacs (SP4) y Mediacanoa (SP6). En La Balsa (SP1), Hormiguero (SP2), Paso de la Torre (SP5), Guayabal (SP7) y Anacaro (SP8) los resultados fueron de no toxicidad. En Juanchito fueron detectados Heptacloro, Simazina, Fluoreno y Antraceno. La concentración de fluoreno estuvo por encima de los límites permisibles y

metales como As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn también estuvieron por encima de los límites permisibles. En Puerto Isaacs fueron encontrados principalmente Heptacloro y HAPs. Niveles de Fluoreno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno y Benzo(ghi)perileno por encima de los límites permisibles. Metales como As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn también estuvieron por encima de los límites permisibles. En Mediacanoa fueron encontrados Heptacloro, HAPs y metales. Fluoreno, Pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno y metales como Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn estuvieron por encima de los límites permisibles. Los niveles encontrados de compuestos orgánicos en La Balsa, Hormiguero y Paso de la Torre fueron bajos. En Guayabal y Anacaro fueron encontrados principalmente HAPs de 3, 4 y 5 anillos aromáticos.

Para extractos acuosos de muestras tomadas en Junio de 2010 se encontraron resultados marginalmente tóxicos para SP2, SP3 y SP6. En SP2 se encontraron niveles de Cr, Cu, Mn y Ni por encima de los límites establecidos establecidos por la EPA. En SP3 se encontraron niveles de As, Cr, Cu, Mn y Ni por encima de los límites establecidos por la EPA. En SP6 se encontraron niveles de Cr, Cu y Ni por encima de los límites establecidos EPA. Se encontró moderada toxicidad en SP7, sitio que presentó niveles de Cr, Cu, Mn y Ni por encima de los límites establecidos EPA. En SP1, SP4, SP5 y SP8 los resultados fueron de no toxicidad a pesar de presentar niveles de Cr, Cu, Mn y Ni por encima de los límites establecidos por la EPA. El Zn también se presentó en SP4 por encima de los límites establecidos por la EPA.

Para extractos acuosos de muestras tomadas en octubre de 2010 se encontró no toxicidad para la mayoría de muestras (SP1, SP2, SP4, SP5, SP6 y SP8). Para las muestras tomadas en SP3 y SP7, los resultados fueron marginalmente tóxicos. En SP1, SP2, SP4, SP5 y SP8 se encontraron niveles de Cr, Cu, Mn y Ni por encima de los límites establecidos por la EPA. En SP6, niveles de Cu y Ni por encima de los límites establecidos EPA fueron encontrados. En SP3 y SP7 se encontraron niveles de Cr, Cu, Mn y Ni por encima de los límites establecidos por la EPA. Se pudo observar en SP3 niveles de Cu más altos que los encontrados en las otras estaciones durante el mismo muestreo, mientras que en SP7 se

observaron concentraciones de Cr y Ni más elevadas a las encontradas en las demás estaciones.

Para extractos acuosos de muestras tomadas en Mayo de 2011 se encontró no toxicidad en SP1, SP2, SP5, SP7 y SP8. Para las muestras tomadas en SP3, SP4 y SP6 los resultados fueron marginalmente tóxicos. En Juanchito (SP3) fueron encontrados niveles de As, Ba (368 mg/kg), Cr (320.27 mg/kg), Cu, Mn (2009 mg/kg), Ni (265.03 mg/kg) y Zn (224.56 mg/kg) por encima de los límites permisibles. En SP4 también fueron encontrados altos niveles de As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn. En SP6 concentraciones de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn estuvieron por encima de los límites permisibles. Los extractos de las muestras tomadas en SP1, SP2, SP5, SP7 y SP8 a pesar de ser no tóxicas, presentaron concentraciones importantes de As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn. Lo anteríor indica que otros factores como el pH, materia orgánica, etc (Kelderman y Osman, 2007) pueden afectar la disponibilidad de los metales en la fase acuosa influyendo en la respuesta de toxicidad. Las toxicidades encontradas en extractos orgánicos coincidieron con los sitios de influencia de la zona industrial de Yumbo en SP4 y SP5, en estos sitios, las concentraciones de algunos plaguicidas, HAPs y metales pesados estuvieron por encima de los límites permisibles. Los altos niveles de Mn pueden ser bebidos a características geoquímicas del río, igualmente, la presencia de altos niveles de Cr, Cu, Fe y Ni indican una posible contaminación relacionada con actividades humanas como la minería y a su presencia natural (Jurado, M., 2011).

Análisis de componentes principales fueron empleados para encontrar dependencia entre los niveles de contaminantes orgánicos, metales, pH materia orgánica y los resultados de ecotoxicidad para extractos orgánicos y acuosos. Para el muestreo de Junio de 2010, el PC1 mostró correlación toxicidad estractos organicos (UTorg) con Hg, Pb, Sn y Zn. El PC1 explicado por el 35.9% de la varianza, mostró correlación entre UTorg con Hg y Pb indicando la posible presencia de compuestos orgánicos de estos dos metales. El PC2 mostró correlación de OCs, OP, MOT, Mn y UTacuo. El PC2 explicado por el 22.6% de la varianza, mostró correlación entre OCs, OP y MOT indicando la posible adsorción de plaguicidas como el Heptacloro y la Simazina sobre la materia orgánica presente en los sedimentos. Niveles de manganeso por encima de los límites permisibles en casi todas las

estaciones mostraron correlación con Toxicidad estractos acuosos (UTacuo). Para el muestreo de Octubre de 2010, el PC1 mostró correlación entre Ba, Cr, Hg, Mn, Ni y UTacuo. El PC1 explicado por el 36.5% de la varianza, mostró correlación entre metales y toxicidad de extractos acuosos. Niveles de Cr, Mn y Ni estuvieron por encima de los límites permisibles en la mayoría de las estaciones y se observó la presencia de mercurio en todas las estaciones, metal que se caracteriza por se altamente tóxico. El PC2 mostró correlación entre OCs, OP, UTorg, As, Cd, Hg, Se, Sn y Zn. El PC2 explicado por el 24.8% de la varianza mostró correlación entre plaguicidas como Heptacloro y Simazina con toxicidad de extractos orgánicos. Metales como As, Cd, Hg, Se, Sn y Zn mostraron una importante correlación. Para el muestreo de Mayo de 2011, el PC1 mostró correlación entre OP, MOT, Ba, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se y Zn. El PC1explicado por el 47.3% de la varianza mostró correlación de plaguicidas tipo triazina y materia orgánica. Igualmente metales pesados mostraron correlación, resaltando la presencia de mercurio y altos niveles de Cr, Cu, Mn y Ni. El PC2 mostró correlación entre HAPs, UTorg, Cd, Hg, Se, Sn y UTacuo. El PC2 explicado por el 28.9% de la varianza mostró correlación entre HAPs y UTorg, presentándose durante este muestreo los niveles más altos de HAPs a lo largo de todas las estaciones. Correlación de toxicidad acuosa y metales como Cd, Hg, Se y Sn. Se pudo observar algunas correlaciones de toxicidad de extractos acuosos y orgánicos, siendo pruebas complementarias en las respuestas de toxicidad.

Tabla 24. Matriz rotada de componentes principales

	Componentes principales											
	Muestreo Junio 2010 (I)				**Muestreo Octubre 2010 (II)**				**Muestreo Mayo 2011 (III)**			
	1 (35.9%)	**2 (22.6%)**	**3 (16.5%)**	**4 (11.5%)**	**1 (36.5%)**	**2 (24.8%)**	**3 (15.9%)**	**4 (11.3%)**	**1 (47.3%)**	**2 (28.9%)**	**3 (11.1%)**	**4 (7.4%)**
OCs	0.131	0.919	-0.121	-0.231	0.303	0.582	0.282	0.673	-0.013	-0.059	-0.054	0.974
OPs	-0.086	-0.086	-0.087	0.898	-0.394	0.105	-0.903	-0.057	0.000	0.000	0.000	0.000
OP	-0.151	0.859	0.331	-0.100	-0.249	0.918	-0.138	0.011	0.950	0.051	-0.080	-0.021
HAPs	-0.337	-0.736	0.380	0.129	-0.125	0.005	0.008	-0.639	-0.329	0.771	0.134	0.271
pH	-0.295	0.050	-0.259	-0.876	-0.430	0.165	-0.024	0.857	0.033	0.407	-0.194	0.831
MOT	0.331	0.577	-0.050	0.428	0.422	-0.181	0.170	-0.288	0.562	-0.387	0.622	-0.018
UTorg	0.913	0.035	0.006	-0.177	0.153	0.940	-0.213	0.065	0.081	0.970	0.031	0.037
As	0.385	-0.156	0.076	0.743	-0.226	0.639	0.502	-0.262	-0.006	-0.018	0.955	-0.180
Ba	0.301	-0.074	0.762	0.057	0.798	0.219	0.413	-0.079	0.789	-0.035	0.532	-0.126
Cd	-0.012	-0.175	0.936	-0.016	0.183	0.668	0.703	0.007	0.335	0.927	-0.018	0.025
Cr	0.096	0.228	0.035	0.438	0.967	-0.113	0.033	0.107	0.992	-0.009	-0.023	0.056
Cu	0.490	0.011	0.622	0.357	0.061	-0.017	0.785	0.521	0.961	-0.073	0.247	0.032
Hg	0.890	0.171	0.103	0.320	0.757	0.530	0.257	-0.010	0.618	0.690	0.347	0.040
Mn	0.072	0.488	0.774	0.110	0.927	0.201	0.289	-0.045	0.891	-0.092	0.431	-0.098
Ni	0.051	0.243	0.226	-0.026	0.913	-0.227	-0.008	0.179	0.983	-0.062	-0.111	0.051
Pb	0.930	-0.058	0.179	0.259	-0.175	0.147	0.143	0.022	0.654	0.206	0.713	-0.024
Se	-0.447	0.440	0.723	0.064	-0.490	0.620	0.150	-0.269	0.790	0.562	0.181	-0.046
Sn	0.859	-0.126	-0.269	0.030	0.099	0.925	0.269	0.174	-0.123	0.969	-0.122	0.072
Zn	0.743	0.013	0.427	0.396	0.423	0.589	0.547	-0.037	0.881	-0.112	0.455	-0.012
UTacuo	-0.278	0.946	0.107	0.096	0.507	-0.200	0.225	0.744	-0.230	0.923	-0.221	0.003

Método de rotación: Normalización Varimax con Kaiser. Varianza explicada entre paréntesis.

La correlación entre metales y toxicidad de extractos orgánicos indican que los metales pueden estar en la matriz acuosa o permanecer adsorbidos sobre la matriz sedimento. Por lo tanto, los metales pueden ser biodisponibles y fácilmente contaminar el agua. Se observaron algunas correlaciones de toxicidad de extractos orgánicos y metales. Esto puede ser debido a que los metales permanecen ligados a compuestos orgánicos insolubles en agua, como sustancias húmicas o estar presentes como compuestos organometálicos. Se ha encontrado que compuestos orgánicos de arsénico son tóxicos para *Vibrio Fischeri* (Fulladosa et al., 2007). Moléculas contienendo arsénico son ampliamente usadas en aves de corral, ganado y agricultura con el fin de convertirse en fertilizantes que contienen algunas trazas de arsénico y se usan concentraciones de As elevadas en sitios donde se realizan actividades agrícolas como fertilizante para el arroz (Unión Europea, 2003).

Se debe tener en cuenta que la toxicidad evaluada en sedimentos utilizando bioensayos puede verse fuertemente influenciada por factores conocidos como "factores de confusión". Existen multiples factores naturales que contribuyen a la toxicidad de los sedimentos. Una muestra puede presentar diferente respuesta de toxicidad dependiendo del pH, tamaño de grano, presencia de amoniaco, nitrito, nitrato, salinidad, contenido de materia orgánica, volumen de agua de poro y el relacion de metales extraídos simultáneamente/sulfuros volátiles ácidos (SEM/AVS) (Lapota, D; Word, J 2000). Entre ellos, los niveles de amoniaco muestran una significante influencia al crear un ambiente reductor que puede plantear un riesgo de efecto adverso para los organismos bénticos. Efectos biológicos del sulfuro en sedimentos y sobre *Vibrio fischeri* se encuentran en estudio (Delistraty, D; Yokel, J 2007). La materia orgánica mostró relación con las respuestas de toxicidad debido a la presencia de metales, plaguicidas y HAPs sobre esta fracción de los sedimentos. Altos contenidos de materia orgánica son asociados con el tamaño fino del grano del sedimento. Los bajos niveles de materia orgánica (0.29-0.58%) en sedimentos del río Cauca pueden minimizar la importancia de "factores de confusión" en la toxicidad. Sin embargo es necesarío realizar investigaciones sobre los efectos de este tipo de factores.

La presencia de plaguicidas y metales pesados en aguas del río Cauca, y de acuerdo a (Fischer G.R., 1990) en publicación hecha en las Memorias del I Simposio internacional y el II Nacional, sobre Plaguicidas, Ambiente y Salud Humana. Sostiene que el

profesor Aníbal Patiño en el año 1979, en un estudio sobre la población acuática del río Cauca, determinó que entre los agentes contaminantes responsables del mayor deterioro del río Cauca, se encuentran los plaguicidas residuales provenientes de los campos de cultivo, además de otros agentes tales como residuos industriales y agua residuales domésticas. Otros estudios (Barba Ho L. E., 1994); (Contraloría Departamental del Valle del Cauca, 1995) en estudio de plaguicidas en aguas del río Cauca, a muestras tomadas desde Salvajina hasta la Victoria entre 1983 a 1987. Reportó datos que sobrepasan las normas de calidad existentes para organoclorados y organofosforados. Es importante destacar los trabajos realizados por el Departamento de Química de la Universidad del Valle, en el tema de plaguicidas organoclorados y organofosforados analizados por cromatografía de gases, en estaciones que frecuentemente van desde la zona del Hormiguero, hasta Río Frío. Las investigadoras (Parra Cardona S. P., Páez M M. I., 1994); (Parra Cardona S. P., Páez M M. I., 1995). Realizaron un trabajo tendiente a determinar plaguicidas organoclorados, en las fuentes de captación de agua para consumo humano de la ciudad de Cali.

Se evaluó la contaminación por los metales Hg, Pb, Cr y Cd, en trabajos realizados por estudiantes de la Universidad del Valle (Correa, 2009) donde se analizó y cuantifico la contaminación a causa de estos elementos en el agua del Río Cauca, en el tramo que abarca al municipio de Cali. Este trabajo mostró que los metales se encontraban en el orden de ppb en la mayoría puntos de estudio. Estos resultados fueron presentados durante la Conferencia de Pittsburgh en Química Analítica y Espectroscopia Aplicada por el profesor Fernando Larmat (2010).

6.4 Conclusiones y Recomendaciones

El bioenseyo con *Vibrio fischeri* proporciona información complementaria de la suministrada por las actuales técnicas analíticas en el estudio de la presencia de contaminantes en sedimentos. El bioensayo de Microtox permitió detectar efectos conjuntos producidos por la presencia de multiples contaminantes y contaminación natural, la cual es común cuando se realizan evaluaciones de riesgo ecológico en escenarios reales

(Roig, N et al., 2011). Se pudo determinar la conveniencia de usar sedimentos para evaluar el impacto de microcontaminantes en ecosistemas acuáticos. Los resultados indican la importancia de monitorear sedimentos y tomarlos como guias de calidad ambiental. Los resultados mostraron diferentes respuestas de toxicidad para extractos acuosos y orgánicos durante los tres muestreos, obteniéndose mejor respuesta para los orgánicos. Las respuestas de toxicidad a lo largo de las estaciones fue variada indicando respuestas positivas de toxicidad en estaciones como Paso de la Torre y Guayabal, sitios con importantes descargas de actividad industrial y zonas con actividades agrícolas permanentes. Resultados que coinciden con los niveles de compuestos orgánicos y metales medidos en las diferentes estaciones. Es necesario asociar mediciones cuantitativas con ensayos rápidos de toxicidad con las tasas retributivas por vertimientos puntuales, establecidas por la Ley Colombiana 99 de 1993 y reglamentadas en el Decreto 901 de 1997, las cuales son un instrumento económico diseñado para minimizar el costo total de cumplimiento de una meta regional en el control por daños causados por contaminación de las aguas.

Agradecimientos

Se agradece a AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo) por el soporte financiero a través de los contratos D/026977/09 y D/031370/10, a Colciencias (Colombia), Convocatoria 544-2008 Doctorados Nacionales, al laboratorío de Toxicología y Salud medioambiental de Reus, España por el análisis de metales pesados presentes en sedimentos, a los integrantes del grupo GICAMP Universidad del Valle, y a los Integrantes del grupo Producción más limpia Universidad Javeriana-Cali, a Jordi Sierra del Laboratorío de Edafología de la Universidad de Barcelona-España por su colaboración en el análisis de Microtox.

Referencias

Ayyamperumal, T., Jonathan, M.P., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J.S., Ram-Mohan, V. 2006. Assessment of acid leachable trace metals in sediment cores from River Uppanar, Cuddalore, Southeast coast of India. Environ. Pollut. 143, 34–45.

Azur, 1999. Microtox OmniTM software for windows 95/98/NT, Carlsbad, CA, USA.

Barba Ho L.1994. Contaminacion del río Cauca por residuos de pesticidas. En. MEMORIAS. II Simposio Internacional y III Nacional. Efectos de los Plaguicidas sobre el ambiente y Salud Humana‖. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira. RAPAL-MIRA, Red de Acción Contra Plaguicidas –América Latina. SENA. 54-65.

Bjerregaard, P and Andersen, O. 2007. Ecotoxicology of Metals - Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition), Pages 251-280.
Bombardier, M., Bermingham, N. 1999. The SED-TOX index: Toxicity-directed management tool to assess and rank sediments based on their hazard - Concept and application. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 685-698.

Bouyoucos, G.J., 1927. A rapid method for mechanical analysis of soils. Science 65, 549–551.

Borja, A., Valencia, V., Franco, J., Muxika, I., Bald, J., Belzunce, M.J., Solaun, O. 2004. The water framework directive: water alone, or in association with sediment and biota, in determining quality standards? Mar. Pollut. Bull. 49, 8–11.

Chapman, P.M. 2007. Determining when contamination is pollution – Weight of evidence determinations for sediments and effluents. Environ. Int. 33, 492–501.

Chau, K.W., 2006. Persistent organic pollution characterization of sediments in Pearl River estuary. Chemosphere 64, 1545–1549.

Contraloría Departamental del Valle del Cauca. 1995. Informe del Estado de los Recursos Naturales y el Ambiente en el Departamento del valle del Cauca. TOMO I. 160-181.

Correa William A., Soto Alejandro, Larmat Fernando E. Cuantificación de mercurio por espectrometría de absorción atómica en aguas del río Cauca en la zona urbana de Cali. 2009. Trabajo de Grado (Químico). Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química.

CVC, 2005. Reportes del proyecto de Modelación del río Cauca. Convenio CVC-Univalle.

Delistraty, D., Yokel, J., 2007. Chemical and ecotoxicological characterization of Columbia River sediments below the Hanford site (USA). Ecotoxicol. Environ. Safe. 66, 16–28.

Evgenidou, E. 2005. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. J. Photochem, Photobiol. A: Chem., 175-29-38.

Fischer G.R 1990. La problemática de los plaguicidas en Latinoamerica. en memorias. I Simposio Internacional. y II Nacional. – Plaguicidas, Medio Ambiente y Salud Humanal. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira. Rapal- Mira, Red de Accion Contra Plaguicidas- America Latina. Sena, pg 69.

Ferré-Huguet, N. Nivells de metalls pesants a La conca catalana del riu ebre. Avaluació del risc per a la població i l'ecosistema. Tesis doctoral, Universitat Rovira i Virgili (España), 2007. Disponible en http://www.tdx.cesca.es/ (consultada en 22/08/2013).

Fulladosa, E., Murat, J.C., Bollinger, J.C., Villaescusa, I. 2007. Adverse effects oforganic arsenical compounds towards Vibrio fischeri bacteria. Sci. Total Environ. 377, 207–213.

Grant. A; Briggs AD. 2002 Toxicity of sediments from around a North Sea oil platform: are metals or hydrocarbons responsible for ecological

Hyötyläinen, T., Oikari, A. 1999. Assessment of toxicity hazards of dredged lake sediment contaminated by creosote. Sci. Total Environ. (243/244), 97–105.

IGAC (Instituto Geográfico Agustín Codazzi). 1980. Estudio semidetallado de suelos del valle geográfico del río Cauca. Bogotá. 582p.

Jurado, M. 2011. Modelo para la evaluación de la ecotoxicidad acuática mediante bioensayos con bacterias luminiscentes en el rio Cauca. Trabajo de grado de Maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle. Cali, Colombia.

Kelderman, P. ,Osman, A.A. 2007. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). Water Research 41, 18, Pages 4251-4261.

Lapota, D., Word, J.Q. 2000. Confounding factors in sediment toxicology. Argonne National Laboratory, US Department of Energy. Available at: http://web.ead.anl.gov/ecorisk/issue/ (Consultada 3.12.2013).

Moalla, S.M., Awadallah, R.M., Rashed, M.N., Soltan M.E. 1998. Dstribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments od lake Nasser. Hydrobiologia 364, 31-40.

Moreno-Garrido, I., Lubian, L.M., Jimenez, B., Soares, A.M.V.M., Blasco, J. 2007. Estuarine sediment toxicity tests on diatoms: Sensitivity comparison for three species. Estuar. Coast. Shelf S. 71, 278–286.

Nadal, M., Schuhmacher M. and Domingo J.L. 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. Science of The Total Environment 321, 1-3, 5, Pages 59-69.

Ocampo-Duque W, Sierra J, Ferre-Huguet N, Schuhmacher M., Domingo J.L. 2008. Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with Vibrio fischeri. Chemosphere 72, 715-721.

Parra Cardona SP, Páez M. 1994. Determinación de plaguicidas organoclorados en aguas por cromatografía de gases. En: MEMORIAS. II Simposio Internacional y III Nacional. —Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y Salud Humanall. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira. RAPAL-MIRA, Red de Acción Contra Plaguicidas – América Latina. SENA. Pgs. 74-80.

Parra Cardona SP, Páez M., 1995. Determinación de plaguicidas organoclorados en fuentes de captación de agua para consumo humano de la ciudad de Cali por cromatografía de Gases. Tesis de Grado. Universidad del Valle. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.Roig, N; Nadal, M; Sierra, J; Ginebreda, A; Schuhmacher, M; Domingo, J. 2011. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. Environment International. 37, 671–677.

Rosas, H. 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña (España). Disponible en http://www.tdx.cesca.es/ (consultada en 20/07/2010).

SDI. 2008. https://www.youtube.com/watch?v=ZY9LoJzUyfE&feature=youtu.be.

Taquez,M.2011. Evaluacion de la mutagenecidad en aguas del Rio Cauca en la Ciudad de Cali utilizando el test de Ames.

US EPA, 2000. Method 3546. Microwave extraction. Revision 0.

Vagi M.C., Petsas A.S., M.N.. Kostopoulou, Karamanoli, M.K. Lekkas T.D. 2007. Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC-ECD, Desalination. 210, 146–156.

7.0 Capítulo 5: Uso de sistemas difusos para evaluar el riesgo por presencia de sustancias químicas en el río Cauca en su paso por el departamento del Valle

Resumen

Teniendo en cuenta el probable peligro ecológico debido a la presencia de sustancias químicas en el río Cauca a su paso por el Departamento del Valle del Cauca, se desarrolló un modelo conceptual que consta de dos sistemas de inferencia difusa, en el primer sistema se toman como entradas las concentraciones ambientales para obtener un índice de riesgo parcial. En el segundo sistema, se toma como entradas: el índice de riesgo asociado a las concentraciones ambientales y los valores de riesgo ecológico a organismos acuáticos sensibles, para obtener finalmente una combinación entre estos dos tipos de variables. La incertidumbre y subjetividad asociadas a los problemas ambientales fueron tratadas usando métodos computacionales basados en la inteligencia artificial. Esta aproximación viene siendo usada para estudiar la polución química en el río Cauca (Colombia), donde el uso de índices ambientales que son actualmente aplicados debe ser revisado en términos de exactitud científica. De esta manera se pudo obtener una respuesta del modelo de clasificación de riesgo por presencia de sustancias químicas en el río usando la lógica difusa. El modelo fue construido usando propiedades fisicoquímicas de las sustancias para ser integradas en el modelo cuya respuesta puede ser usada como una herramienta alternativa para toma de decisiones de manejo ambiental.

Palabras clave: Sistemas de inferencia difuso, concentraciones ambientales, índice de riesgo ecológico, Río Cauca (Colombia).

7.1 Introducción

Los problemas del manejo de la calidad del agua son caracterizados por varios tipos de incertidumbre en las diferentes etapas del proceso de decisión. La incertidumbre en los modelos de calidad de agua surgen por aleatoriedad asociada con diferentes variables de entrada del modelo, incertidumbre debida a la simulación del modelo de calidad usado y la imprecisión asociada con los objetivos de descarga y la agencia de control de contaminación. El incremento en la escasez de agua en países en desarrollo ha hecho que la evaluación de la calidad de agua sea un tópico relevante en los recientes años (Lermontov, 2009). Reportes de calidad del agua son realizados normalmente con énfasis en parámetros individuales. Métodos para integrar diferentes variables relacionadas con la calidad del

agua en un índice específico se han incrementado en todo el mundo. Las limitaciones y complejidad de los modelos determinísticos como también las aproximaciones involucradas en los métodos tradicionales usados para calcular los índices de calidad del agua motiva al desarrollo de métodos más avanzados de evaluación capaces de integrar y contabilizar la inexactitud, la incertidumbre y aspectos cualitativos que rodean la calidad del agua (Lermontov, 2009). Algunos contaminantes pueden bioacumularse a través de la cadena alimenticia siendo peligrosos para los organismos acuáticos (Ongley, 1998). Esto plantea una príoridad en le desarrollo de métodos que permitan estimar el riesgo por la presencia de este tipo de sustancias en el medio acuático (Camusso; et al., 2002). Es necesaria la elaboración de sistemas que permitan integrar el riesgo para facilitar los procesos de toma de decisiones. En este tipo de sistemas es de gran importancia considerar la concentración de sustancias químicas presentes en las diferentes matrices ambientales, su probable peligro al ecosistema acuático y su integración con propiedades como persistencia, toxicidad, transporte y bioacumulación para cuantificar su peligro (Juraske et al., 2007). Las habilidades para reconocer patrones de riesgo no lineales, y su facilidad para conducir la subjetividad, la incertidumbre y la impresición, hacen de la inteligencia artificial un apoyo importante para el manejo de la calidad del agua (Chau et al., 2002; Chau 2006). En particular, las redes neuronales artificiales y los sistemas de inferencia difusos (FIS) han sido consistentemente introducidos en modelación y análisis de datos en una variedad de campos de investigación, tales como las ciencias ambientales (Xie et al., 2006); (Muttil, 2006); (Chau, 2007). Los sistemas difusos están siendo usados actualmente en la evaluación de la calidad del agua (Huang et al. 2010; Ocampo-Duque et al., 2006, 2007). Una de las principales ventajas de la lógica difusa es la habilidad para modelar el experto conocimiento humano, una característica necesaria para ser considerada en el complejo proceso del manejo ambiental. Para establecer la calidad del agua del río Cauca en el Departamento del Valle se emplean índices como el ICA-NSF y el ICAUCA (CVC, 2007) (Piamba,2012); (Osorio, 2012), los cuales tienen en cuenta algunos parámetros como oxígeno disuelto, DBO, turbiedad entre otros, pero dejan de lado algunos parámetros como dureza, metales pesados, PCBs, dioxinas o plaguicidas. El método del cociente de riesgo ecológico es el más conmunmente usado (Wang, et al., 2009), donde se tiene en cuenta la

concentración de la sustancia química en el medio ambiente (C) y el criterio de riesgo ecológico o límite permisible (BM), representado por la siguiente ecuación:

$$EcoRisk = \frac{C}{BM} \tag{19}$$

Este tipo de metodologías son prácticas y de gran ayuda pero presentan desventajas de incertidumbre, subjetividad y variabilidad en la evaluación ecológica (Ocampo-Duque et al., 2013). De esta forma, la lógica difusa puede ser empleada para diseñar índices de riesgo. Frecuentemente los sistemas de clasificación se basan en tres características para evaluar cuantitativamente cada sustancia química: persistencia, bioacumulación y toxicidad, propiedades conocidas como PBT (Knekta et al., 2004). Debido a la variabilidad de los contaminantes ambientales, cuyos valores de concentración pueden extenderse varios ordenes de magnitud, es necesario realizar un proceso de normalización. El uso de estándares de calidad ambiental es apropiado para realizar este proceso. Sin embargo, el límite bajo en el cual la sustancia se puede presentar en el medio ambiente es incierta en situaciones reales, ya que estos son establecidos después de realizar estudios de bases de datos de ecotoxicidad y teniendo en cuenta la opinión de expertos. En este estudio se propone diseñar un sistema para evaluar el riesgo ecológico debido a la presencia de sustancias peligrosas presentes en el río Cauca. Factores como toxicidad por la presencia de sustancias tóxicas, concentración de químicos medidos en campo, persistencia y bioacumulación fueron combinados en un sistema de inferencia difuso para obtener una respuesta de clasificación de riesgo ecológico. El modelo fue empleado para concentraciones de contaminantes medidos en 8 estaciones del río Cauca a lo largo del Departamento del Valle durante tres muestreos realizados durante 2010 y 2011.

7.2 Métodos

7.2.1 Área de estudio

El área de estudio corresponde a la mencionada en el capitulo 1.

7.2.2 Sistemas de inferencia fuzzy

El sistema de inferencia fuzzy desarrollado en el presente trabajo es una herramienta que permite manejar las sustancias peligrosas presentes en el río Cauca por medio de entradas numéricas que son convertidas en conjuntos difusos. Así mismo, permite obtener una salida que representa el riesgo ecológico. Este sistema proporciona respuestas para la toma de decisiones en evaluación de riesgo de contaminación de la fuente hídrica. El proceso fuzzy consta de tres importantes conceptos: funciones de membresia, operaciones fuzzy y reglas de inferencia. En la figura 5 se muestra el mapa de un sistema fuzzy para evaluar la calidad del agua de río.

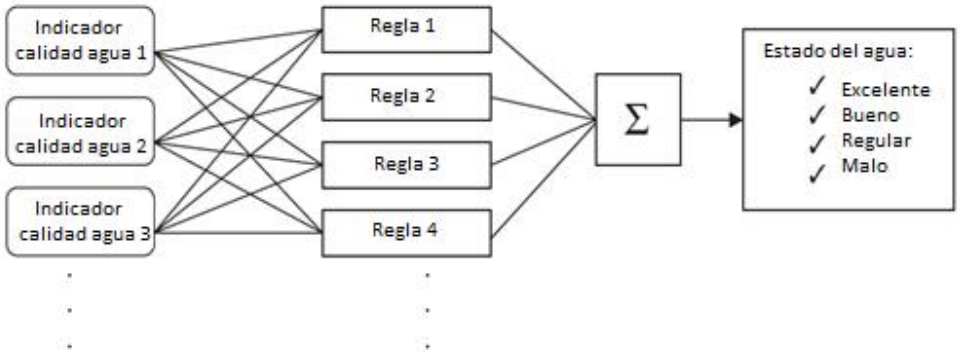


Figura 5. Mapa de entradas y salidas de un problema ambiental en un sistema fuzzy (Fuente: Ocampo-Duque, 2006)

Las funciones de membresia son curvas que definen cómo cada punto en el espacio de entradas es mapeado en un rango de valores entre 0 y 1. El espacio de entrada es llamado el universo del discurso. La salida es llamada el valor de la función de membresia μ. Si X es el universo del discurso y sus elementos son denotados por x, luego el fuzzy set A es definido como un set de parejas ordenadas:

$$A = \{x, \mu_A(x) | x \in X\} \quad (20)$$

Donde $\mu_A(x)$ es la función de membresia de x en A. Una función de membresia es una curva arbitraria cuya forma se define por conveniencia. Estas pueden ser de forma trapezoidal, triangular, gaussiana, sigmoide, entre otras (Seguí, X et al., 2013).

Las operaciones básicas de un sistema fuzzy son: Union (OR), intersección (AND) y complemento aditivo (NOT). Si dos fuzzy sets A y B son definidos en el universo X, para un elemento dado x perteneciente a X, las siguientes operaciones se pueden realizar:

$$\text{(Intersección, AND)}\quad \mu_{A\cap B}(x) = \min(\mu_A(x), \mu_B(x)) \qquad (21)$$

$$\text{(Union, OR)}\quad \mu_{A\cup B}(x) = \max(\mu_A(x), \mu_B(x)) \qquad (22)$$

$$\text{(Complemento aditivo, NOT)}\quad \mu_{\bar{A}}(x) = 1-\mu_A(x) \qquad (23)$$

El otro concepto que se maneja es la regla de inferencia. Se usa de la forma If-then, entonces Si x es A luego z es C. Donde A y C son valores lingüísticos definidos por los fuzzy sets en los universos del discurso X y Z respectivamente. Donde la parte Si es llamada el antecedente y la parte luego la consecuencia. Un sistema de inferencia fuzzy puede ser dividido en cuatro partes: fusificación, determinación de pesos, procesamiento de las reglas de inferencia y defusificación. El proceso de fusificación involucra la definición de entradas y salidas como también sus respectivas funciones de membresia que transforman el valor numérico dentro de un grado de membresia a un fuzzy set, el cual describe la propiedad de la variable. La determinación de los pesos se hace cuando no todas las variables tienen la misma importancia, y para esto es necesario establecer la forma de determinar la influencia de cada variable en el valor final. El procesamiento de las reglas de inferencia incluye las operaciones fuzzy y se hace para calcular el riesgo ecológico mediante métodos implicación y la agregación de los conjuntos difusos, lo anterior con el propósito de hacer la computación por medio de palabras. Para el sistema desarrollado, se usó el método de implicación mínima y el método de agregación máxima. En la figura 6, se presenta un ejemplo de un sistema con dos entradas para dar más claridad respecto al tema. La implicación es un proceso que se aplica cuando existe más de un consecuente. Cuando la implicación es mínima se le asigna al conjunto del consecuente la pertenencia del conjunto del antecedente que tenga menor grado de pertenencía. La agregación consiste en sumar todos los conjuntos de los consecuentes de las reglas, para finalmente obtener una salida cuyas funciones de pertenencia establezcan el riesgo ecológico. La defusificación consiste en transformar las salidas fuzzy en un valor no-fuzzy numérico, el cual puede ser

usado en un contexto no fuzzy, el método de defusificación usado en el sistema fue el del Centroide, el cual devuelve el centro del área bajo la curva formada por los conjuntos de la salida. Las etapas de este proceso se presentan para evaluar el riesgo por la presencia de sustancias químicas en el río Cauca. Se midieron en aguas y sedimentos plaguicidas, HAPs y metales. Las sustancias fueron monitoreadas tres veces durante 2010 y 2011 en 8 estaciones de monitoreo a lo largo del río Cauca establecidas por la agencia ambiental de la región (CVC, 2005).

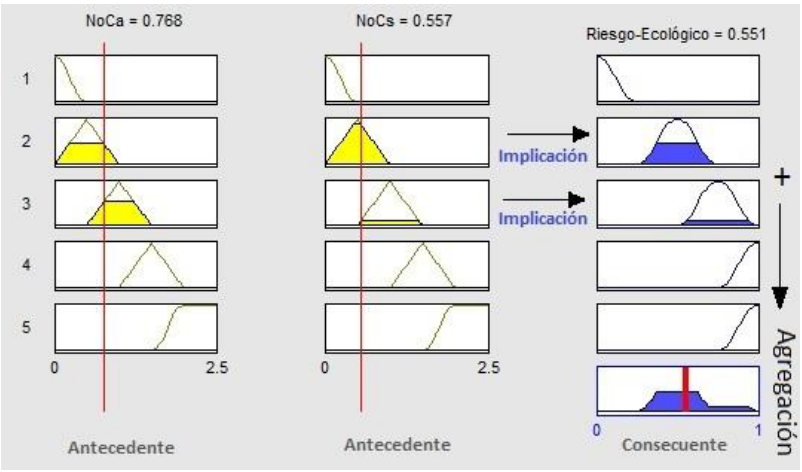


Figura 6. Procesamiento de Reglas, métodos de implicación y agregación.

Para la construcción del sistema difuso se empleó la herramienta Fuzzy logic de Matlab R2010a (Esta herramienta cuenta con una interfaz gráfica de usuarío (GUI) para desarrollar sistemas de inferencia difusa. La función de Matlab de esta interfaz es la función “Fuzzy”. Para construir el índice difuso de evaluación de riesgo del río Cauca se tuvieron en cuenta parámetros como concentración en agua (NoCa) y en sedimentos (NoCs), toxicidad en Daphnia, toxicidad en peces, bioacumulación y persistencia. Las concentraciones en aguas y sedimentos fueron normalizadas con respecto al límite permisible establecido por agencias ambientales como la USEPA o la Agencia ambiental Canadiense (MacDonald, et., al, 1999). Debido al amplio rango de manejo de este tipo de valores. En la figura 7 se presenta el modelo que se desarrolló para obtener el índice difuso de evaluación de riesgo ecológico para el río Cauca. En la figura se identifican dos sistemas

difusos, en el primer sistema se presentan las variables de entrada de concentración de sustancias químicas presentes en agua y sedimentos (NoCa y NoCs) y la variable de salida Riesgo ecológico 1, este sistema fue construido con el propósito de calcular un índice de riesgo parcial, teniendo en cuenta únicamente las concentraciones químicas debido a que éstas son mediciones tomadas en cada muestra. La salida del primer sistema riesgo ecológico 1 junto con las variables Persistencia, BCF, Toxicidad en Daphnia y Toxicidad en Peces constituyen las entradas del segundo sistema, cuya salida se le denominó Riesgo-Final. Cabe aclarar que las variables Persistencia, BCF, Toxicidad en Daphnia y Toxicidad en Peces no variaron según el muestreo, debido a que son variables teóricas, y por ende serán constantes. Finalmente, debido a la presencia de dos tipos de variables: las medidas y las teóricas, se propuso el desarrollo de un modelo con dos sistemas de inferencia difusa, en donde la salida del primer sistema es la entrada del segundo, con esto se logró combinar mediante la metodología difusa diferentes tipos de variables para calcular el índice de riesgo.

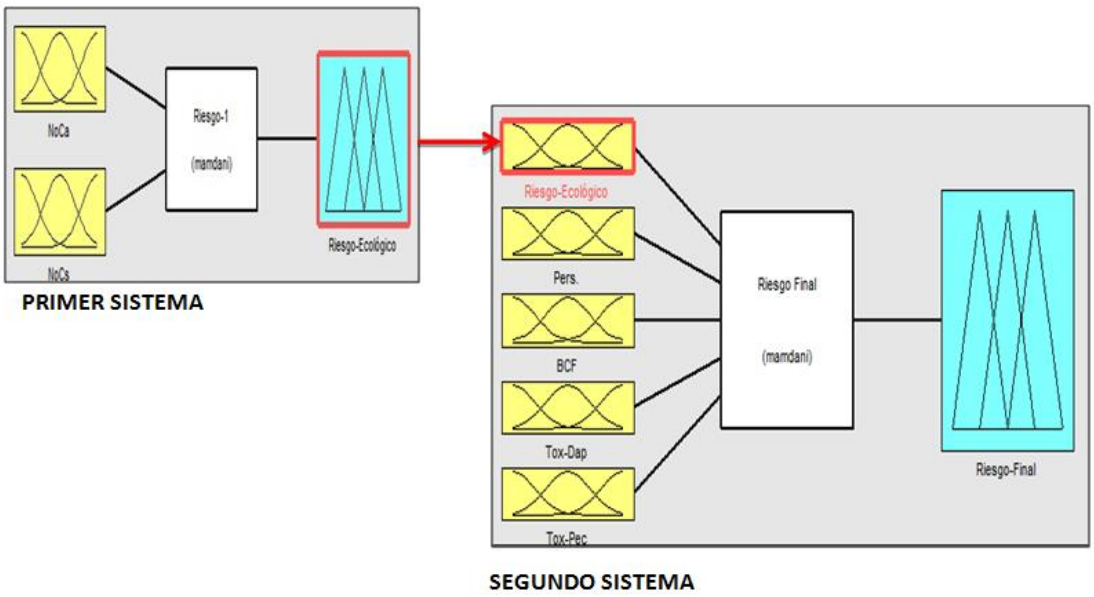


Figura 7. Sistema de inferencia difuso.

En las entradas y las salidas de los sistemas de inferencia difusa diseñados se usaron las funciones de membresía tipo triangular, tipo S, tipo z y tipo Pi. Las tipo triangular, cuyos

parámetros a y c son los vértices de la base del triángulo y el parámetro b es el vértice de la altura (Huijbregts et al 2005).

$$f(x;a,b,c)=\begin{cases}0, & x\le a\\ \dfrac{x-a}{b-a}, & a\le x\le b\\ \dfrac{c-x}{c-b}, & b\le x\le c\\ 0, & c\le x\end{cases} \quad (24)$$

En la tabla 25 se presentan la lista de sustancias monitoreadas y sus límites permisibles en aguas y sedimentos. Para las sustancias que no se encuentra reportado su valor límite, se empleó la mitad del límite de detección del método (Mackay et al 2000).

Tabla 25. Sustancias monitoreadas y límites permisibles en aguas y sedimentos

Sustancia	**#CAS**	**ECA ug/L[a]**	**ECA µg/Kg[b]**	**Sustancia**	**#CAS**	**ECA ug/L[a]**	**ECA µg/Kg[b]**
α-BHC	319-84-6	0.01	6.00	Carbaril	63-25-2	2.00	0.42
β-BHC	319-85-7	0.01	5.00	Simazina	122-34-9	10	2.50
γ-BHC	58-89-9	0.01	2.37	Atrazina	1912-24-9	1.80	6.62
Heptacloro	76-44-8	0.0019	68.00	Metomil	16752-77-5	0.35	3.85
Aldrin	309-00-2	3.00	2.00	Diuron	330-54-1	150	2.25
Endosulfan-α	959-98-8	0.056	2.90	Propanil	709-98-8	7.00	2.80
DDE	72-55-9	0.036	3.16	Acenaftileno	208-96-8	3.00	6.00
Dieldrin	60-57-1	5.00	1.90	Fluoreno	86-73-7	3.00	77
Endrin	72-20-8	0.0005	2.20	Fenantreno	85-01-8	0.40	204
DDD	72-54-8	0.20	4.88	Antraceno	120-12-7	0.012	204
Endosulfan-β	33213-65-9	0.011	14.00	Pireno	129-00-0	0.025	195
DDT	50-29-3	0.051	4.16	Benzo(a)antraceno	56-55-3	0.018	108
Endrin cetona	53494-70-5	0.051	3.00	Criseno	218-01-9	0.002	166
Metoxicloro	72-43-5	0.019	18.70	Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	0.002	27
Diclorvos	62-73-7	20	12.00	Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	0.002	240
Sulfotep	3689-24-5	0.0495*	49.50	Benzo(a)pireno	50-32-8	0.015	150
Tionazin	297-97-2	0.029*	29.00	Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	0.002	17
Profos	13194-48-4	0.1435*	143.50	Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	0.002	170
Dimetoato	60-51-5	6.20	359.50	Arsénico	7440-38-2	0.005	5.00
Diazinon	333-41-5	0.043	2.39	Cadmio	7440-43-9	0.00025	0.25
Disulfoton	298-04-4	6.00	57.50	Cromo	7440-47-3	0.085	85
Metil Paration	298-00-0	30	23.00	Cobre	7440-50-8	0.009	9.00
Fenclorfos	299-84-3	0.0035*	3.50	Mercurío	7439-97-6	0.026	26
Clorpirifos	2921-88-2	0.0035	5.19	Níquel	7440-02-0	0.052	52
Paration	56-38-2	0.013	0.76	Plomo	7439-92-1	0.0025	2.50
Protiofos	34643-46-4	0.027*	27.00	Selenio	7782-49-2	0.001	1.00
Famfur	52-85-7	0.027*	27.00	Zinc	7440-66-6	0.12	120

ECA: Estándar de Calidad Ambiental (US EPA, Environment Canada), *1/2 LD (Límite de detección), [a]Agua, [b]Sedimento.

Las funciones de pertenencia fueron construídas para persitencia (tiempo de vida media en sedimentos), factores de bioconcentracion en peces y valores de LC_{50} para peces y *Daphnia magna*. Las propiedades fisicoquímicas de las sustancias en estudio como los valores de LC_{50} fueron obtenidas de la base de datos de (Huijbregts et al, 2005). También se emplearon bases de datos experimentales de (Linders et al 1994), (Payet, J.2004),

(Mackay et al 2000), (Tomlin 2002). En el caso donde no se encontraron los datos experimentales, como en Dieldrin, Paration, Atrazina, Metomil, Dimetoato, Fenantreno, estos fueron estimados usando el modelo EPI Suite^{TM} (US EPA 2011b) (Ocampo-Duque et al., 2012). En las tablas 26 y 27 se presentan las propiedades para cada una de las sustancias estudiadas. En las figuras 8 y 9 se presentan las funciones de pertenencia para el primer y segundo sistema y en las tablas 28 y 29 se presentan los rangos de las funciones de pertenencia de los parámetros del modelo de riesgo ecológico.

Tabla 26. Persistencia, bioacumulación y toxicidad usados para el modelo de riesgo ecológico (Plaguicidas)

Sustancia	**Persistencia (días)**	**BCF (-)**	**Toxicidad Daphnia (mg/L)**	**Toxicidad Peces (mg/L)**
α-BHC	2.29E+03	3.03E+02	8.00E-02	1.40E+00
β-BHC	1.62E+03	3.32E+02	6.00E-02	1.00E+00
γ-BHC (lindano)	2.29E+03	9.12E+02	3.94E+00	3.95E+00
Heptacloro	2.29E+02	7.43E+03	6.00E-03	2.30E-02
Aldrin	2.29E+02	3.72E+03	3.00E-02	6.00E-02
Endosulfan-α	1.62E+03	6.01E+02	4.73E+00	8.77E-01
DDE	2.29E+03	5.13E+04	8.00E-03	1.60E-02
Dieldrin	2.29E+03	7.61E+03	6.00E-03	3.00E-02
Endrin	1.62E+03	1.87E+03	1.00E-03	1.00E-02
DDD	1.62E+03	2.95E+04	2.00E-04	4.50E-03
Endosulfan-β	1.62E+03	6.01E+02	4.73E+00	8.77E-01
DDT	2.29E+03	7.43E+04	1.00E-03	9.00E-03
Endrin Cetona	1.62E+03	4.79E+03	3.62E-03	2.10E-02
Metoxicloro	1.62E+03	2.17E+03	7.80E-04	5.20E-02
Diclorvos	3.38E+02	3.00E+00	8.03E+01	2.18E+02
Sulfotep	1.35E+02	4.79E+02	4.00E-04	1.60E-03
Tionazin	1.35E+02	8.28E+00	4.57E-02	7.69E-01
Profos	1.35E+02	5.75E+01	1.82E-02	2.07E-01
Dimetoato	1.35E+02	3.00E-01	4.60E-01	6.20E+00
Diazinon	2.29E+02	2.82E+01	3.97E+00	3.92E+00
Disulfoton	3.38E+02	1.00E+02	2.73E+00	2.48E+00
Metil paration	7.08E+01	5.40E+01	7.30E-03	2.70E+00
Fenclorfos	5.42E+02	2.34E+03	3.95E-03	2.38E-02
Clorpirifos	7.08E+01	1.70E+03	1.70E-03	3.00E-03
Paration	3.38E+02	3.39E+02	9.41E-03	8.15E-02
Protiofos	5.42E+02	4.68E+03	2.08E-03	9.59E-03
Famfur	3.38E+02	1.82E+01	3.47E-02	5.20E-01

Los rangos de la distribución fuzzy fueron definidos. Para concentración normalizada en agua y sedimentos (NoCa y NoCs) se tomó como máximo valor 2, con el fin, de tener una clasificación más clara entre bajo, medio, alto, muy alto y extremo para concentraciones.

La concentración normalizada se obtuvo de la relación de la concentración de la sustancia química en el agua y el estándar de calidad ambiental de la sustancia en el agua, tomando como referencia la USEPA y la legislación ambiental Canadiense. Los estándares de calidad ambiental (ECA) para las sustancias monitoreadas se presentan en a tabla 25. Valores de concentración por encima de 2 fueron considerados extremos. Valores de persistencia, bioacumulación, toxicidad en Daphnia y peces (Pimephales, Promelas, Cyprinados, Vanegatus, Salmo Gairdneri (Payet, J.2004). fueron establecidos teniendo en cuenta sustancias de referencia como dioxinas y furanos. El articulo de (Seguí, X et al., 2013) también fue tenido en cuenta para establecer los rangos de los parámetros. Los valores de riesgo ecológico fueron establecidos entre 0 – 1 (Expresados como %).

Tabla 27. Persistencia, bioacumulación y toxicidad usados para el modelo (Plaguicidas, HAPs y metales)

Sustancia	**Persistencia (días)**	**BCF (-)**	**Toxicidad Daphnia (mg/L)**	**Toxicidad Peces (mg/L)**
Carbaril	7.08E+01	4.37E+01	1.56E+01	2.64E+01
Simazina	2.29E+02	1.40E+01	9.21E+01	4.90E+01
Atrazina	7.08E+01	8.20E+00	3.60E+00	1.17E+01
Metomil	1.35E+02	1.22E+00	1.21E+02	4.09E+02
Diuron	3.38E+02	6.00E+01	1.40E+00	5.90E+00
Propanil	5.42E+02	2.19E+01	1.71E-02	1.91E-01
Acenaftileno	1.35E+02	3.80E+02	2.40E-01	4.79E+00
Fluoreno	1.35E+02	1.29E+03	1.20E+00	1.00E+02
Fenantreno	5.42E+02	1.66E+03	2.12E-01	3.00E-02
Antraceno	7.08E+02	9.12E+02	2.00E-02	1.19E-02
Pireno	5.42E+02	3.09E+03	5.00E-02	2.20E-01
Benzo(a)antraceno	5.42E+02	1.00E+04	1.00E-02	3.04E-02
Criseno	5.42E+02	6.03E+03	7.00E-04	5.23E-02
Benzo(b)fluoranteno	5.42E+02	1.00E+04	1.00E-02	1.73E-02
Benzo(k)fluoranteno	5.42E+02	1.01E+04	3.60E-02	2.60E-02
Benzo(a)pireno	5.42E+02	5.69E+03	5.00E-03	2.50E-02
In(1,2,3-cd)pireno	5.42E+02	2.86E+04	1.20E-02	8.00E-03
Benzo(g,h,i)perileno	5.42E+02	2.54E+04	1.20E-02	8.00E-03
Arsénico	1.00E+05	1.50E+02	4.80E-01	5.60E-01
Cadmio	1.00E+05	2.02E+02	1.30E-01	1.10E-01
Cromo	1.00E+05	4.00E+01	2.00E+00	1.60E+00
Cobre	1.00E+05	1.20E+02	5.00E-03	2.20E-02
Mercurío	1.00E+05	3.03E+03	9.00E-03	1.40E-02
Níquel	1.00E+05	8.70E+01	5.20E-01	4.70E-01
Plomo	1.00E+05	3.28E+02	9.00E-01	6.50E-01
Selenio	1.00E+05	5.00E+02	2.46E-01	1.35E+00
Zinc	1.00E+05	1.00E+03	1.50E+00	1.20E+00

Los conjuntos fuzzy fueron simétricamente distribuidos dentro del universo del discurso en entradas y salidas. Los cojuntos difusos para riesgo ecológico fueron clasificados en bajo, moderado, alto, muy alto y extremo. Las funciones de pertenencia de entradas y la salida del primer sistema se presentan en la figura 8, y corresponden a los criterios de clasificación que se dieron para las concentraciones las sustancias químicas (NoCa y NoCs). La salida del sistema es un valor adimensional con un rango que varía desde 0 hasta 1, para este caso, el valor 0 indica que no existe ningún riesgo ecológico, a medida que el valor adimensional se acerca a 1 el riesgo ecológico aumenta. En la figura 9 y en la Tabla 29 se visualizan las funciones de pertenecía para el segundo sistema. Este sistema se hizo con el propósito de agregarle al riesgo ecológico otras variables teóricas (persistencia, BCF, Toxicidad Daphnia y Toxicidad Peces).

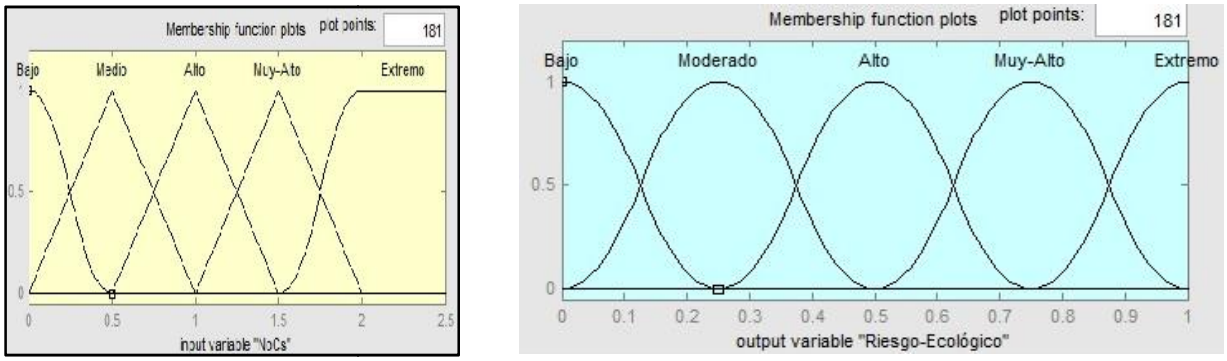


Figura 8. Funciones de Pertenencia para el primer sistema.

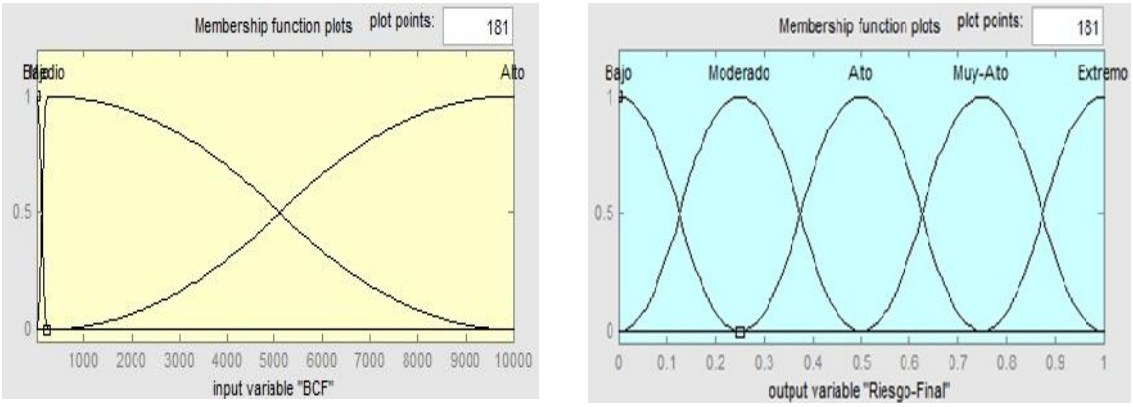


Figura 9. Funciones de pertenecía de las entradas y salida para el segundo sistema

Tabla 28. Funciones de pertenencia para el primer sistema

Entradas					
Parámetro	**Bajo**	**Medio**	**Alto**	**Muy-Alto**	**Extremo**
	Función z	Función triangular	Función triangular	Función triangular	Función S
	a b	a b c	a b c	a b c	a b
NoCa	0 0.5	0 0.5 1	0.5 1 1.5	1 1.5 2	1.5 2
NoCs	0 0.5	0 0.5 1	0.5 1 1.5	1 1.5 2	1.5 2
Salida					
	Bajo	**Moderado**	**Alto**	**Muy Alto**	**Extremo**
RiesgoEcológico	Función z	Función Pi	Función Pi	Función Pi	Función S
	a b	a b c d	a b c d	a b c d	a b
	0 0.25	0 0.25 0.25 0.5	0.25 0.5 0.5 0.75	0.5 0.75 0.75 1	0.75 1

Tabla 29. Funciones de pertenencia para el segundo sistema

Entradas					
Parámetro	**Bajo**	**Moderado**	**Alto**	**Muy-Alto**	**Extremo**
	Función Pi	Función Pi	Función Pi	Función Pi	Función S
	a b c d	a b c d	a b c d	a b c d	a b
Riesgo-ecológico	0 0.08 0.08 0.18	0.08 0.025 0.025 0.05	0.25 0.5 0.5 0.75	0.5 0.75 0.75 1	0.75 1
Parámetro		Bajo	Medio	Alto	
		Función z	Función Pi	Función S	
		a b	a b c d	a b	
Persistencia		70 200	70 200 200 50000	300 50000	
BCF		0.3 200	0.3 200 200 10000	200 10000	
Tox-Dap		1 24.9	0.1 0.5 1 25	0 0.5	
Tox-Pec		1 24.9	0.1 0.5 1 25	0 0.5	
Salida					
	Bajo	**Moderado**	**Alto**	**Muy Alto**	**Extremo**
Riesgo Final	Función z	Función Pi	Función Pi	Función Pi	Función S
	a b	a b c d	a b c d	a b c d	a b
	0 0.25	0 0.25 0.25 0.5	0.25 0.5 0.5 0.75	0.5 0.75 0.75 1	0.75 1

BCF: Factor de bioconcentración, zmf: Función z, trimf: Función triangular, smf: función sigmoidal, pimf: función piramidal.

La inferencia difusa se ejecuta por medio de reglas que relacionan las entradas con la salida. Para construir las reglas de inferencia se utilizaron expresiones normalmente empleadas por los expertos como las que se enuncian a continuación:

Regla 1. Si Concentración en agua es Alta y Persistencia es Alta entonces el Riesgo ecológico (RE) es Alto

Regla 2. Si toxicidad en Daphnia es alta y Concentración en sedimento es baja entonces el Riesgo ecológico (RE) es Bajo

De la misma forma, otras reglas fueron formuladas. Se construyeron en total 185 reglas entre simples, dobles y quíntuples. Las reglas permitieron hacer el cálculo del índice difuso de riesgo mediante el uso de palabras. La evaluación de las 185 reglas involucró la aplicación de tres operaciones secuenciales: integración de antecedentes, implicación y agregación. La integración de los antecedentes de las reglas se realiza mediante la operación AND. La implicación es aplicada a los conjuntos de los antecedentes para calcular el conjunto de la salida para esa regla y su grado de pertenencia. Finalmente, la agregación es la suma de las salidas de cada regla, con lo cual se logra obtener una única salida correspondiente al índice de riesgo (ver Figura 6). Procesamiento de Reglas, métodos de implicación y agregación. Para dar más claridad a continuación se detalla los componentes de una regla.

Tabla 30. Reglas de procesamiento del primer sistema

Reglas para el Primer sistema de inferencia difusa
Reglas Simples
1. If (NoCa is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Bajo)
2. If (NoCa is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Moderado)
3. If (NoCa is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
4. If (NoCa is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
5. If (NoCa is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
6. If (NoCs is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Bajo)
7. If (NoCs is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Moderado)
8. If (NoCs is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
9. If (NoCs is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
10. If (NoCs is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
Reglas Dobles
11. If (NoCa is Bajo) and (NoCs is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Bajo)
12. If (NoCa is Bajo) and (NoCs is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Moderado)
13. If (NoCa is Bajo) and (NoCs is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
14. If (NoCa is Bajo) and (NoCs is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
15. If (NoCa is Bajo) and (NoCs is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
16. If (NoCa is Medio) and (NoCs is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Moderado)
17. If (NoCa is Medio) and (NoCs is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Moderado)
18. If (NoCa is Medio) and (NoCs is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
19. If (NoCa is Medio) and (NoCs is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
20. If (NoCa is Medio) and (NoCs is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)

21. If (NoCa is Alto) and (NoCs is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
22. If (NoCa is Alto) and (NoCs is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
23. If (NoCa is Alto) and (NoCs is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Alto)
24. If (NoCa is Alto) and (NoCs is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
25. If (NoCa is Alto) and (NoCs is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
26. If (NoCa is Muy-Alto) and (NoCs is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
27. If (NoCa is Muy-Alto) and (NoCs is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
28. If (NoCa is Muy-Alto) and (NoCs is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
29. If (NoCa is Muy-Alto) and (NoCs is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Muy-Alto)
30. If (NoCa is Muy-Alto) and (NoCs is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
31. If (NoCa is Extremo) and (NoCs is Bajo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
32. If (NoCa is Extremo) and (NoCs is Medio) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
33. If (NoCa is Extremo) and (NoCs is Alto) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
34. If (NoCa is Extremo) and (NoCs is Muy-Alto) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)
35. If (NoCa is Extremo) and (NoCs is Extremo) then (Riesgo-Ecológico is Extremo)

Las 35 reglas para el primer sistema se muestran en la tabla 30, las primeras 10 reglas son sencillas y las otras 25 son reglas dobles. Para darle más rigurosidad al sistema, se le asignó un peso menor (0.6) a las reglas que únicamente contenían el conjunto bajo. Los resultados obtenidos indican que el mínimo valor que se obtendrá en la salida es 0.08, del valor de riesgo ecológico como resultado de fusificacion del sistema, correspondiente a las entradas NoCa=0 y NoCs=0. Para el segundo sistema se hicieron en total 150 reglas, de las cuales 5 son sencillas y corresponden a la entrada Riesgo-1 (el calculado con el primer sistema) que debe ser asociada al Riesgo-Final, 85 son reglas quíntuples ya que se deben relacionar todos los parámetros teóricos con el Riesgo-ecológico. Para saber que conjuntos de las entradas relacionar en la reglas quíntuples fue necesario hacer la tabla 28, en ella los parámetros se clasificaron como bajos (b), medios (m) y altos (a) y según el caso teniendo en cuenta las funciones de pertenencia hechas previamente; en total se establecieron 17 reglas que relacionan los cuatro parámetros teóricos, ya que muchas de ellas se repetían. Las 17 reglas se relacionan con cada conjunto que pueda tomar la entrada Riesgo-1, que en total son 5 (5*17=85). Por ultimo 60 reglas dobles que relacionan la entrada Riesgo-1 con cada uno de los cuatro parámetros teóricos.

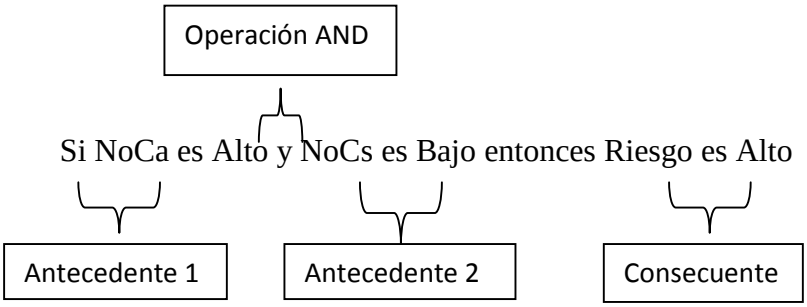


Figura 10. Componentes de una regla.

Se hizo un análisis de superficie de los sistemas de inferencia difusa para determinar el comportamiento del índice de Riesgo ecológico según la variación de sus parámetros. El análisis de superficie consiste en calcular el resultado del índice variando únicamente dos parámetros, dejando fijos los demás. Para el primer sistema, en donde se calcula un índice de riesgo teniendo en cuenta únicamente las concentraciones en Agua (NoCa) y en Sedimentos (NoCs). Se puede observar mediante la superficie de respuesta (Figura 11) que a medida que aumentan las concentraciones de NoCa y de NoCs, también aumenta el Riesgo-Ecológico, para mayor claridad, también se muestran los gráficos de las variaciones del riesgo a medida que cambia cada una de las variables de concentración.

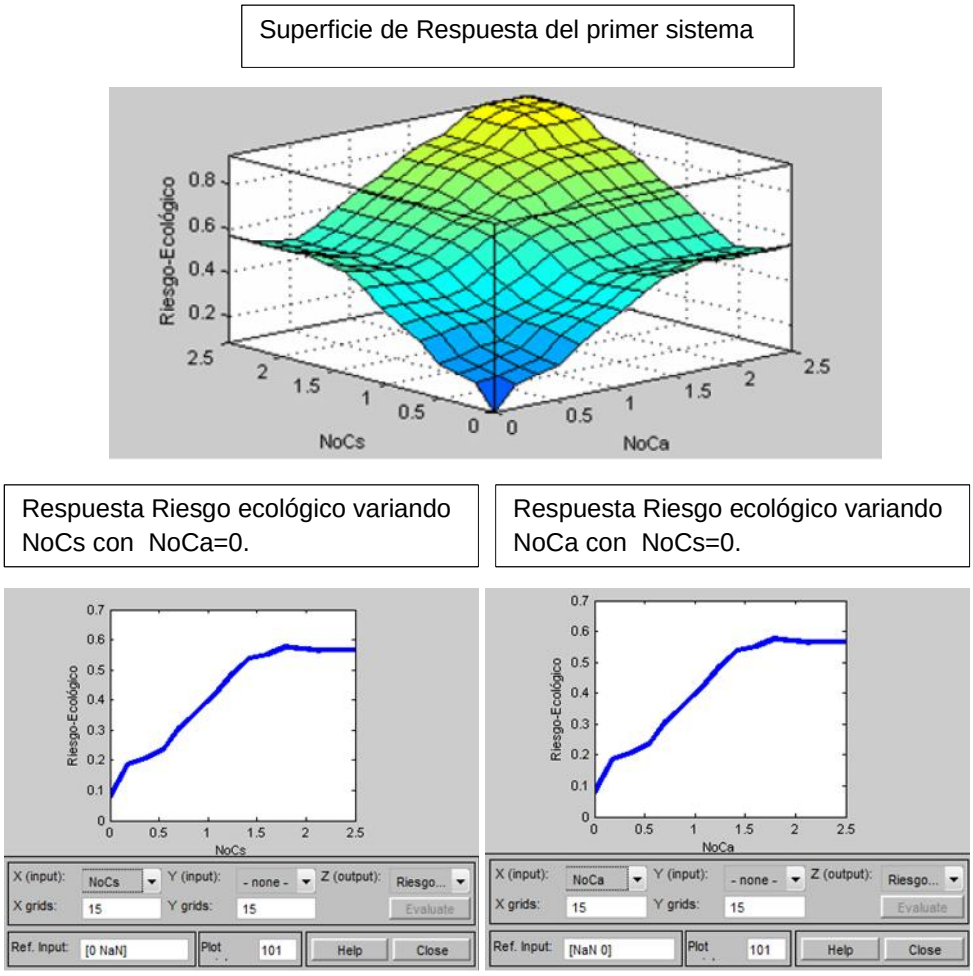


Figura 11. Superficie de Respuesta del primer sistema de inferencia difusa.

7.3 Resultados y discusión

El modelo fue construido tomando como principales propiedades de los contaminantes la persistencia, bioacumulación y toxicidad (PBT). El modelo se construyó integrando en un modelo fuzzy sustancias como plaguicidas organoclorados, organofosforados, tipo triazina, HAPs y metales pesados. Los plaguicidas organoclorados mostaron valores relativamente altos de PBT. Este tipo de sustancias no se degradan fácilmente y permanecen más tiempo en el medio ambiente. Igualmente los plagucidas organoclorados, HAPs y algunos metales presentan valores importantes de toxicidad. El sistema FIS permitió integrar el conjunto de

indicadores para proporcionar un valor de barrido subjetivo basado en la evaluación de riesgo ecológico. El sistema fuzzy indicó niveles de riesgo ecológico altos, dependiendo de los valores de entrada de cada uno de los parámteros de evaluación. Para el parámetro de concentración del contaminante en agua o sedimentos (NoCa y NoCs) valores de 1, indican que la concentración del contaminante en el medio ambiente es igual a su límite permisible generando una respuesta de riesgo ecológico. En este sentido, la concentración normalizada se puede interpretar como una relacion de caracterización del riesgo. La figura 9, donde se muestra la función de pertenencia del riesgo permite obtener valores de riesgo al interpretar el nivel de riesgo en términos lingüísticos. La respuesta fuzzy de riesgo bajo indica un riesgo ecológico bajo por parte de una sustancia en particular. Los grados de soporte menores que 1 para las reglas empleadas permitieron obtener un grado de calidad del agua de medio truncando las funciones de membresia a 0.5. Se usó el método de agregación para la unión de todos los fuzzy set truncados. La etapa final es la defuzzificación con una respuesta final numérica. El método de defuzzificación mas usado es el centroide, este método obtiene el área bajo la curva para la salida del fuzzy set (Ocampo-Duque et al., 2013). El mínimo valor de salida para riesgo ecológico del primer sistema fue de 0.08, correspondente a las entradas NoCa=0 y NoCs=0. El modelo fuzzy permitió identificar sustancias contaminantes en los 8 sitios de muestreo a lo largo del río. En la tabla 29 se muestra el riesgo ecológico para las sustancias monitoreadas en octubre de 2010. En el anexo 2 se presentan los valores de riesgo de las sustancias en La Balsa para el muestreo de Junio de 2010.

Con respecto a metales pesados, el riesgo ecológico estuvo por encima del 40% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Sn en casi todos los muestreos realizados en las 8 estaciones. El Cr presentó los niveles de riesgo más altos durante todos los muestreos realizados. Los valores de riesgo mas bajos estuvieron principalmente para As, Hg, Se y Zn. Plaguicidas organoclorados como Heptacloro, α-BHC, γ-BHC, Endosulfan-α, DDE, DDT, Dieldrin, Aldrin, Metoxicloro y Endrin cetona presentaron riesgos superíores al 60% en diferentes estaciones durante los tres muestreos realizados. Metoxicloro presentó el riesgo más alto (superíor al 80%) en estaciones como La Balsa, Hormiguero, Juanchito, Puerto Isaacs, Paso

de la Torre, Mediacanoa, Guayabal y Anacaro. Plaguicidas organofosforados como Diclorvos, Sulfotep, Profos, Dimetoato, Diazinon, Metil Paration, Clorpirifos, Paration, Protiofos, Tionazin, Famfur presentaron valores de riesgo ecológico por encima del 60% en diferentes estaciones durante los muestreos realizados. Plaguicidas como Simazina presentó valores de riesgo ecológico por encima del 80% en estaciones como Hormiguero, Paso de la Torre y Puente Guayabal. Atrazina y Diruon presentaron valores de riesgo ecológico por encima del 60% en diferentes estaciones durante los muestreos realizados. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) como Benzo(b)Fluoranteno presentaron valores de riesgo por encima del 80% en estaciones como Juanchito y Paso de la Torre. El Indeno(1,2,3-cd)pyrene y Pireno presentaron valores de riesgo superiores al 80% en Anacaro, estación ubicada al final del Departamento del Valle. En trabajos realizados con datos del río Cauca, combinando un método fuzzy estocástico con la modelación Montecarlo, la Simulación Montecarlo mejoró los resultados del índice de calidad del agua fuzzy en términos de la incertidumbre y subjetividad lingüística y de aleatoriedad de las mediciones reales (Ocampo-Duque, W et al 2013). Los resultados obtenidos con la metodología fuzzy-Montecarlo, proporcionaron una mejor evaluación conceptual, permitiendo predecir un deterioro de la calidad del agua del río aguas abajo, siendo afectado principalmente por descargas de municipios sin un tratamiento de aguas adecuado, cultivos intensivos de caña y actividad industrial. HAPs como Acenaftileno, Antraceno, Fluoreno, Benzo(ghi)Perileno, Pireno, Benzo(a)Antraceno, Benzo(b)Fluoranteno, Criseno y Benzo(k)Fluoranteno presentaron valores de riesgo ecológico superíores al 60% en diferentes estaciones. Una prueba de desempeño fue llevado a cabo para comparar la aproximación del modelo de riesgo ecológico fuzzy con el método de relacion de caracterización del riesgo. En la figura 12 se muestra la respuesta de riesgo ecológico del modelo fuzzy y la relacion de caracterización de riesgo en Juanchito (SP3) y Paso de la Torre (SP5).

Tabla 31. Sustancias químicas y sus valores de riesgo ecológico en el río Cauca en Octubre de 2010

	Riesgo							
Sustancia	**La Balsa**	**Hormiguero**	**Juanchito**	**P. Isaacs**	**P. de laTorre**	**Mediacanoa**	**Guayabal**	**Anacaro**
α-BHC	7,00	63,01	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
β-BHC	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
γ-BHC (lindano)	7,00	63,01	63,01	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Heptacloro	49,62	49,51	49,74	49,70	49,79	49,74	49,75	49,75
Aldrin	7,00	7,00	7,00	64,01	7,00	7,00	7,00	7,00
Endosulfan-α	7,00	7,00	63,01	7,00	63,01	7,00	7,00	7,00
DDE	7,00	7,00	64,91	7,00	64,91	64,91	7,00	7,00
Dieldrin	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Endrin	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
DDD	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Endosulfan-β	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
DDT	7,00	7,00	64,91	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Endrin cetona	62,23	62,23	62,23	62,23	62,23	62,23	62,23	62,23
Metoxicloro	86,47	86,47	86,47	86,47	86,47	86,47	86,47	86,47
Diclorvos	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Sulfotep	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Tionazin	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	60,67	7,00
Profos	60,90	7,00	7,00	7,00	60,60	60,90	7,00	7,00
Dimetoato	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Diazinon	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Disulfoton	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Metil paration	62,96	7,00	7,00	7,00	62,96	62,96	7,00	62,96
Fenclorfos	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Clorpirifos	63,01	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Paration	64,91	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Protiofos	7,00	7,00	7,00	62,46	7,00	62,46	7,00	7,00
Famfur	7,00	7,00	63,01	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Carbaril	7,00	7,00	7,00	7,00	54,66	7,00	7,00	7,00
Simazina	63,00	86,47	63,01	7,00	86,47	7,03	7,00	7,00
Atrazina	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	61,56	61,56	7,00
Metomil	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Diuron	7,00	7,00	62,83	62,00	62,83	62,00	51,33	7,00
Propanil	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Acenaftileno	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Fluoreno	37,15	7,00	60,67	60,67	60,67	59,75	56,36	61,70
Fenantreno	7,00	47,72	7,00	7,00	7,00	47,79	7,00	47,96
Antraceno	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02	50,02
Pireno	62,48	62,85	63,57	62,62	63,03	62,62	61,91	62,76
Benzo(a)antraceno	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	64,91	7,00
Criseno	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	63,38	7,00
Benzo(b)Fluoranteno	64,91	64,91	86,47	64,91	86,47	7,00	64,99	64,91
Benzo(k)Fluoranteno	64,91	64,91	48,48	7,00	64,68	7,00	64,71	7,00
Benzo(a)Pireno	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
In(1,2,3-cd)Pireno	7,00	7,00	64,91	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
Benzo(g,h,i)Perileno	64,91	64,91	7,00	58,54	64,91	7,00	7,00	7,00
As	40,31	40,63	40,81	44,20	46,66	40,51	40,55	40,57
Cd	64,16	64,13	64,13	64,13	64,13	64,16	64,14	64,15
Cr (VI)	80,26	80,25	75,25	80,23	80,29	66,45	80,16	80,16
Cu	68,31	73,33	73,33	73,33	73,33	65,68	73,33	72,92
Hg	50,00	50,00	63,95	49,76	49,63	41,91	49,63	50,00
Ni	64,88	64,97	64,33	64,79	64,85	63,93	64,75	64,75
Pb	62,43	62,51	62,45	62,50	62,50	62,52	62,52	62,52
Se	9,94	33,41	32,44	34,35	32,61	33,15	9,94	34,39
Zn	38,51	39,72	62,55	46,06	46,49	37,50	40,90	37,98

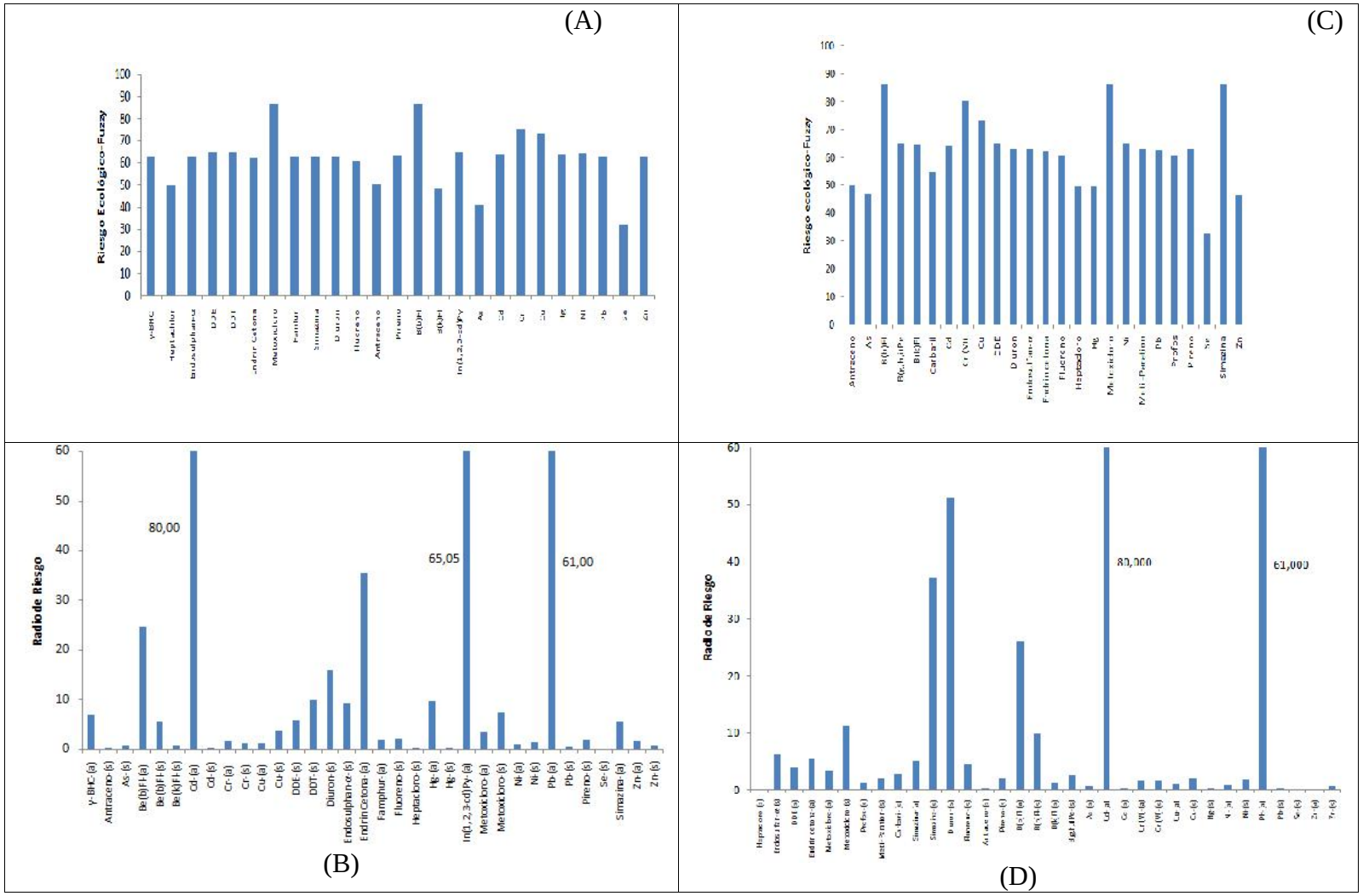


Figura 12. Comparación Riesgo ecológico fuzzy y Relacion de caracterización de riesgo en Aguas (a) y Sedimentos (s). Muestro en Juanchito (A), (B) y Paso de la Torre (C), (D); Octubre de 2010.

El modelo fuzzy permite identificar diferentes sustancias causantes de riesgo. Con el método de relacion de riesgo también es posible caracterizar el riesgo. Sin embargo con el método fuzzy el nivel de preocupación es mejor explicado, ya que las salidas de riesgo ecológico están convenientemente normalizadas de 0-100 despues del manejo lingüístico de la información. Es importante tener en cuenta para el manejo del riesgo por la presencia de sustancias químicas, el conocer el número de sustancias que sobrepasan los niveles de preocupación. Metodologías de evaluación de riesgo usando sistemas Fuzzy en el estudio de polución química en la Cuenca del río Ebro en España han sido usadas con éxito (Ocampo-Duque, W et al 2012). La frecuencia de distribución acumulada fue calculada con los valores de riesgo fuzzy de todas las sustancias presentes en el río Cauca. En la figura 13, se puede observar la comparación de frecuencia de distribución acumulada para los tres muestreos realizados en el río Cauca.

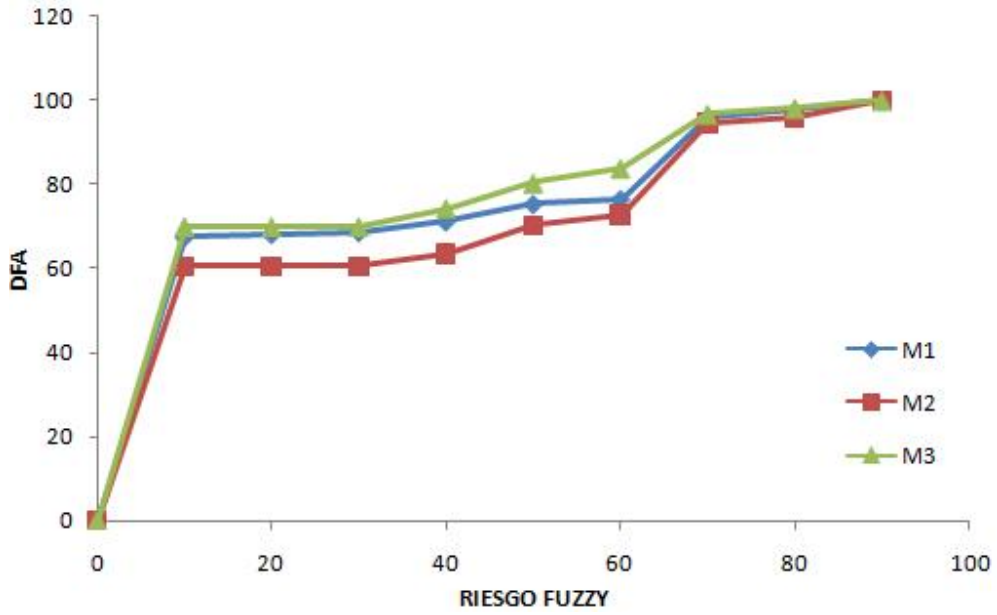


Figura 13. Frecuencia de distribución acumulada en el río Cauca.

Se puede observar en la figura 13 un incremento en los niveles de riesgo en el muestreo 2, muestreo realizado durante la época de invierno y donde se observó el incremento de las concentraciones de sustancias químicas en aguas y sedimentos comparado con los otros dos

muestreos. Se puede observar, que cuando se presentan niveles de riesgo superíores al 50%, el número de sustancias peligrosas incrementa en un 5 y 10% aproximadamente entre el muestreo 1 (Junio 2010) y muestreo 3 (Mayo 2011) respectivamente, observándose un decrecimiento de la distribución de frecuencia acumulada durante el muestreo 2 (Octubre 2010). En la tabla 30, se pueden observar las sustancias por muestreo con niveles de riesgo superiores al 50% en el muestreo de Octubre de 2010.

Tabla 32. Sustancias con riesgo superior al 50% en el río Cauca durante el segundo muestreo (Octubre de 2010)

Sitio	Octubre 2010
SP1	Heptacloro, Endrin cetona, Metoxicloro, Profos, Metil Paration, Clorpirifos, Paration, Simazina, Antraceno, Pireno, B(b)Fl, B(k)Fl, B(g,h,i)P, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb
SP2	α-BHC, γ-BHC, Heptacloro, Endrin cetona, Metoxicloro, Simazina, Antraceno, Pireno, B(b)Fl, B(k)Fl, B(g,h,i)P, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb
SP3	γ-BHC, Heptacloro, Endosulfan-α, DDE, DDT, Endrin cetona, Metoxicloro, Famfur, Simazina, Diuron, Fluoreno, Antraceno, Pyr, B(b)Fl, In(1,2,3-cd)Py, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
SP4	Heptacloro, Aldrin, Endrin cetona, Metoxicloro, Protiofos, Diuron, Flu, Ant, Pyr, B(b)Fl, B(g,h,i)P, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb
SP5	Heptacloro, Endosulfan-α, DDE, Endrin cetona, Metoxicloro, Profos, Metil Paration, Carbaril, Simazina, Diuron, Flu, Ant, Pyr, B(b)Fl, B(k)Fl, B(g,h,i)P, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb
SP6	Heptacloro, DDE, Endrin cetona, Metoxicloro, Profos, Metil paration, Protiofos, Atrazina, Diuron, Flu, Ant, Pyr, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb
SP7	Heptacloro, Endrin cetona, Metoxicloro, Tionazin, Atrazina, Diuron, Flu, Ant, Pyr, B(a)An, Cry, B(b)Fl, B(k)Fl, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb
SP8	Heptacloro, Endrin cetona, Metoxicloro, Metil Paration, Flu, Ant, Pyr, B(b)Fl, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb

7.4 Conclusiones y Recomendaciones

Un sistema fuzzy fue empleado para estudiar la contaminación química del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle. El modelo fuzzy permitió estimar el riesgo ecológico causado por diferentes sustancias químicas medidas en diferentes estaciones a lo largo del río. Los sitios que presentaron mayor contaminación fueron Juanchito, Paso de la Torre, Puente Guayabal y Anacaro. Los niveles más altos de riesgo ecológico fueron debidos principalmente a plaguicidas organoclorados, triazinas, HAPs y metales pesados como el Cr. La presencia de sustancias orgánicas persistentes y metales pesados puede ser debida a

descargadas por diferentes actividades industriales, principalmente de la ciudad de Cali y de la zona industrial de Yumbo, como también, las diferentes actividades agrícolas y el monocultivo de la caña de azúcar. Los resultados indican una alerta por la presencia de sustancias orgánicas y metales pesados (Con riesgo ecológico superior al 50%) en el río Cauca en su paso por el Departamento del Valle. El modelo propuesto es una alternativa de manejo de la calidad del agua del río Cauca en su paso por el Departamento del Valle. El modelo construido se basa en herramientas de la inteligencia artificial involucrando parámetros de gran importancia como la persistencia, bioacumulación, concentración y toxicidad de las sustancias químicas. El sistema difuso permitió conducir la incertidumbre y la subjetividad de la estimación del riesgo computando con palabras para obtener unas salidas numéricas más sensibles. El modelo es planteado como un indicador importante de los niveles de un contaminante que puede afectar potencialmente las aguas dulces de diferentes ecosistemas. El modelo permite realizar estudios de impactos por presencia de sustancias contaminantes, identificando aquellos sitios que requieren mayores medidas de protección, tales como el control de industrias por descargas de contaminantes a las fuentes acuosas o también para controlar el consumo de agua de río. Sin embargo, aunque el modelo se acerca a conocer el impacto por sustancias químicas, este no tiene en cuenta la sinergia entre ellas. Investigaciones futuras pueden enfocarse en el estudio de la sinergia entre sustancias orgánicas e inorgánicas, como también incluir metodologías ecotoxicológicas. El uso de muestreadores pasivos soportados en el uso de métodos ecotoxicológicos representarian un prometedor complemento del análisis químico para la evaluación del estado ecológico de los ríos. La vigilancia de las sustancias micro-contaminantes en el Valle del Cauca es prioritaria, y se debe incluir en los planes de control de la contaminación. Es necesaria una red de control de contaminación de las aguas, que no solo tenga en cuenta parámetros básicos sino también la presencia y evaluación de la toxicidad por sustancias químicas contaminantes como los plaguicidas e HAPs.

Agradecimientos

Se agradece a AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo) por el soporte financiero a través de los contratos D/026977/09 y D/031370/10, a

Colciencias (Colombia), Convocatoria 544-2008 Doctorados Nacionales, a los integrantes del grupo GICAMP Universidad del Valle, y a los Integrantes del grupo Producción más limpia Universidad Javeriana-Cali, a la Ingeniera Julieth Arcos por su gran colaboración en el desarrollo del sistema fuzzy.

Referencias

Camusso M, Galassi S, Vignati D. 2002. Assessment of river Po sediment quality by micropollutant analysis. Water Res 36:2491–2504.

Chau KW, Cheng CT, Li CW. 2002. Knowledge management system on flow and water quality modeling. Expert Syst Appl 22:321–330.

Chau KW. 2006. A review on integration of artificial intelligence into water quality modelling. Mar Pollut Bull 52:726–733.

Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca-CVC. Dirección Técnica Ambiental. UNIVERSIDAD DEL VALLE. 2007. El Río Cauca en su Valle alto: Un aporte al conocimiento de uno de los ríos más importantes de Colombia. Santiago de Cali. 400p.

Huijbregts MAJ, Struijs J, Goedkoop M, Heijungs R, Jan Hendriks A, van de Meent D. 2005. Human population intake fractions and environmental fate factors of toxic pollutants in life cycle impact assessment. Chemosphere 61:1495–1504.

Huang F, Wang X, Lou L, Zhou Z, Wu J. 2010. Spatial variation and source apportionment of water pollution in Qiantang River (China) using statistical techniques. Water Res 44:1562–1572.

Juraske R, Anton A, Castells F, Huijbregts MAJ. 2007. PestScreen: a screening approach for scoring and ranking pesticides by their environmental and toxicological concern. Environ Int 33:886–893.

Knekta E, Andersson PL, Johansson M, Tysklind M. 2004. AnovERPiew of OSPAR priority compounds and selection of a representative training set. Chemosphere 57:1495–1503.

Lermontov A, Yokoyama L, Lermontov M, Soares M. 2009. River quality analysis using fuzzy water quality index: Ribeira do Iguape river watershed, Brazil. Ecological Indicators 9, 1188–1197.

Linders JB, Jansma JW, Mensink BJ, Otermann K. 1994. Pesticides: benefaction or Pandora's Box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides (Report 679101014). National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands.

MacDonald D.D, Berguer T, Wood K, Brown J, Johnsen T, Haines M.L, Brydges K, MacDonald M.J, Smith S.L, Shaw D.P. 1999. A Compendium of Environmental Quality Benchmarks. Environment Canada.

Mackay D, Shiu WY, Ma KC. 2000. Physical-chemical properties and environmental fate handbook on CD-ROM. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Muttil N, Chau KW. 2006. Neural network and genetic programming for modelling coastal algal blooms. Int J Environ Pollut 28:223–238.

Muttil N, Chau KW. 2007. Machine learning paradigms for selecting ecologically significant input variables. Eng Appl Artif Intell 20:735–744.

Ocampo-Duque W, Ferré-Huguet N, Domingo JL, Schuhmacher M. 2006. Assessing water quality in rivers with fuzzy inference systems: a case study. Environ Int 32:733–742.

Ocampo-Duque W, Schuhmacher M, Domingo JL. 2007. A neural-fuzzy approach to classify the ecological status in surface waters. Environ Pollut 148:634–641.

Ocampo-Duque W, Osorio C, Piamba C, Schuhmacher M, Domingo J. 2013. Water quality analysis in rivers with non-parametric probability distributions and fuzzy inference systems: Application to the Cauca River, Colombia. Environment International 52, 17–28.

Ocampo-Duque, W; Juraske, R; Kumar, V; Nadal, M; Domingo, J; Schuhmacher, M. 2012. A concurrent neuro-fuzzy inference system for screening the ecological risk in rivers. Environ Sci Pollut Res, 19:983–999.

Ongley, E. 1998. Modernization of water quality programs in developing countries: issues of relevancy and cost efficiency. Water Quality Int. Sep/Oct, 37–42.

Payet, J. 2009. Assesing toxic impacts on Aquatic ecosystems in life cycle assessment (LCA). These. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.

Piamba C, Osorio C. 2012. Modelación estocástica de un índice difuso para evaluar la calidad del agua del río Cauca en el Departamento del Valle del Cauca. Trabajo grado para optar al título de Ingeniero Industrial. Universidad Javeriana-Cali.

Ross TJ. 2004. Fuzzy logic with engineering applications. John Wiley & Sons.

Seguí X, Pujolasus E, Betrò S, Àgueda A, Casal J, Ocampo-Duque W, Rudolph I, Barra R, Páez M, Barón E, Eljarrat E, Barceló D, Darbra R.M. 2013. Fuzzy model for risk assessment of persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. Environmental Pollution 178, 23-32.

Tomlin CDS. 2002. The e-pesticide manual, version 2.2. The British Crop Protection Council, Surray, UK.

Wang, B; Yu, G; Huang, J; Yu, Y; Hu, H; Wang, L. 2009. Tiered aquatic ecological risk assessment of organochlorine pesticides and their mixture in Jiangsu reach of Huaihe River, China, Environmen Monit Assess. 157, 29–42.

Wu CL, Chau KW (2006) Mathematical model of water quality rehabilitation with rainwater utilization? A case study at Haigang. Int J Environ Pollut 28:534–545.

Xie JX, Cheng CT, Chau KW, Pei YZ (2006) A hybrid adaptive timedelay neural network model for multi-step-ahead prediction of sunspot activity. Int J Environ Pollut 28:364–381.

US EPA Benchmarks. Available: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (Consulted: 04/05/2013).

US EPA (2011b) Estimation Program Interface Suite (EPI Suite™) v3.12. Office of Pollution Prevention and Toxics: Disponible en: http://www. epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm. (Consultada: 20/04/2013).

9.0 Anexos

Anexo 1. Concentraciones de metales pesados en aguas superficiales del río Cauca

Tabla 1. Contenido de metales pesados en aguas superficiales del río Cauca*

				Octubre 2009			
Sitio	**Al (mg/l)**	**As (mg/l)**	**Ba (mg/l)**	**Cd (mg/l)**	**Cr (mg/l)**	**Cu (mg/l)**	**Fe (mg/l)**
SP1	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.23
SP2	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	4.19
SP3	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.89
SP4	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.06
SP5	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.47
SP6	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.18
SP7	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.12
SP8	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.94
				Mayo 2010			
SP1	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	1.6
SP2	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.84
SP3	NM	NM	NM	0.079	<0.300	0.071	3.53
SP4	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	6.58
SP5	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.59
SP6	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.33
SP7	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.92
SP8	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	12.8
				Octubre 2010			
SP1	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.25
SP2	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	18.3
SP3	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	6.38
SP4	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	15.5
SP5	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.88
SP6	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	24.3
SP7	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.52
SP8	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	9.16
Límite EPA	**0.087**	**0.005**	**0.004**	**0.00025**	**0.085**	**0.009**	**0.3**

*Determinados por CVC, NM: No medido, ND: No detectado

Tabla 2. Contenido de metales pesados en aguas superficiales del río Cauca*

Sitio	Hg (µg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Se (mg/l)	Sn (mg/l)	Zn (mg/l)
				Octubre 2009			
SP1	ND	0.193	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.170
SP2	ND	0.120	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.038
SP3	<5.00	<0.106	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.03
SP4	ND	<0.106	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.153
SP5	ND	0.125	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.159
SP6	ND	0.194	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.154
SP7	ND	0.114	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.248
SP8	ND	<0.106	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.251
				Mayo 2010			
SP1	ND	0.134	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP2	ND	<0,106	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP3	<5,00	<0,106	<0.0900	<0.318	NM	NM	1.37
SP4	ND	0.124	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP5	ND	0.107	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP6	ND	0.121	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP7	ND	0.297	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP8	ND	0.292	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
				Octubre 2010			
SP1	ND	0.105	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP2	ND	0.407	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP3	<5.00	0.139	<0.0900	<0.305	NM	NM	0.192
SP4	ND	0.246	<0.0900	<0.305	NM	NM	0.034
SP5	ND	0.101	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP6	ND	0.652	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP7	ND	<0,0672	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP8	ND	0.134	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
Límite EPA	**0.026**	**0.12**	**0.052**	**0.0025**	**0.001**	**0.073**	**0.12**

*Determinados por CVC, NM: No medido, ND: No detectado

Anexo 2. Resultados fuzzy para el muestreo de Junio de 2010

Tabla 1. Resultados de riesgo fuzzy de sustancias en estudio para la Balsa en Junio de 2010

	Sistema 1			Sistema 2					Pertenencias				
Sustancia	**NoCa**	**NoCs**	**Riesgo**	**Pers.**	**BCF**	**TOXDA**	**TOXPE**	**Riesgo final**	**B**	**M**	**A**	**M-A**	**E**
α-BHC	0.00	0.00	0.08	2292.00	303.00	0.08	1.40	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
β-BHC	0.00	0.00	0.08	1620.83	332.00	0.06	1.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
γ-BHC (lindano)	0.00	0.00	0.08	2292.00	912.01	3.94	3.95	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Heptacloro	0.00	0.00	0.08	229.00	7430.00	0.01	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Aldrin	0.00	0.00	0.08	229.00	3720.00	0.03	0.06	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endosulfan-α	0.00	0.00	0.08	1620.83	601.00	4.73	0.88	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
DDE	0.00	0.00	0.08	2292.00	51300.00	0.01	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Dieldrin	0.00	0.00	0.08	2292.00	7610.00	0.01	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endrin	0.00	0.00	0.08	1620.83	1870.00	0.00	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
DDD	0.00	0.00	0.08	1620.83	29500.00	0.00	0.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endosulfan-β	0.00	0.00	0.08	1620.83	601.00	4.73	0.88	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
DDT	0.00	0.00	0.08	2292.00	74300.00	0.00	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endrin cetona	0.00	0.00	0.08	1620.83	4786.30	0.00	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Methoxicloro	0.00	0.00	0.08	1620.83	2170.00	0.00	0.05	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Diclorvos	0.00	2.00	0.56	337.50	3.00	80.30	218.00	0.63	0.00	0.00	0.46	0.54	0.00
Sulfotep	0.00	0.00	0.08	135.00	478.63	0.00	0.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Tionazin	0.00	0.00	0.08	135.00	8.28	0.05	0.77	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Profos	0.00	2.00	0.56	135.00	57.54	0.02	0.21	0.61	0.00	0.00	0.62	0.38	0.00
Dimetoato	0.00	2.00	0.56	135.00	0.30	0.46	6.20	0.61	0.00	0.00	0.64	0.36	0.00
Diazinon	2.53	0.00	0.56	229.00	28.18	3.97	3.92	0.63	0.00	0.00	0.46	0.54	0.00
Disulfoton	0.00	0.00	0.08	337.50	100.00	2.73	2.48	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Metil paration	0.00	0.00	0.08	70.83	54.00	0.01	2.70	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Fenclorvos	0.00	0.00	0.08	541.67	2344.23	0.00	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Clorpirifos	0.00	0.00	0.08	70.83	1700.00	0.00	0.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Paration	0.00	0.00	0.08	337.50	338.84	0.01	0.08	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Protiofos	0.00	0.00	0.08	541.67	4677.35	0.00	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Famfur	0.00	0.00	0.08	337.50	18.20	0.03	0.52	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Carbaril	0.00	0.00	0.08	70.83	43.65	15.60	26.40	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Simazina	0.00	0.00	0.08	229.00	14.00	92.10	49.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Atrazina	33.01	0.35	0.50	70.83	8.20	3.60	11.70	0.61	0.00	0.00	0.64	0.36	0.00
Methomil	0.00	0.00	0.08	135.00	1.22	121.00	409.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Diuron	0.00	0.00	0.08	337.50	60.00	1.40	5.90	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Propanil	0.00	0.00	0.08	541.67	21.88	0.02	0.19	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Acenaftileno	0.08	0.00	0.15	135.00	380.19	0.24	4.79	0.36	0.00	0.62	0.38	0.00	0.00
Fluoreno	0.00	0.00	0.08	135.00	1288.25	1.20	100.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Fenantreno	0.00	0.00	0.08	541.67	1659.59	0.21	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Antraceno	0.00	0.00	0.08	708.33	912.00	0.02	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Pireno	0.00	0.00	0.08	541.67	3090.30	0.05	0.22	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)antraceno	0.00	0.00	0.08	541.67	10000.00	0.01	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Criseno	0.00	0.00	0.08	541.67	6025.60	0.00	0.05	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(b)Fluoranteno	0.00	0.00	0.08	541.67	10000.00	0.01	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(k)Fluoranteno	0.00	0.00	0.08	541.67	10100.00	0.04	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)Pireno	0.00	0.00	0.08	541.67	5690.00	0.01	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
In(1,2,3-cd)pireno	0.00	0.00	0.08	541.67	28600.00	0.01	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(g,h,i)perileno	0.00	9.29	0.56	541.67	25400.00	0.01	0.01	0.65	0.00	0.00	0.33	0.67	0.00
As	0.00	0.72	0.31	100000.00	150.00	0.48	0.56	0.41	0.00	0.25	0.75	0.00	0.00
Cd	80.00	0.22	0.52	100000.00	202.00	0.13	0.11	0.64	0.00	0.00	0.38	0.62	0.00
Cr (VI)	1.76	1.91	0.82	100000.00	40.00	2.00	1.60	0.80	0.00	0.00	0.00	0.91	0.09
Cu	1.11	1.96	0.66	100000.00	120.00	0.01	0.02	0.73	0.00	0.00	0.01	0.99	0.00
Hg	0.00	0.22	0.19	100000.00	3030.00	0.01	0.01	0.50	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
Ni	0.87	2.09	0.58	100000.00	87.00	0.52	0.47	0.65	0.00	0.00	0.34	0.66	0.00
Pb	64.00	0.30	0.51	100000.00	328.00	0.90	0.65	0.63	0.00	0.00	0.50	0.50	0.00
Se	0.00	0.06	0.14	100000.00	500.00	0.25	1.35	0.30	0.00	0.90	0.10	0.00	0.00
Zn	0.13	0.70	0.31	100000.00	1000.00	1.50	1.20	0.40	0.00	0.30	0.70	0.00	0.00

Anexo 3. Concentraciones de metales en aguas superficiales del río Cauca

Tabla 1. Contenido de metales pesados en aguas superficiales del río Cauca*

Sitio	Al (mg/l)	As (mg/l)	Ba (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)
Octubre 2009							
SP1	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.23
SP2	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	4.19
SP3	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.89
SP4	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.06
SP5	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.47
SP6	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.18
SP7	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.12
SP8	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.94
Mayo 2010							
SP1	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	1.6
SP2	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.84
SP3	NM	NM	NM	0.079	<0.300	0.071	3.53
SP4	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	6.58
SP5	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.59
SP6	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.33
SP7	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.92
SP8	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	12.8
Octubre 2010							
SP1	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	2.25
SP2	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	18.3
SP3	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	6.38
SP4	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	15.5
SP5	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.88
SP6	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	24.3
SP7	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	3.52
SP8	NM	NM	NM	<0.0400	<0.300	<0.0200	9.16
Límite EPA	**0.087**	**0.005**	**0.004**	**0.00025**	**0.085**	**0.009**	**0.3**

*Determinados por CVC, NM: No medido, ND: No detectado

Tabla 2. Contenido de metales pesados en aguas superficiales del río Cauca*

Sitio	Hg (µg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Se (mg/l)	Sn (mg/l)	Zn (mg/l)
Octubre 2009							
SP1	ND	0.193	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.170
SP2	ND	0.120	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.038
SP3	<5.00	<0.106	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.03
SP4	ND	<0.106	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.153
SP5	ND	0.125	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.159
SP6	ND	0.194	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.154
SP7	ND	0.114	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.248
SP8	ND	<0.106	<0.0900	<0.318	NM	NM	0.251
Mayo 2010							
SP1	ND	0.134	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP2	ND	<0,106	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP3	<5,00	<0,106	<0.0900	<0.318	NM	NM	1.37
SP4	ND	0.124	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP5	ND	0.107	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP6	ND	0.121	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP7	ND	0.297	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
SP8	ND	0.292	<0.0900	<0.318	NM	NM	<0.0300
Octubre 2010							
SP1	ND	0.105	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP2	ND	0.407	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP3	<5.00	0.139	<0.0900	<0.305	NM	NM	0.192
SP4	ND	0.246	<0.0900	<0.305	NM	NM	0.034
SP5	ND	0.101	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP6	ND	0.652	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP7	ND	<0,0672	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
SP8	ND	0.134	<0.0900	<0.305	NM	NM	<0.0300
Límite EPA	**0.026**	**0.12**	**0.052**	**0.0025**	**0.001**	**0.073**	**0.12**

*Determinados por CVC, NM: No medido, ND: No detectado

Anexo 4. Resultados fuzzy para el muestreo de Junio de 2010

Tabla 1. Resultados de riesgo fuzzy de sustancias en estudio para la Balsa en Junio de 2010

	Sistema 1			Sistema 2					Pertenencias				
Sustancia	**NoCa**	**NoCs**	**Riesgo**	**Pers.**	**BCF**	**TOXDA**	**TOXPE**	**Riesgo final**	**B**	**M**	**A**	**M-A**	**E**
α-BHC	0.00	0.00	0.08	2292.00	303.00	0.08	1.40	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
β-BHC	0.00	0.00	0.08	1620.83	332.00	0.06	1.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
γ-BHC (lindano)	0.00	0.00	0.08	2292.00	912.01	3.94	3.95	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Heptacloro	0.00	0.00	0.08	229.00	7430.00	0.01	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Aldrin	0.00	0.00	0.08	229.00	3720.00	0.03	0.06	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endosulfan-α	0.00	0.00	0.08	1620.83	601.00	4.73	0.88	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
DDE	0.00	0.00	0.08	2292.00	51300.00	0.01	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Dieldrin	0.00	0.00	0.08	2292.00	7610.00	0.01	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endrin	0.00	0.00	0.08	1620.83	1870.00	0.00	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
DDD	0.00	0.00	0.08	1620.83	29500.00	0.00	0.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endosulfan-β	0.00	0.00	0.08	1620.83	601.00	4.73	0.88	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
DDT	0.00	0.00	0.08	2292.00	74300.00	0.00	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Endrin cetona	0.00	0.00	0.08	1620.83	4786.30	0.00	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Methoxicloro	0.00	0.00	0.08	1620.83	2170.00	0.00	0.05	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Diclorvos	0.00	2.00	0.56	337.50	3.00	80.30	218.00	0.63	0.00	0.00	0.46	0.54	0.00
Sulfotep	0.00	0.00	0.08	135.00	478.63	0.00	0.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Tionazin	0.00	0.00	0.08	135.00	8.28	0.05	0.77	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Profos	0.00	2.00	0.56	135.00	57.54	0.02	0.21	0.61	0.00	0.00	0.62	0.38	0.00
Dimetoato	0.00	2.00	0.56	135.00	0.30	0.46	6.20	0.61	0.00	0.00	0.64	0.36	0.00
Diazinon	2.53	0.00	0.56	229.00	28.18	3.97	3.92	0.63	0.00	0.00	0.46	0.54	0.00
Disulfoton	0.00	0.00	0.08	337.50	100.00	2.73	2.48	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Metil paration	0.00	0.00	0.08	70.83	54.00	0.01	2.70	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Fenclorvos	0.00	0.00	0.08	541.67	2344.23	0.00	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Clorpirifos	0.00	0.00	0.08	70.83	1700.00	0.00	0.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Paration	0.00	0.00	0.08	337.50	338.84	0.01	0.08	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Protiofos	0.00	0.00	0.08	541.67	4677.35	0.00	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Famfur	0.00	0.00	0.08	337.50	18.20	0.03	0.52	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Carbaril	0.00	0.00	0.08	70.83	43.65	15.60	26.40	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Simazina	0.00	0.00	0.08	229.00	14.00	92.10	49.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Atrazina	33.01	0.35	0.50	70.83	8.20	3.60	11.70	0.61	0.00	0.00	0.64	0.36	0.00
Methomil	0.00	0.00	0.08	135.00	1.22	121.00	409.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Diuron	0.00	0.00	0.08	337.50	60.00	1.40	5.90	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Propanil	0.00	0.00	0.08	541.67	21.88	0.02	0.19	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Acenaftileno	0.08	0.00	0.15	135.00	380.19	0.24	4.79	0.36	0.00	0.62	0.38	0.00	0.00
Fluoreno	0.00	0.00	0.08	135.00	1288.25	1.20	100.00	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Fenantreno	0.00	0.00	0.08	541.67	1659.59	0.21	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Antraceno	0.00	0.00	0.08	708.33	912.00	0.02	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Pireno	0.00	0.00	0.08	541.67	3090.30	0.05	0.22	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)antraceno	0.00	0.00	0.08	541.67	10000.00	0.01	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Criseno	0.00	0.00	0.08	541.67	6025.60	0.00	0.05	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(b)Fluoranteno	0.00	0.00	0.08	541.67	10000.00	0.01	0.02	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(k)Fluoranteno	0.00	0.00	0.08	541.67	10100.00	0.04	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(a)Pireno	0.00	0.00	0.08	541.67	5690.00	0.01	0.03	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
In(1,2,3-cd)pireno	0.00	0.00	0.08	541.67	28600.00	0.01	0.01	0.07	0.84	0.16	0.00	0.00	0.00
Benzo(g,h,i)perileno	0.00	9.29	0.56	541.67	25400.00	0.01	0.01	0.65	0.00	0.00	0.33	0.67	0.00
As	0.00	0.72	0.31	100000.00	150.00	0.48	0.56	0.41	0.00	0.25	0.75	0.00	0.00
Cd	80.00	0.22	0.52	100000.00	202.00	0.13	0.11	0.64	0.00	0.00	0.38	0.62	0.00
Cr (VI)	1.76	1.91	0.82	100000.00	40.00	2.00	1.60	0.80	0.00	0.00	0.00	0.91	0.09
Cu	1.11	1.96	0.66	100000.00	120.00	0.01	0.02	0.73	0.00	0.00	0.01	0.99	0.00
Hg	0.00	0.22	0.19	100000.00	3030.00	0.01	0.01	0.50	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
Ni	0.87	2.09	0.58	100000.00	87.00	0.52	0.47	0.65	0.00	0.00	0.34	0.66	0.00
Pb	64.00	0.30	0.51	100000.00	328.00	0.90	0.65	0.63	0.00	0.00	0.50	0.50	0.00
Se	0.00	0.06	0.14	100000.00	500.00	0.25	1.35	0.30	0.00	0.90	0.10	0.00	0.00
Zn	0.13	0.70	0.31	100000.00	1000.00	1.50	1.20	0.40	0.00	0.30	0.70	0.00	0.00

Anexo 5. Concentraciones plaguicidas en agua

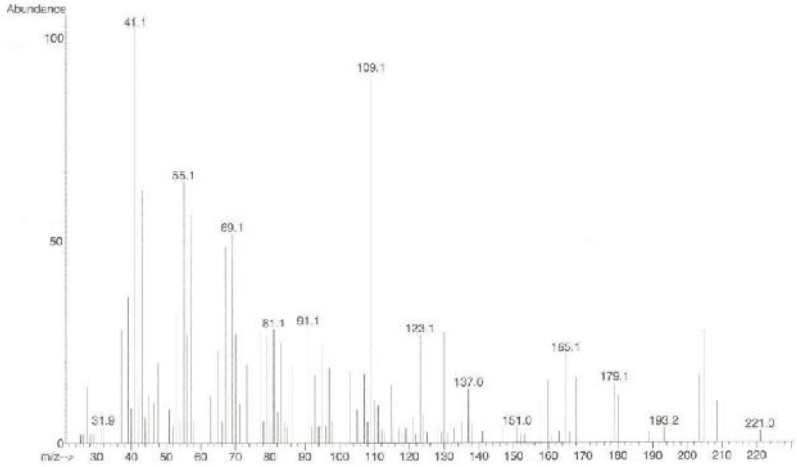
Tabla 1. Concentración media de plaguicidas en aguas del río Cauca en las 8 estaciones de muestreo. (µg/L)

Compuestos	Benchmark	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP8
α-BHC	0.01*	ND	ND	0.008±0.00	0.051±0.0030	ND	0.008±0.00	ND	0.008±0.00
β-BHC	0.01*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-BHC	0.01*	ND	ND	0.023±0.01	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	0.051*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	0.2**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	0.036*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrin	3*	ND	ND	ND	0.013±0.001	0.004±0.00	0.004±0.00	ND	0.004±0.00
Dieldrin	5**	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
Endrin	0.0005*	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND	ND
Endrin cetona	0.051*	0.400±0.00	0.600±0.72	0.603±0.07	0.160±0.00	0.097±0.00	0.207±0.04	0.373±0.13	0.303±0.03
Endosulfan-α	0.056*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan-β	0.011*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	0.0019*	ND	0.008±0.00	0.008±0.00	0.008±0.00	0.008±0.00	0.008±0.00	0.008±0.00	0.008±0.00
Metoxicloro	0.019*	0.022±0.00	0.022±0.00	0.022±0.00	0.022±0.00	0.022±0.00	0.022±0.00	0.022±0.00	0.022±0.00
∑ OCs		0.422±0.00	0.630±0.72	0.665±0.07	0.254±0.003	0.131±0.00	0.249±0.04	0.403±0.13	0.346±0.03
Diclorvos	1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sulfotep	0.1***	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tionazin	0.1***	ND	ND	ND	ND	0.019±0.00	ND	0.080±0.05	ND
Profos	0.1**	ND	ND	0.096±0.00	0.096±0.00	ND	ND	ND	ND
Dimetoato	6.2*	ND	ND	ND	ND	0.240±0.00	ND	ND	ND
Diazinon	0.043*	0.036±0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Disulfoton	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Paration	0.013*	0.372±0.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metil Paration	0.1**	5.567±5.8	ND	0.015±0.00	0.015±0.00	ND	ND	0.015±0.00	ND
Fenclorvos	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	0.0035*	0.015±0.00	ND	0.015±0.00	ND	ND	0.015±0.00	ND	ND
Protiofos	0.1**	ND	ND	ND	0.067±0.07	ND	ND	ND	ND
Famfur	0.1**	ND	ND	0.018±0.00	ND	ND	ND	ND	ND
∑ OPs		5.990±5.8	ND	0.144±0.00	0.178±0.07	0.259±0.00	0.015±0.00	0.095±0.05	ND
Carbaril	0.2*	ND	ND	4.150±0.5	ND	ND	0.001±0.00	0.000	ND
Simazina	0.1**	0.003±0.00	26.333±2.0	18.667±5.0	ND	17.333±2.0	0.007±0.00	65.590±3.0	ND
Atrazina	1.8*	19.806±0.3	ND	ND	37.333±3.0	ND	88.830±2.08	32.958±3.61	ND
Metomil	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND
Diuron	0.1**	ND	ND	ND	14.667±3.0	ND	31.000±4.0	49.333±2.0	ND
Propanil	0.1**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000	ND
∑ OP		19.810±0.3	26.333±2.0	22.817±5.02	52.000±4.24	17.333±2.0	119.838±4.51	147.882±5.10	ND
Total Plaguicidas		26.22±5.81	26.96±2.12	23.62±5.02	52.84±4.24	17.72±2.0	120.1±4.51	148.38±5.10	0.34±0.03

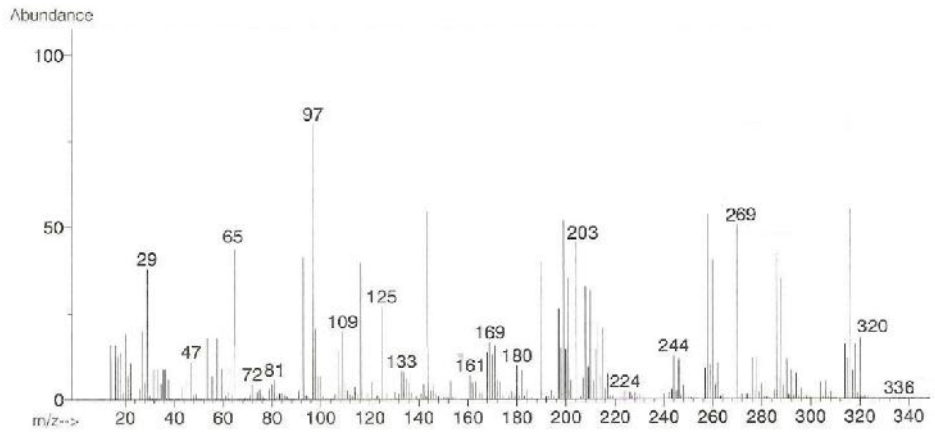
*Limites permisibles EPA, **Límites permisibles Environment Canadá, ***Límites permisibles agua potable WHO. OCs: Plaguicidas organoclorados, OPs: Plaguicidas organofosforados, OP: Otros plaguicidas, ND: No detectado.

Anexo 6. (a) Espectro de masas de Diclorvos en Mediacanoa para el muestreo de Junio de 2010. (b) Espectro de masas de Sulfotep en Puerto Isaacs.

(a)



(b)



Anexo 7. Confirmación de HAPs por GC-MS modo SIM para muestras de agua de Octubre de 2010 a) La Balsa, b) Hormiguero, c) Juanchito, d) Puerto Isaacs, e) Paso de la Torre, f) Mediacanoa, g) Puente Guayabal y h) Anacaro.

a)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1	9.96	128.00	1124	169	0.00	ppm	0.00	Naphthalene (CAS)
2		152.00			N.D.	(Peak)	ppm	Acenaphthylene
3	11.06	154.00	3086	1054	0.00	ppm	0.00	Acenaphthene
4	16.19	166.00	1108	418	0.00	ppm	0.00	Fluorene
5		178.00			N.D.	(Ref)	ppm	Phenanthrene
6	17.81	178.00	1289	287	0.00	ppm	0.00	Anthracene
7		202.00			N.D.	(Ref)	ppm	Fluoranthene
8	20.93	202.00	3351	551	0.00	ppm	0.00	Pyrene
9		228.00			N.D.	(Ref)	ppm	Benz[a]anthracene
10	-	228.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

b)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1	-	128.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Naphthalene (CAS)
2	-	152.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Acenaphthylene
3	-	154.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Acenaphthene
4	-	166.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluorene
5	17.59	178.00	1061	205	0.00	ppm	0.00	Phenanthrene
6		178.00			N.D.	(Ref)	ppm	Anthracene
7		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Fluoranthene
8		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Pyrene
9		228.00			N.D.	(Peak)	ppm	Benz[a]anthracene
10	-	228.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

c)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1	-	128.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Naphthalene (CAS)
2	-	152.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Acenaphthylene
3	-	154.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Acenaphthene
4	-	166.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluorene
5	-	178.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Phenanthrene
6	-	178.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Anthracene
7	-	202.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluoranthene
8		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Pyrene
9		228.00			N.D.	(Peak)	ppm	Benz[a]anthracene
10		228.00			N.D.	(Peak)	ppm	Chrysene
11		252.00			N.D.	(Ref)	ppm	benzo(b)fluoranteno
12	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14	30.11	276.00	1009	163	0.00	ppm	0.00	Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

d)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1	-	128.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Naphthalene (CAS)
2	-	152.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Acenaphthylene
3	13.70	154.00	1583	711	0.00	ppm	0.00	Acenaphthene
4	-	166.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluorene
5	-	178.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Phenanthrene
6		178.00			N.D.	(Peak)	ppm	Anthracene
7		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Fluoranthene
8	20.98	202.00	1094	380	0.00	ppm	0.00	Pyrene
9		228.00			N.D.	(Peak)	ppm	Benz[a]anthracene
10	-	228.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

e)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1		128.00			N.D.	(Peak)	ppm	Naphthalene (CAS)
2	-	152.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Acenaphthylene
3	-	154.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Acenaphthene
4		166.00			N.D.	(Peak)	ppm	Fluorene
5		178.00			N.D.	(Peak)	ppm	Phenanthrene
6		178.00			N.D.	(Peak)	ppm	Anthracene
7	-	202.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluoranthene
8		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Pyrene
9	-	228.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benz[a]anthracene
10		228.00			N.D.	(Peak)	ppm	Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12		252.00			N.D.	(Peak)	ppm	Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14		276.00			N.D.	(Peak)	ppm	Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

f)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1	10.11	128.00	1001	240	0.00	ppm	0.00	Naphthalene (CAS)
2		152.00			N.D.	(Peak)	ppm	Acenaphthylene
3	14.08	154.00	1246	309	0.00	ppm	0.00	Acenaphthene
4		166.00			N.D.	(Peak)	ppm	Fluorene
5	17.60	178.00	26687	7758	0.00	ppm	0.00	Phenanthrene
6	17.60	178.00	26117	7925	0.00	ppm	0.00	Anthracene
7	-	202.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluoranthene
8	21.04	202.00	1492	195	0.00	ppm	0.00	Pyrene
9	-	228.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Benz[a]anthracene
10	-	228.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

g)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1	-	128.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Naphthalene (CAS)
2	-	152.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Acenaphthylene
3		154.00			N.D.	(Peak)	ppm	Acenaphthene
4		166.00			N.D.	(Peak)	ppm	Fluorene
5	-	178.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Phenanthrene
6	-	178.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Anthracene
7	-	202.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluoranthene
8	20.95	202.00	17196	1722	0.00	ppm	0.00	Pyrene
9	24.11	228.00	9083	804	0.00	ppm	0.00	Benz[a]anthracene
10	24.11	228.00	6717	554	0.00	ppm	0.00	Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12	26.53	252.00	4911	496	0.00	ppm	0.00	Benzo[k]fluoranthene
13	-	252.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Benzo[e]pyrene
14		276.00			N.D.	(Peak)	ppm	Indeno(1,2,3)pireno
15		276.00			N.D.	(Peak)	ppm	Benzo[ghi]perylene

h)

Quantitative Result Table

ID#	R.Time	m/z	Area	Height	Conc.	Conc.Unit	Recovery	Name
1		128.00			N.D.	(Peak)	ppm	Naphthalene (CAS)
2		152.00			N.D.	(Peak)	ppm	Acenaphthylene
3	-	154.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Acenaphthene
4	-	166.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Fluorene
5	17.72	178.00	1478	214	0.00	ppm	0.00	Phenanthrene
6	-	178.00	---	---	N.D.	(Ref)	ppm	- Anthracene
7		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Fluoranthene
8		202.00			N.D.	(Peak)	ppm	Pyrene
9	-	228.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benz[a]anthracene
10	-	228.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Chrysene
11	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- benzo(b)fluoranteno
12	-	252.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[k]fluoranthene
13		252.00			N.D.	(Peak)	ppm	Benzo[e]pyrene
14		276.00			N.D.	(Peak)	ppm	Indeno(1,2,3)pireno
15	-	276.00	---	---	N.D.	(Peak)	ppm	- Benzo[ghi]perylene

Anexo 8. Planilla de muestreo río Cauca

PLANILLA MUESTREO RÍO CAUCA

Fecha: 10, 11 y 12 de mayo de 2011
Hora de salida:
Hora de llegada:

NOMBRE	CC/NIT	EPS	FIRMA
Rodrigo Sarria			
Angélica Varón			

PARÁMETROS DE MUESTREO CALIDAD DE AGUA

FECHA	HORA	ESTACIÓN	COORDENADAS		pH	OD	POR	COND µs/cm	T ºC	OBSERVACIONES
10/05/2011	10:55	La Balsa	N: 03º05'10.9"	W: 76º35'36.8"	6,70	1,40	-8	57	23	
10/05/2011	1:50	Hormiguero	N: 03º18'05.0"	W: 76º28'37.0"	6,97	1,41	-15	74	23,4	
10/05/2011	4:30	Juanchito	N: 03º27'01.4"	W: 76º28'32.7"	7,00	1,26	-13	93	23,4	
11/05/2011	11:35	P. Torre	N: 03º32'53.8"	W: 76º29'09.3"	7,13	0,98	-15	131	25,5	
11/05/2011	12:48	P. Isaacs	N: 03º37'46.4"	W: 76º27'06.3"	7,08	1,18	-11	100	25	
12/05/2011	10:15	Mediacanoa	N: 03º53'27.7"	W: 76º20'56.5"	6,94	0,86	-14	141	25	
12/05/2011	12:30	Guayabal	N: 04º24'18.6"	W: 76º06'04.4"	7,14	0,97	-24	160	26,6	
12/05/2011	3:00	Anacaro	N: 04º47'00.6"	W: 75º57'58.1"	7,07	0,92	-19	174	25,8	

Anexo 9. Tabla 1. Contenido de metales pesados (mg/kg) en sedimentos superficiales del río Cauca y su desviación estándar

Sitio	Al	SD	As	SD	Ba	SD	Cd	SD	Cr	SD	Cu	SD	Hg	SD
SP1	26615.320	4887.788	6.717	1.521	159.033	12.049	0.220	0.070	70.057	13.729	55.617	7.890	0.030	0.010
SP2	30072.217	2193.821	9.190	3.221	179.540	24.171	0.380	0.115	71.033	2.226	79.770	3.240	0.030	0.010
SP3	42816.983	20800.727	9.987	2.840	224.703	124.369	0.497	0.410	168.597	136.893	139.507	66.488	0.093	0.060
SP4	32261.670	8301.755	10.733	4.321	215.037	84.858	0.353	0.112	81.223	19.684	85.407	17.384	0.093	0.035
SP5	33914.060	1041.004	8.607	2.219	190.070	44.181	0.380	0.079	108.490	47.191	85.223	23.127	0.047	0.025
SP6	19910.353	5001.298	6.107	2.998	124.527	49.160	0.620	0.780	58.503	23.509	51.917	16.851	0.050	0.069
SP7	33693.800	7113.827	10.073	8.523	214.290	58.650	0.380	0.178	115.997	16.434	96.120	28.059	0.070	0.010
SP8	24454.053	2241.552	5.920	2.689	156.273	14.095	0.257	0.058	89.830	9.443	68.883	8.679	0.030	0.010
L.EPA	58000		9.80		200		0.99		43.40		31.60		0.18	

	Fe	SD	Mn	SD	Ni	SD	Pb	SD	Se	SD	Sn	SD	Zn	SD
SP1	43549.173	3983.269	587.483	116.517	42.460	5.801	11.603	3.097	0.330	0.311	0.097	0.042	88.987	14.675
SP2	47886.530	2158.502	806.313	161.914	44.837	2.446	10.700	0.843	0.397	0.214	0.085	0.035	100.910	17.134
SP3	62803.340	31559.473	1121.097	776.925	120.483	126.152	16.533	3.818	0.587	0.878	0.137	0.031	143.433	71.837
SP4	51875.300	11996.136	859.133	245.205	51.020	12.609	15.157	3.999	0.465	0.445	0.160	0.066	122.740	29.355
SP5	49760.337	10585.578	810.260	159.574	77.413	51.829	11.147	0.555	0.470	0.212	0.163	0.038	112.600	21.486
SP6	35302.227	16319.779	484.033	167.116	36.043	11.209	8.687	4.452	0.520	0.594	0.370	0.528	74.623	27.368
SP7	55308.597	18112.408	1154.833	287.240	78.250	20.962	12.757	7.035	0.640	0.438	0.107	0.038	121.537	51.517
SP8	39149.757	3691.779	654.667	48.349	65.353	9.262	8.670	2.167	0.233	0.248	0.100	0.020	89.980	17.393
L.EPA	20000		460		22.70		35.80		2.00		20		121	

Concentración promedio y desviación estándar (SD). Límites permitidos corresponden a la USEPA en: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/eco/btag/sbv/fwsed/screenbench.htm (consultada 25/01/2013). Para Al se empleó el valor más bajo encontrado en la base de datos RAIS http://rais.ornl.gov/homepage/benchmark.shtml (consultada 26/01/2013). Para Ba y Sn se han usado los ecological screening values (ESV) sugeridos por el U.S. Department of Energy - Savannah River Site (SRS) obtenidos en el reporte ERD-AG-003 de 04/06/1999, disponible en: http://www.srs.gov/general/programs/soil/ffa/rdh/p71.PDF (consultada 26/01/2013). Para Sn se usó el valor más bajo sugerido para suelos. L.EPA: Límite permisible EPA. Concentración promedio.