

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y CONTAMINANTES
EMERGENTES (PPCPS) EN PECES Y AGUAS DEL GOLFO DE URABÁ
COLOMBIA.

Trabajo dirigido de grado para optar al título de Oceanógrafa

Yisela Maria Padilla Pino

ASESORA

Diana Pemberthy Mendoza

CO-ASESOR

Gustavo Peñuela Mesa

Universidad de Antioquia
Corporación Académica Ambiental
Pregrado de Oceanografía
Turbo – Antioquia
2020

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	4
1.1	Hipótesis	10
1.2	Objetivos	10
1.2.1	Objetivo General	10
1.2.2	Objetivos Específicos	10
2	ÁREA DE ESTUDIO Y MÉTODOS	11
2.1	Área de Estudio	11
2.2	Métodos	11
2.2.1	Muestreo	11
2.2.2	Preparación de muestras para análisis de PPCPs	13
2.2.2.1	Extracción de agua	13
2.2.2.2	Extracción de pescado	14
2.2.2.3	Cuantificación de PPCPs	14
2.2.3	Preparación de muestras para análisis de metales	14
2.2.3.1	Extracción de Cr y Pb	14
2.2.3.2	Extracción de Hg	15
2.2.3.3	Cuantificación de metales	16
3	RESULTADOS	16
3.1	Concentración de contaminantes emergentes en agua de mar	16
3.2	Concentración de contaminantes emergentes en peces	18
3.3	Concentración de metales en agua de mar	18
3.4	Concentración de metales en peces	19
4	DISCUSIÓN	20
4.1	Contaminantes emergentes en agua de mar	20
4.2	Contaminantes emergentes en peces	23
4.3	Metales en agua de mar	25
4.4	Metales en peces	27
5	CONCLUSIONES	29
6	RECOMENDACIONES	30
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

RESUMEN

El Golfo de Urabá presenta una amplia variedad de ecosistemas acuáticos y terrestres ricos tanto en diversidad como en abundancia. Sin embargo, está expuesto a una variedad de actividades humanas, incluidas la industria del banano, el turismo y la minería. El cultivo de banano es la principal actividad que se realiza en esta región, lo que ofrece grandes beneficios económicos a la comunidad. Además, existen diversos recursos pesqueros que son la base principal de la economía y la nutrición de la población. Sin embargo, el golfo se ha visto afectado por graves problemas de contaminación debido a los elevados contenidos de compuestos tóxicos que deterioran el ecosistema acuático. Previamente, se han realizado estudios donde se evalúan parámetros fisicoquímicos, pesticidas y metales en el Golfo de Urabá, incluso nuestro laboratorio ha participado en algunos de estos proyectos para evaluar los contenidos de contaminantes que deterioran el ecosistema acuático.

Hasta la fecha, no se ha reportado la presencia de contaminantes emergentes como productos farmacéuticos y de cuidado personal (con su nombre y siglas en inglés, pharmaceutical and personal care products, PPCPs) de amplio uso, y de metales tóxicos en el agua de mar del Golfo de Urabá. Por lo anterior, se planteó un proyecto de investigación con el fin de monitorear y cuantificar algunos contaminantes emergentes como triclosán, ibuprofeno y diclofenaco y metales pesados como mercurio (Hg), plomo (Pb), y cromo (Cr), los cuales pueden producir efectos adversos al ecosistema marino y a la salud de la población.

El estudio consistió en determinar las concentraciones de contaminantes emergentes y metales pesados; mencionados anteriormente, en agua y peces del mar en el distrito de Turbo, en el Golfo de Urabá. Para esto se realizaron en total 6 muestreos durante abril y octubre de agua de mar a diferentes profundidades y en 5 puntos seleccionados. Adicional, se analizaron tres especies de peces (bagre marino; *Bagre marinus*, bagre cabeza de piedra;

Genidens barbatus y anchoa; *Mugil incilis*); en los mismos 5 puntos de muestreo para el agua, que fueron capturados por pescadores de la zona y que son una fuente importante de alimentación para la población. Para la cuantificación de los contaminantes emergentes, se realizaron dos procesos de extracción descritos en los numerales 2.2.2.1 (extracción en fase acuosa) y 2.2.2.2 (extracción en el musculo del pescado). Posteriormente se inyectaron y analizaron en un cromatógrafo líquido de alta presión acoplado a masas de triple cuadrupolo. Para el análisis de metales se utilizó digestión acida con ácido nítrico y ácido clorhídrico, los procesos se describen en los numerales 2.2.3.1 (extracción de Cr y Pb), 2.2.3.2 (extracción de Hg) y 2.2.3.3 (extracción en muestras de pescado). Los metales fueron cuantificados con un espectrofotómetro de emisión atómica de plasma por microondas.

Se encontraron contenidos de triclosán y diclofenaco en las muestras de agua de mar con concentraciones entre 0.12 - 0.49 µg/L y 0.12 - 1.54 µg/L, respectivamente. Mientras que para las muestras de peces las concentraciones de emergentes estaban por debajo del límite de cuantificación (<LC=20 µg/kg). Respecto a los metales, se encontraron contenidos de plomo y cromo en las muestras de agua de mar entre 0.02 - 0.20 mg/L y 0.06 - 0.37 mg/L, respectivamente; mientras que el mercurio no fue detectado (<LC=0.001 mg/L). Los niveles de plomo y mercurio encontrados en todas las especies de peces variaron entre 0.64 - 1.91 mg/kg y 0.11 - 1.09 mg/kg, respectivamente. El cromo no fue detectado en las muestras de peces, los niveles estaban por debajo del límite de cuantificación (<LC=2.66 mg/kg).

Por otro lado, se observó una variación temporal de los contenidos de los contaminantes; siendo la época húmeda que presenta los más altos niveles. Estas diferencias se pueden asociar a procesos de bioacumulación y degradación.

El Golfo de Urabá; ubicado en el noroeste del Departamento de Antioquia, tiene un área de 4.291 km² y se extiende desde Punta Arenas en la costa oriental hasta el Cabo Tiburón en el oeste y presenta bajas profundidades con un promedio de 30 m y valores máximos de 80 m (Blanco Liberos, 2016; Correa et al., 1992). En la parte central del golfo, hacia el suroeste desemboca el río Atrato que cuenta con alrededor de 150 afluentes, drena una cuenca aproximada de 300 km de longitud y posee un caudal importante en proporción a su curso que durante su recorrido recoge varias descargas teniendo gran influencia en la dinámica del golfo (Jaramillo et al., 2010). Los aportes de agua dulce del río Atrato se pueden estimar como un caudal promedio multianual de 2740 m³/s y los aportes promedios anuales de sedimentos de 11.26x10⁶ ton/año (Restrepo et al., 2000). Esta región atrae a un gran número de turistas para explorar las playas y la vida marina, lo que ofrece grandes beneficios económicos. Además, el cultivo de banano es la principal fuente de empleo y economía para la población, el agronegocio de banano y plátano representa el 60% del área plantada de la región y el 90% de su actividad agrícola (Blanco Liberos, 2016; Taborda Marín et al., 2008). La actividad socioeconómica y el incremento de diversas actividades como portuaria, ganadería, minería, riego de pesticidas, industria y turismo han tenido un impacto ambiental en la región de Urabá, que resulta con la generación de una gran variedad de residuos líquidos y sólidos, cargas de materia orgánica y desechos fecales (Gallego Ríos et al., 2018; INVEMAR., 2017). En el sector costero se identifican los principales tipos de contaminantes químicos y biológicos siendo las aguas residuales de diversas fuentes (domésticas, industriales, y agrícolas) la principal amenaza para la salud y la calidad de los diferentes recursos marinos. Con el agravante adicional que varios de los municipios del golfo, no cuentan con plantas de tratamiento de aguas residuales y que la circulación del interior del golfo es debido a la combinación de factores como mareas, oleajes, vientos superficiales, aportes fluviales de los ríos interiores (Chevillot et al., 1993). Todos estos factores hacen al golfo vulnerable a la contaminación por

compuestos emergentes y metales pesados provocando contaminación al ecosistema costero (Pérez et al., 2017; Vikas et al., 2015)

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal comprenden una amplia gama de compuestos químicos entre ellos medicinas de uso veterinario y humano, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales (Gil et al., 2012; Velásquez, 2016). Actualmente, hay una multitud de fármacos y algunos componentes de productos cosméticos como protectores solares y fragancias de uso frecuente que tienen entre sus componentes el triclosán y su metabolito metiltriclosán, que se introducen al medio ambiente de forma directa ya que estos son usados directamente sobre el cuerpo humano (Aguilar, 2013; Farré et al., 2008)

Muchos de estos productos no son completamente metabolizados e ingeridos por humanos y animales, es decir; tanto los metabolitos farmacéuticos como sus conjugados y formas nativas se excretan en la orina y las heces al sistema de alcantarillado (Batt et al., 2008; Zhang et al., 2008). Como resultado, las aguas residuales municipales son la principal ruta de los compuestos farmacéuticos que ingresan al agua dulce o marina. Existen otras vías directas que incluyen las aguas residuales domésticas de comunidades pequeñas, el escurrimiento o el efluente de aguas residuales de los corrales de animales y las aguas residuales rurales que contribuyen a la carga total de PPCPs que ingresan a sistemas acuáticos (Anderson et al., 2013; Carvalho et al., 2013; Santos et al., 2013; Sausseureau et al., 2013).

Hoy en día, los PPCPs son compuestos que no están bajo regulación ambiental para criterios de calidad de agua. Sin embargo, son una posible amenaza para la salud humana y a los ecosistemas del ambiente, ya que pueden ser persistentes, presentar fenómenos de bioacumulación y son de difícil remoción en procesos convencionales de tratamiento (Barceló et al., 2007; Daughton, 2004). Los PPCPs se caracterizan por su ecotoxicidad crónica y al ser liberados de forma continua a los ecosistemas acuáticos

generan riesgos potenciales para la salud de la vida acuática y los seres humanos incluso a nivel de traza (Farré et al., 2008).

Los efectos adversos en los cuerpos de agua incluyen la feminización de los peces masculinos, daños renales, branquias e hígado, desarrollo de resistencia a patógenos y disminución de la diversidad de plancton (Fent et al., 2006; Zuccato et al., 2006). Por otra parte, el impacto tóxico en la salud humana se encuentra principalmente en reacciones degenerativas en el hígado cuando se exponen al diclofenaco; el cual es un fármaco antiinflamatorio (Fent et al., 2006). Lo anterior indica un alto riesgo de causar efectos adversos a la salud humana, al medio ambiente; alterando la calidad del agua y la dinámica de los ecosistemas acuáticos (Cao et al., 2018; Venkatesan et al., 2014; Wilkinson et al., 2017).

En la última década, se han realizado varios estudios y han demostrado la presencia y distribución de PPCPs veterinarios y humanos en agua superficial, subterránea, costera e incluso potable en todo el mundo (Kolpin et al., 2002; Richardson et al., 2005; Uslu et al., 2013; Vidal-Dorsch et al., 2012). Algunos autores han estudiado estos compuesto mostrando que éstos entran al ambiente acuático a través de descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, efluentes hospitalarios, de los tanques sépticos y escorrentía agrícola y ganadera (Cao et al., 2018; Kolpin et al., 2002; Venkatesan et al., 2014; Wilkinson et al., 2017). Además, los procesos de tratamiento de aguas residuales que presentan mecanismos de degradación convencionales tales como la coagulación-floculación y flotación son poco eficientes para eliminar estos compuestos y terminan acumulándose en los lodos, en cuerpos de aguas y en animales (Aguilar, 2013; Delgado Espinosa, 2019).

El triclosán es uno de los contaminantes emergentes extensamente empleados como base de productos cosméticos (jabones, desodorantes, pastas de dientes, enjuagues bucales, shampoo), de primeros auxilios (polímeros para usos médicos, vendas, entre otros), agentes desinfectantes y

demás. Este producto usado como antifúngico y antibacteriano en la industria farmacéutica causa efectos fisiológicos adversos en los peces afectando su actividad reproductiva por la disrupción endocrina (Hontela et al., 2013). Similarmente, el diclofenaco y el ibuprofeno son fármacos antiinflamatorios que constituyen dos de los contaminantes emergentes ampliamente usados, ya que no existen restricciones para su adquisición. El primero es empleado para el tratamiento de inflamaciones y como analgésico, tiene efectos adversos al bioacumularse en peces al cambiar las reacciones celulares en el hígado, el riñón y branquias, así como producir disrupción del sistema endocrino (Schmidt et al., 2011). Por otro lado, el ibuprofeno es utilizado como analgésico y antipirético, genera alteraciones en la reproducción y el desarrollo en peces con exposición crónica (Nallani et al., 2011).

En Colombia se han realizado muy pocos estudios relacionados con contaminantes emergentes. Uno de los pocos reportes publicados que presenta los contenidos de PPCPs en Colombia en 73 muestras de aguas superficiales, aguas residuales efluentes y aguas de reservorios en España y Colombia (Gracia-Lor et al., 2012). Se recogieron 51 muestras de agua de dos reservorios ubicados al este y norte de Antioquia que se usan para el suministro de agua potable. Se analizaron 17 contaminantes entre ellos dos antiinflamatorios, un agente regulador de lípidos, dos antagonistas de angiotensina II, dos fármacos antiepilépticos y un diurético, y entre los productos de cuidados personales se incluyeron cuatro conservantes y cinco filtros UV. La mayoría de los analitos fueron detectados en las muestras analizadas en Colombia. En este caso, los productos para el cuidado personal se detectaron con frecuencia, con las concentraciones más altas correspondientes al metilparabeno. Estos reportes son puntos de partida en el desarrollo de este tipo de investigaciones que incluye el análisis de productos farmacéuticos y de cuidado personal en cuerpos de agua (Gracia-Lor et al., 2012).

Otra investigación hecha en Colombia reveló concentraciones de 50 µg/L de paracetamol, varios antibióticos y medicamentos antihipertensivos como losartán y valsartán; los cuales fueron encontrados con frecuencia en las

aguas residuales. El estudio evaluó la presencia de 20 productos farmacéuticos en las aguas residuales urbanas; recolectadas durante una semana en diferentes puntos en Bogotá y Medellín, en aguas residuales sin tratar del hospital de Tumaco y en un afluente en Florencia Caquetá (Botero et al., 2018).

Algo semejante ocurre con el uso indiscriminado de metales pesados que son utilizados en diferentes procesos antrópicos como actividades industriales, agrícolas, mineras y ganaderas (Olivero et al., 2008). sumado a esto, la presencia de metales por fuentes naturales es debido a fenómenos geológicos, meteorización, erosión, lixiviados de rocas y fenómenos volcánicos. A pesar de su toxicidad, los metales son componentes naturales de la corteza terrestre y cumplen un papel importante en los organismos al ser parte fundamental en las funciones bioquímicas y fisiológicas. Los metales presentan una alta estabilidad química ante los procesos de biodegradación y fenómenos de bioacumulación a través de la cadena trófica (Mancera et al., 2006).

En países como Brasil, Colombia, Ecuador, Bolivia, el mercurio es originado por la minería, lo que ocasiona el derramamiento directo de grandes cantidades del metal en los ríos y en cuerpos de agua como ciénagas y lagunas. Frecuentemente, todas las formas de mercurio que entran en los sistemas acuáticos son susceptibles de convertirse en metilmercurio, el cual puede bioacumularse en organismos acuáticos y biomagnificarse a través de la cadena alimenticia (Olivero et al., 2008). Por otro lado, el plomo ingresa al medio ambiente como resultado de descargas domésticas, industriales y mineras, contaminando los compartimentos ambientales que exponen a los humanos por ingestión e inhalación (Palacios et al., 2020).

La contaminación por metales de los ecosistemas acuáticos en el Golfo de Urabá es causada en gran medida por los fertilizantes de las plantaciones, alta actividad portuaria, descargas de desechos agrícolas o industriales,

descargas de agua de los asentamientos urbanos y actividades mineras (Gallego Ríos et al., 2018; INVEMAR, 2017).

En Colombia, se han desarrollado varios estudios relacionados con los niveles de metales desde la década de 1970. Básicamente, los estudios han mostrado una tendencia a conocer los contenidos de metales pesados en aguas y sedimentos, más tarde en peces y más recientemente en vegetación acuática y en marina (Mancera et al., 2006). Recientemente, se realizó un estudio en el delta del Río Atrato para cuantificar el contenido de mercurio (Hg), plomo (Pb) y cadmio (Cd) en jurel (*Caranx hippos*); uno de los peces más comercializados en la región, y el material de desecho de peces; que luego es utilizado en la producción de ensilaje de pescado o harina de pescado (Gallego Ríos et al., 2018). En ese estudio se encontró que las concentraciones de Hg (0.5 mg/kg) y Pb (0.3 mg/kg) estaban por encima del máximo establecido por la regulación (Ministerio de Salud y Protección Social, 2012, 2013). Las concentraciones más altas de Hg se encontraron en músculos y vísceras, mientras que el Pb mostró los más altos niveles en las aletas de la cola y las branquias de la cabeza. Adicionalmente, la investigación concluyó que no es posible usar el material de desecho combinado o alguna fracción del jurel para la producción de ensilaje de pescado, debido a la transferencia de altas concentraciones de metales pesados (hasta 77%) que afectan la salud de los consumidores (Gallego Ríos et al., 2018).

De igual forma, se realizó un estudio para la cuantificación de 42 elementos traza en sedimentos y peces a lo largo de la cuenca del río Atrato (Palacios et al., 2020). Entre los resultados se encontró que los sedimentos y la calidad de los peces en el Río Atrato se están deteriorando como resultado de la liberación de elementos tóxicos en el medio ambiente. Los factores de concentración mostraron que los sedimentos fueron moderadamente contaminados por cromo (Cr), cobre (Cu) y Cd. Durante las temporadas climáticas se encontraron las concentraciones más altas para cromo (Cr) y níquel (Ni). De los 42 metales analizados, 31 mostraron un aumento en la

concentración río abajo. La evaluación de estos contaminantes proporciona información valiosa sobre el impacto de este río en el Mar Caribe.

1.1 Hipótesis

El Golfo de Urabá, cuenta con un sistema inadecuado de alcantarillado razón por la cual el mar recibe una gran descarga de aguas residuales del distrito de Turbo, corregimientos y municipios cercanos. Además, las actividades agrícolas, ganaderas, mineras y de navegación basan su producción en gran medida en el uso de fertilizantes, pesticidas grasas y aceites. Por tanto, esta zona puede verse amenazada por la presencia de contaminantes emergentes y metales pesados que contamina el ecosistema acuático y genera un daño a la salud de la población.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Determinar el contenido de los contaminantes emergentes; triclosán, ibuprofeno y diclofenaco, y de algunos metales pesados (mercurio, plomo, y cromo) en agua y peces del mar en el distrito de Turbo, en el Golfo de Urabá.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Establecer la concentración de PPCPs (triclosán, ibuprofeno y diclofenaco) que se encuentran presentes en agua de mar y en algunas especies de peces que son de alto consumo en el distrito de Turbo, en el Golfo de Urabá.
- Determinar el contenido de mercurio, plomo, y cromo en agua de mar y en tres especies de peces en el mar del distrito de Turbo, en el Golfo de Urabá.

2.1 **Área de Estudio**

El Golfo de Urabá está caracterizado por ser un cuerpo de agua semicerrado del Departamento de Antioquia, ubicado entre las latitudes 7°55' N y 8°40' N y las longitudes 76°53' W y 77°23' W (Figura 1). Está delimitada por el Mar Caribe al norte, la serranía de Abibe al oriente y el valle medio del río Atrato por el sur, y la frontera con Panamá, por el occidente. Hace parte de esta región el litoral antioqueño que presenta los siguientes accidentes: el Golfo de Urabá, las Bahías Candelaria y Colombia, las puntas Ardita, Arenas y Caimán, y el delta de la desembocadura del río Atrato. Presenta variaciones climáticas debidas principalmente a la latitud, altitud, orientación de los relieves montañosos, depresiones fluviales, entre otros. Sin embargo, el clima se rige por la zona de convergencia intertropical (ZCIT) en la que el clima fluctúa entre 26 °C y 28 °C, pero con frecuencia supera los 35 °C (Chevillot et al., 1993). En esta zona se presenta época seca desde finales de diciembre hasta abril y una época húmeda que comienza en mayo hasta noviembre (Restrepo López et al., 2015; Roldán et al., 2008; Velásquez, 2016).

2.2 **Métodos**

2.2.1 **Muestreo**

Agua de mar: Se realizó un muestreo compuesto de agua obtenida a diferentes profundidades (superficial, 0.5 m, 1.0 m, 1.5 m y 2.0 m) y con un volumen total de 0.5 L por duplicado, usando botellas ámbar del mismo volumen. Para el muestreo compuesto de agua se utilizó una botella Van Dorn de un litro. Los puntos de muestreo se definieron de forma estratégica teniendo en cuenta la influencia de los vertimientos de agua residuales, zonas pobladas y puertos cercanos a la bahía de Turbo, los cuales corresponde a cuatro puntos dentro de la bahía: Caño Higinio, Caño Casanova, Caño Aduana, salida del Waffe y un punto fuera de la bahía de Turbo. Cada ubicación fue georreferenciada usando un GPS (Tabla 1). Adicionalmente, las muestras de aguas se tomaron en las diferentes épocas del año seca y húmeda. Las botellas con las muestras

de agua fueron refrigeradas y empacadas en la sede Ciencias del Mar en Turbo para ser enviadas al laboratorio GDCON en Medellín. Se realizaron 6 muestreos en total durante el año 2019 en los meses de abril, mayo, julio, agosto, septiembre y octubre.

Todos los muestreos se realizaron en la bahía de Turbo del golfo de Urabá, las especificaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Puntos de muestreo, coordenadas geográficas

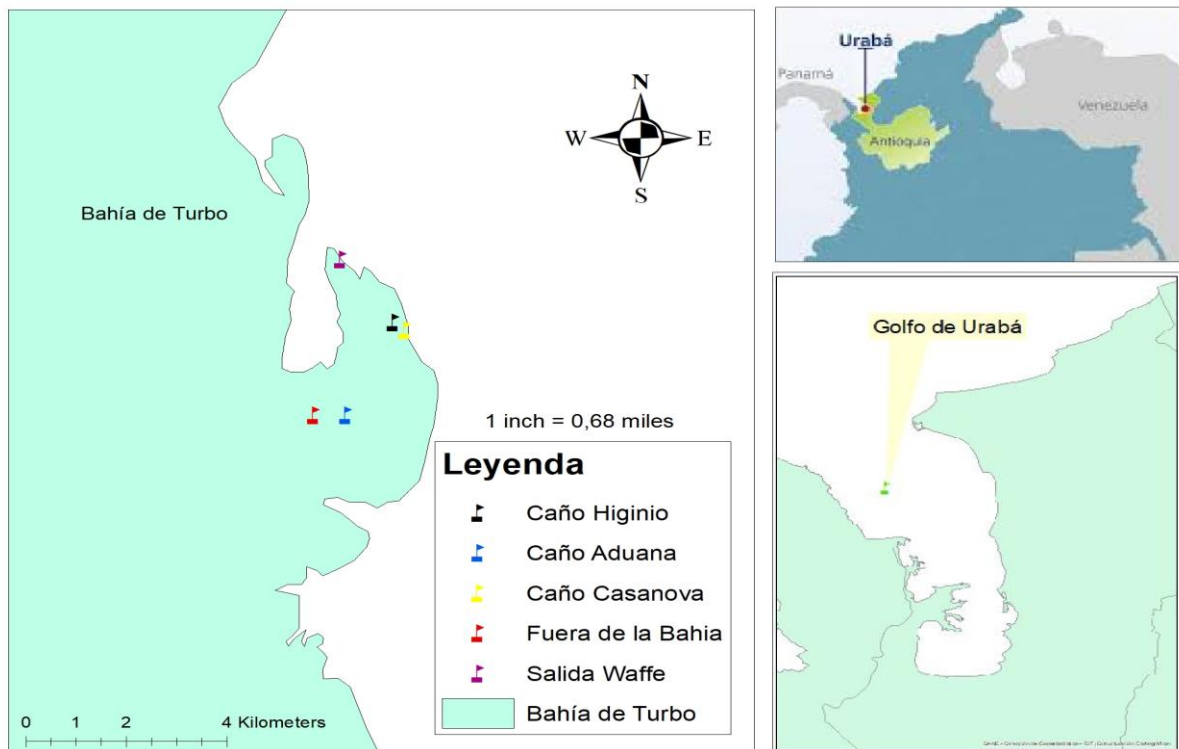
Puntos de muestreo	Coordenadas	
	N	W
Salida Waffe	8°5'19.3"	76°44'00.0"
Caño Higinio	8°4,51.8"	76°43'26.1"
Caño casanova	8°4'25.0"	76°43'18.4"
Fuera de la Bahía	8°3'19.9"	76°44'17.4"
Caño Aduana	8°3'19.9"	76°43'56.6"

Pescado: Las especies analizadas fueron bagre marino (*Bagre marinus*), bagre cabeza de piedra (*Genidens barbatus*) y anchoa (*Mugil incilis*), que fueron capturados por pescadores de la zona cerca de los mismos puntos seleccionados en el muestreo de aguas. Las muestras de peces capturadas tenían en cuenta las siguientes características: tamaño mínimo de captura (para la anchoa es 12 cm y para el bagre está entre 60 cm y 80 cm), por encima del tamaño medio de la madurez sexual, peces machos en porciones de 500 g y a diferentes épocas (seca y húmeda) (Aunap et al., 2013). Se realizaron 6 muestreos en total durante el año 2019 (abril, mayo, julio, agosto, septiembre y octubre). Las muestras de peces fueron refrigeradas y evisceradas en la sede Ciencias del Mar en Turbo para ser enviados al laboratorio GDCON en Medellín.

2.2.2 Preparación de muestras para análisis de PPCPs

El análisis de las muestras de agua de mar se realizó en el laboratorio de GDCON usando una metodología modificada para la extracción y cuantificación de acuerdo a lo establecido en el Método EPA: 1694 (EPA, 2007).

Figura 1. Zona de estudio Distrito de Turbo en el Golfo de Urabá-Antioquia



2.2.2.1 Extracción en matriz acuosa

Se tomaron 100 mL de cada muestra de agua de mar para centrifugar en tubos Falcon de 450 mL durante 15 minutos a 3350 rpm. Las muestras de agua se filtraron al vacío a través de lana de vidrio (Agilent) en un manifold (Supelco Visprep), del filtrado se tomaron 50 mL para aforar a 250 mL. La extracción en fase sólida se llevó a cabo usando cartuchos Oasis HLB (60 mg, 3 mL, Waters), los cuales se acondicionaron previamente con 12 mL de metanol (grado HPLC, Merck), 3 mL de agua ultrapura y 3 mL de agua a pH 2. Luego, el cartucho se secó al vacío para eliminar el exceso de agua y cada muestra de agua de mar se filtró a través del cartucho. La elución se realizó con 12 mL de metanol y 6 mL de una mezcla de metanol: acetona (HPLC, Merck) (1:1). Los

extractos se evaporaron bajo una corriente suave de nitrógeno y se reconstituyeron con 1 ml de metanol-agua ultrapura (10:90, v/v) en un balón volumétrico de 5 mL para tomar 1 mL y llevarlo a vial.

2.2.2.2 Extracción en músculo de pescado

De las muestras de pescado se extrajo la carne, descartando cabeza, aletas, cola, piel y grasa, fueron homogenizados usando un procesador de alimentos para ser almacenadas y congeladas a -20 °C hasta el momento de extracción. Se pesaron 5 g de la muestra homogenizada en un tubo Falcon de 50 mL y se acidificó con 5 mL de agua a pH 2. Cada muestra se homogenizó en el ultraturrex y se extrajo con 10 mL de acetonitrilo como solvente y con QuEChERS (6 g de MgSO₄ anhidro y 1.5 g NaCl). Después de una fuerte agitación, las muestras se centrifugaron durante 5 minutos a 5000 rpm a 25 °C y se congelaron por 30 minutos. Finalmente, de cada muestra se tomaron 500 µL del sobrenadante en vial y se completó con 500 µL de solución metanol-agua ultrapura (10:90, v/v).

2.2.2.3 Cuantificación de PPCPs

La cuantificación de triclosán, ibuprofeno y diclofenaco se realizó usando un cromatógrafo líquido de alta presión acoplado a masas de triple cuadrupolo (UHPLC–MS/MS). En la Tabla 2 se describe en detalle las condiciones del cromatógrafo líquido y del espectrómetro de masas. Los análisis de contaminantes emergentes de aguas y peces se realizaron por duplicado.

2.2.3 Preparación de muestras para análisis de metales

Para la cuantificación de metales pesados, se siguieron las metodologías modificadas de los métodos estandarizados AOAC 977.15 y AOAC 999.11 (AOAC, 1977, 1999).

2.2.3.1 Extracción de Cr y Pb

Las muestras de agua de mar fueron preservadas con ácido nítrico (HNO₃). Se tomaron 100 mL de cada muestra de agua en un erlenmeyer de 250 mL. Se adicionaron 5 mL de HNO₃ (65 %) y 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 37 %,

luego las muestras de agua fueron sometidas a evaporación a 140 °C durante 2 horas en una placa de calentamiento. Después de la digestión, las muestras se completaron a 25 mL y 50 mL con agua ultrapura dependiendo de tratamiento de agua residual doméstica o no doméstica que se realice a la muestra. Finalmente, se tomó una alícuota de la muestra digerida para ser filtrada con filtros de 0.45 µm de diámetro de poro.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas

UPLC/MS/MS (UPLC/MS/MS (Xevo TQD, Waters)	
CONDICIONES CROMATOGRAFICAS	
Columna	C18, 2.1 x 100mm, 2.7 µm tamaño de partícula
Flujo	0.3mL/min
Tiempo de inyección	7.0 minutos
Fase móvil C	1 L agua HPLC, 0.5 mL Ácido acético
Fase móvil D	Acetonitrilo: Metanol (50:50)
Temperatura de la columna	40°C
Temperatura de las muestras	15°C
Volumen de inyección	20µL
PARÁMETROS ESPECTRÓMETRO DE MASAS	
Temperatura de la fuente	130°C
Ionización:	ESI (-) y (+)

2.2.3.2 Extracción de Hg

Se tomaron 100 mL de cada muestra de agua de mar en un erlenmeyer de 250 mL. Se adicionan 5.0 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 98 %, 2.5 mL de HNO₃, 15 mL de solución de permanganato de potasio (KMNO₄) al 5 % y 8 mL de solución de persulfato de potasio (K₂S₂O₈). Luego, las muestras se sometieron a 80 °C durante 2 horas a baño maría garantizando un calentamiento uniforme. Después, se agregaron 6 mL de cloruro de hidroxilamina (12 %) y se aforó en balón volumétrico a 25 mL.

Por otro lado, de cada muestra de pescado; previamente homogenizada, se tomó 1 g en un vaso de digestión y se adicionaron 10 mL de HNO₃. Se realizó la digestión ácida en un sistema de digestión por microondas speedwave4. Luego de reposar por 10 minutos, las muestras fueron lavadas con agua ultrapura y finalmente aforados en un balón volumétrico a 25 mL.

2.2.3.3 Cuantificación de metales

Las concentraciones de Cr, Pb y Hg se detectaron con un espectrofotómetro de emisión atómica de plasma por microondas AES Agilent 4100 MP. Las concentraciones se determinaron con una longitud de onda de emisión de 425.433 nm para Cr, 405.781 nm para Pb y 253.652 nm para Hg. Además, 15 rpm y 240 kPa fueron los valores utilizados para la velocidad de bombeo y la presión del nebulizador. Los resultados analíticos se expresan en mg/kg (peso húmedo) y mg/L para muestras de peces y agua, respectivamente. Los análisis de metales para cada especie de pez se realizaron por duplicado.

3 RESULTADOS

3.1 Concentración de contaminantes emergentes en matriz acuosa

En la Figura 2 se observan los valores promedios de las concentraciones de triclosán, ibuprofeno y diclofenaco en agua de mar tomadas en los cinco puntos de muestreo. En general, las concentraciones de triclosán y diclofenaco variaron entre 0.12 - 0.49 µg/L y 0.12 - 1.54 µg/L, respectivamente. Las concentraciones de ibuprofeno en agua fueron inferiores al límite de cuantificación (0.1 y 0.5 µg/L). Como se observa en la Figura 2, se encontraron bajas concentraciones; la mayoría están por debajo del límite de cuantificación.

Con relación a los puntos de muestreo, se observó que el punto Salida Waffe presentó los más altos niveles de contaminación por diclofenaco, seguido del punto de muestreo de Caño Casanova que presentó los niveles más altos para triclosán. Por otro lado, los puntos Caño Casanova, Caño Higinio mostraron niveles intermedios, mientras los puntos de muestreo Fuera de la Bahía y Caño

Higinio presentaron los niveles más bajos de estos dos contaminantes. Como se esperaba todos los puntos mostraron concentraciones de los contaminantes emergentes. El punto Salida del Waffle; con valores promedios de 1.54 $\mu\text{g/L}$, presentó una alta contaminación por diclofenaco en comparación con el triclosán que mostró niveles de 0.20 $\mu\text{g/L}$. Mientras que las concentraciones de ibuprofeno fueron <0.1 ó <0.5 $\mu\text{g/L}$ (Figura 2).

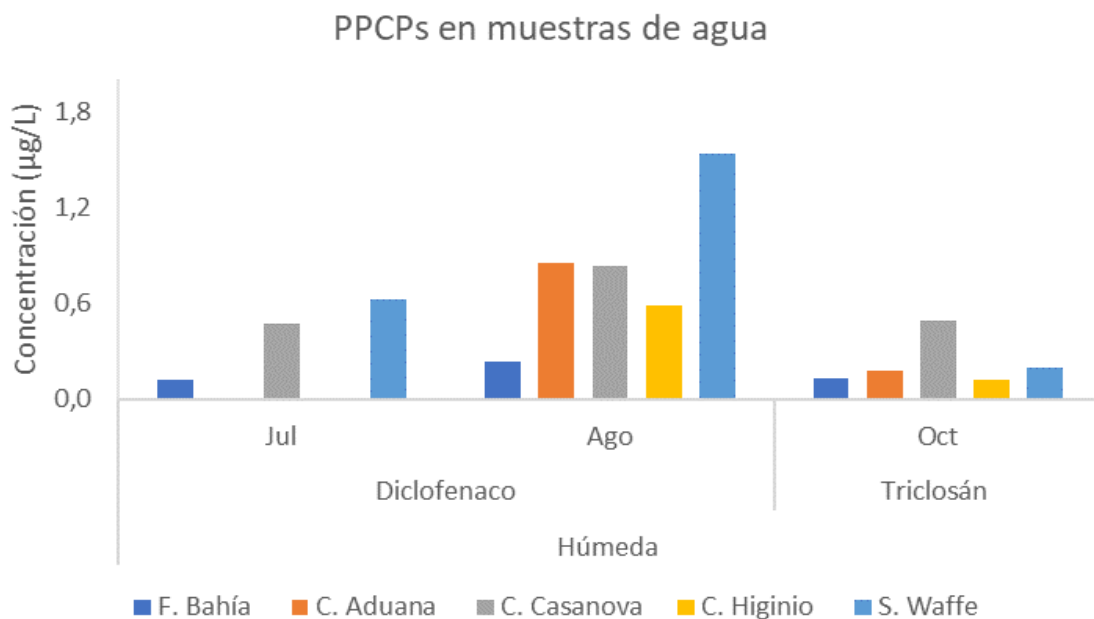


Figura 2. Concentración promedio ($\mu\text{g/L}$) de triclosán, diclofenaco e ibuprofeno en muestras de agua de mar en seis muestreos durante 2019 en la Bahía de Turbo

La mayoría de los PPCPs en aguas superficiales presentaron una diferencia durante la época de muestreo, como se muestra en la Figura 2. Los contaminantes mostraron concentraciones más altas en la época húmeda que en la época seca. Las concentraciones más altas se observaron para el compuesto diclofenaco, mientras que el ibuprofeno presentó los niveles más bajos en ambas épocas climáticas. En este caso, las concentraciones del contaminante diclofenaco en la época húmeda fueron aproximadamente el doble que en la época seca.

3.2 Concentración de contaminantes emergentes en el músculo del pescado

Para las diferentes especies de los peces bagre marino, bagre cabeza de piedra y anchoa, se observaron concentraciones de triclosán, ibuprofeno y diclofenaco por debajo del límite de cuantificación de 20 µg/kg. Aunque fue posible encontrar niveles de diclofenaco y triclosán en las muestras de agua de mar, no se detectaron contaminantes en las tres especies de peces seleccionadas. Lo anterior, demuestra la necesidad de continuar estudios de este tipo para obtener información adicional (hábitos de alimentación y análisis de tejidos como hígado en peces) que explique la acumulación de PPCPs en peces.

3.3 Concentración de metales en matriz acuosa

En la Figura 3 se presentan las concentraciones promedio de metales en las muestras de agua de mar en los cinco puntos de muestreo. Se observó que de los tres metales analizados solo el cromo y plomo estuvieron presentes en la mayoría de las muestras y en todos los puntos de muestreo. En general, las concentraciones de plomo y cromo se encontraron en un rango de 0.02 - 0.20 mg/L y 0.06 - 0.37 mg/L, respectivamente (ver Figura 3). Mientras que las concentraciones de mercurio no excedieron el límite de cuantificación (<LC=0.001 mg/L).

Con respecto a los puntos de muestreo, los puntos Salida Waffe (0.20 mg/L) y Caño casanova (0.17 mg/L) mostraron las concentraciones más altas de plomo. De forma similar, el punto de muestreo Caño Casanova (0.37 mg/L) mostró los niveles más altos en cromo, seguido del punto de muestreo Salida Waffe (0.33 mg/L). Mientras que el mercurio, presentó niveles por debajo del límite de cuantificación en todos los puntos de muestreo.

Las concentraciones de cromo y plomo en aguas de mar presentaron una diferencia en ambas épocas climáticas, como se muestra en la Figura 3. Las concentraciones de plomo fueron particularmente más altas tanto en la época húmeda como en la época seca, en relación al cromo que solo mostró niveles

por encima del límite de cuantificación en la época húmeda. Por otro lado, el Hg presentó los niveles más bajos en ambas épocas.

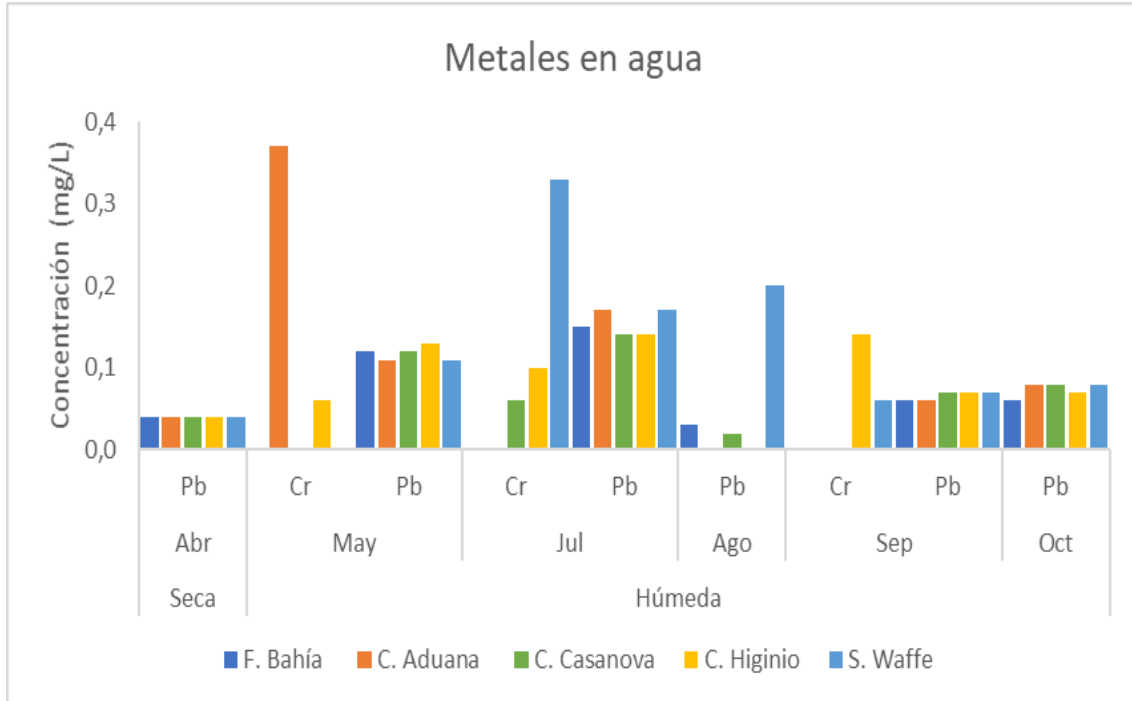


Figura 3 Concentración promedio ($\mu\text{g/L}$) de metales en muestras de agua de mar en seis muestreos durante 2019 en la Bahía de Turbo

3.4 Concentración de metales en el músculo del pescado

La Figura 4 presenta los niveles promedios de cromo, plomo y mercurio en las especies de bagre marino, bagre cabeza de piedra y anchoa. Las muestras de peces mostraron contenidos de metales en un rango de 0.64 - 1.91 mg/kg para plomo, mientras que para el mercurio se observó un rango entre 0.11 - 1.09 mg/kg. Para ambos casos, la especie de pescado bagre marino presentó los niveles más altos en Hg y Pb, ambos en la época húmeda. A diferencia de las muestras de agua, todas las muestras de pescado mostraron contenidos de cromo por debajo del límite de cuantificación ($<LC=2.66$ mg/kg), tal como se observa en la Figura 4.

El contenido promedio de plomo y mercurio presentes en este estudio difiere entre las especies analizadas, donde las concentraciones promedio de plomo fueron más altas, como se observa en la Figura 4.

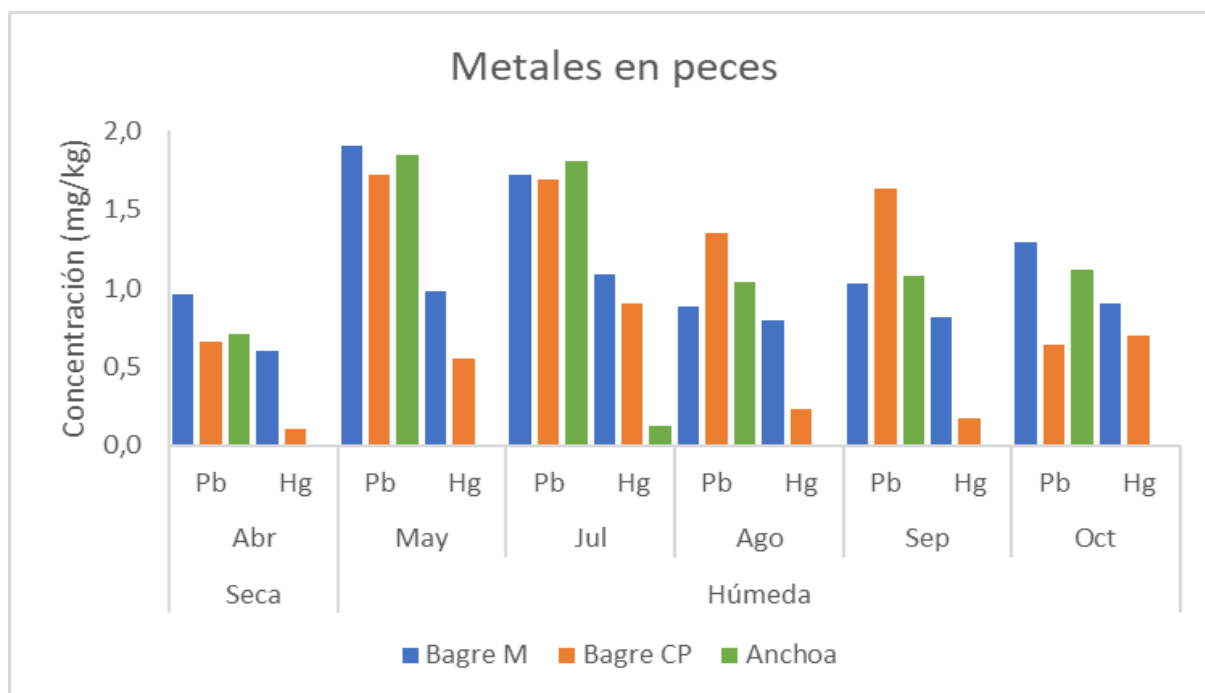


Figura 4. Concentración promedio (mg/kg) de metales en muestras de pescado en seis muestreos durante 2019 en la Bahía de Turbo

Las concentraciones de plomo y mercurio fueron particularmente altas para la época húmeda y seca (Figura 4). En ambas épocas los contenidos en peces presentaron una concentración similar, lo que posiblemente se explique por los procesos de bioacumulación. También se encontró que la concentración de plomo en la época seca tiene la misma relación que la concentración de mercurio, mientras que el cromo presentó los niveles más bajos en ambas épocas climáticas.

4 DISCUSIÓN

4.1 Contaminantes emergentes en matriz acuosa

Los resultados obtenidos para agua de mar superficial en nuestro trabajo, son apoyados con los datos reportados en un estudio realizado en 51 muestras de agua de dos reservorios ubicados al este y norte de Antioquia que se usan para suministro de agua potable, los cuales mostraron detección positiva

para 17 contaminantes; entre ellos diclofenaco e ibuprofeno (Gracia-Lor et al., 2012). Las concentraciones de este tipo de contaminantes se mantienen en las aguas residuales incluso después del tratamiento en las planta de tratamiento de aguas residuales (Botero et al., 2018). Esto se evidencia en un estudio donde se analizaron muestras tomadas durante una semana antes y después del tratamiento de las aguas en diferentes puntos de Bogotá y Medellín, donde las plantas de tratamiento parecen no evitar la entrada de los contaminantes a las fuentes hídricas al no ser eficientes a la hora de remover estos contaminantes (Botero et al., 2018).

Con relación a los puntos de muestreo, la Salida de Waffe mostró los niveles más altos en contaminación por triclosán, ibuprofeno y diclofenaco. Este resultado era de esperar, ya que la zona está rodeada de grandes localidades, desarrollo de la industria bananera, turismo, embarcaciones, desagüe de aguas residuales de barrios y municipios cercanos que aportan a la carga de contaminación del Puerto del Waffe (INVEMAR, 2008). Es muy probable que el aporte de los ríos a la zona aumente los niveles de contaminantes emergentes encontrados, ya que en este punto se conectan directamente varias zonas antrópicas y es posible que en esta época se dé el traslado de contaminantes por corrientes marinas. Los ríos son la fuente de contaminación puntual con mayor aporte de contaminantes en la época húmeda. Adicional a esto, la mayoría de las poblaciones descargan de manera descontrolada aguas residuales domésticas no tratadas o con tratamientos deficientes sobre ríos y finalmente llegan a la costa.

Además, las propiedades fisicoquímicas; como la solubilidad en agua, coeficiente de partición y la absorción, tienen un aumento en la distribución y desplazamiento del fármaco en los ecosistemas acuáticos. Por tanto, aquellos compuestos farmacéuticos con alta solubilidad en agua no tienden acumularse en el suelo ni en la biota y por ser muy polares tienen una mayor movilidad en el cuerpo de agua (Jiang et al., 2019).

Nuestros resultados evidenciaron la presencia de contaminantes emergentes en las dos épocas climáticas, tal como sugiere un estudio donde se evaluaron

20 PPCPs; entre ellos el diclofenaco y triclosán en 7 zonas costeras de Arabia Saudita con influencia del Mar Rojo (Ali et al., 2017). En este caso, se reportó la presencia de los productos analizados en todas las estaciones monitoreadas y se concluyó que estos contaminantes pueden poner en riesgo los entornos marinos.

La Figura 2 muestra la presencia de diclofenaco y triclosán en la época húmeda, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en algunas investigaciones que han observado mayores concentraciones de contaminantes emergentes en aguas superficiales durante la época húmeda (Veach et al., 2011). En un estudio realizado en la India se evaluaron dos zonas; una con influencia urbana y otro con influencia agrícola, para determinar las variaciones y concentraciones de 12 productos farmacéuticos; incluyendo ibuprofeno y triclosán, en muestras de agua en las diferentes épocas climáticas. Similar a nuestros resultados, en el estudio de la India se encontraron las concentraciones más altas en época húmeda y observaron una especial disminución durante la primavera y verano.

En el 2017, en la Bahía de Qinzhou (China); durante la época seca y húmeda se investigó la distribución espacial y los riesgos de 15 productos farmacéuticos y productos para el cuidado personal en aguas superficiales (Cui et al., 2019). Los resultados mostraron que las concentraciones detectadas fueron más altas durante la época húmeda, además la evaluación de riesgo demostró que el diclofenaco puede presentar riesgos para los organismos acuáticos.

Los compuestos farmacéuticos pueden experimentar diversos procesos en los ambientes acuáticos tales como; dispersión, dilución, volatilización, sorción, hidrólisis, fotólisis y biodegradación (Fujii et al., 2008). Los bajos niveles de contaminantes emergentes en las muestras de agua en época seca puede ser explicado debido a biodegradación, que en muchos casos es la principal vía de eliminación de éstos compuestos (Fujii et al., 2008). La biodegradación es el proceso de descomposición de una sustancia química a través de la acción de microorganismos y depende tanto de las características fisicoquímicas del compuesto como de las condiciones ambientales y las características bióticas.

El proceso de biodegradación se favorece por las altas temperaturas y la alta radiación solar (Jiang et al., 2019; Veach et al., 2011), por lo que es posible explicar que en la época seca las concentraciones de contaminantes sean bajas.

4.2 Contaminantes emergentes en el músculo del pescado

Los niveles de contaminantes en peces fueron inferiores al límite de cuantificación (20 µg/kg). En este caso, los resultados no son los esperados, ya que en la literatura se encuentran referencias que permiten evidenciar la presencia de estos contaminantes en los diferentes compartimentos ambientales, tanto en aguas como en la biota y los organismos vivos (Brozinski et al., 2013; Duarte et al., 2020; Venquiaruti et al., 2016). En un estudio realizado en el lago Haapajärvi, sureste de Finlandia; el cual tiene una alta influencia de descargas de aguas residuales, se evaluó la presencia de 17 PPCPs en dos especies *Abramis brama* y *Rutilus rutilus* de peces silvestres (Brozinski et al., 2013). En este caso, los contaminantes fueron detectados en las muestras de peces, siendo el triclosán, ibuprofeno y naproxeno los compuestos que presentaron las concentraciones más altas en la especie *Abramis brama*.

Algunos estudios muestran que ciertos PPCPs no se detectan en tejidos musculares de peces a pesar de estar presentes en las aguas superficiales. Esto está de acuerdo con nuestros resultados y es posible explicarlo por la bioacumulación de ciertos contaminantes directamente en el hígado en lugar de los músculos de los peces (Venquiaruti et al., 2016). En un estudio realizado en peces *Poecilia vivípara*; que fueron expuestos a una concentración de 0.2 mg/L de triclosán, se evaluó la distribución del triclosán en el cerebro, las gónadas, el hígado, el músculo y las branquias (Venquiaruti et al., 2016). En este caso, el hígado mostró las concentraciones más altas, seguido de las branquias, las gónadas, el cerebro y por último los tejidos musculares. El triclosán presentó aumentos proporcionales con el tiempo en la mayoría de los tejidos, sin embargo, después de 24 horas de eliminación las concentraciones disminuyeron en un 80 % en todos los tejidos menos en el hígado, donde el

triclosán tarda más en eliminar (Venquiaruti et al., 2016). Por lo anterior, es posible que la no detección de los contaminantes emergentes en nuestro estudio se deba a que la bioacumulación de éstos sea mayoritariamente en otros tejidos como el hígado o bilis en lugar del tejido muscular.

Ciertas investigaciones indican que algunos contaminantes emergentes pueden acumularse en los organismos acuáticos debido a la exposición en el medio ambiente, a su vez que éstos pueden causar efectos adversos. En un estudio reciente donde se investigó el efecto de productos farmacéuticos (fluoxetina, propranolol y diclofenaco) en peces *Argyrosomus regius* de estanques, se evaluó la bioconcentración en los músculos de los peces y la respuesta de diferentes biomarcadores en diferentes tejidos dopando con diclofenaco a concentraciones entre 0.3 y 15 µg/L por 30 días (Duarte et al., 2020). Los resultados mostraron que el diclofenaco causó ligeros daños al hígado, pero no mostró potencial para bioconcentrarse. Sin embargo, este fármaco afectó el metabolismo de los peces al aumentar el consumo de energía celular en el músculo.

Adicional, se ha demostrado que la contaminación por emergentes afecta a todo el ecosistema acuático, lo cual se evidencia en un estudio donde se evaluó el efecto citotóxico del diclofenaco sobre la microalga dulceacuícola *Chlamydomonas reinhardtii* y la diatomea marina *Phaeodactylum tricornutum* (Martínez, 2018). Los cultivos microalgales fueron expuestos a concentraciones de 50, 100, 125 y 150 mg/L de diclofenaco durante 24 y 96 horas. Se evaluaron múltiples biomarcadores de citotoxicidad (crecimiento, contenido y eficiencia, viabilidad celular, actividad metabólica, pH intracelular, entre otros) y los resultados mostraron que el diclofenaco es tóxico para las dos especies, aunque la más afectada fue la diatomea marina, cuyo crecimiento se vio completamente inhibido a las concentraciones más altas (Martínez, 2018).

De igual forma, se evaluó la ecotoxicidad y el riesgo ambiental de antiinflamatorios, diclofenaco e ibuprofeno en tres bioindicadores en peces menores (pez neón, *Paracheirodon innesi*) y en plantas acuáticas plantas acuáticas (lenteja de agua, *Lemna gibba*) y zooplancton (pulga de agua,

Daphnia magna), para proponer estándares de calidad ambiental en conservación del ambiente acuáticos (Perez, 2018). En este caso, se encontró en los tres modelos biológicos que el diclofenaco presentó mayor grado de toxicidad que el ibuprofeno, pero el riesgo es mucho mayor con el ibuprofeno al cubrir los tres niveles tróficos evaluados, zooplancton, plantas acuáticas y peces menores.

4.3 Metales en matriz acuosa

La tendencia de la concentración media en muestras de agua de los tres metales pesados es Cr > Pb > Hg. Según los resultados, la concentración de metales pesados en los cuerpos de agua pueden estar relacionados con las condiciones naturales y factores geológicos de la zona (Zhao et al., 2019). Después de ser liberados en los recursos hídricos, los metales son bioacumulados y biomagnificados dependiendo de las condiciones ambientales del agua como potencial redox, agentes complejantes, pH, entre otros que permiten estos procesos en diversas especies y sedimentos acuáticos (Chandra et al., 2003).

Los niveles de plomo encontrados en agua pueden ser ocasionados por la contaminación de la industria del banano, la emisión de gases de escape de automóviles y aceites de barcos en áreas cercanas a Turbo. Por otro lado, las concentraciones de mercurio en las muestras de agua suelen ser más bajas que las concentraciones que se reportan en sedimentos o en peces dado que el mercurio puede acumularse en los sedimentos, donde las bacterias consiguen convertirlo a la forma orgánica del metilmercurio; que puede ser removido por gusanos u otros organismos que viven en los sedimentos (Mancera et al., 2006).

Como era de esperar, el punto de muestreo del puerto de Waffe presentó altos niveles de contaminación tanto en cromo como en plomo, ya que esta zona exhibe serios problemas de contaminación debido al alta influencia de turistas y habitantes, la falta de sistemas básicos de saneamiento y falta de plantas de tratamiento de aguas residuales en el distrito de Turbo.

Con respecto a la distribución espacial (Figura 3), el comportamiento de los resultados obtenidos en este proyecto son consistentes al reportado en un estudio realizado en aguas superficiales de un embalse en China (Zhao et al., 2019). En este caso, la distribución de los metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Pb, y Zn) presentó una variación regional que puede estar correlacionada con la producción industrial, agrícola y la remoción de los sedimentos, que generan un incremento en las concentraciones de metales.

Por otro lado, se determinó la variación climática de los metales y las concentraciones más altas se observaron durante la época húmeda para plomo y mercurio, mientras que el mercurio se determinaron bajos niveles para las dos épocas.

Se observó que las concentraciones de cromo y plomo halladas en la mayoría de muestreos, están por encima del límite máximo permitido para el Cr total (0.05 mg/L) y Pb (0.01 mg/L), reportadas en la Resolución Colombiana 2115 de 2007 para agua tratada para consumo humano (Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, 2007). De igual forma, nuestros resultados muestran concentraciones por debajo de los valores de Cr (0.50 mg/L) y Pb (0.50 mg/L) reportadas en la Resolución 631 de 2015, para agua residual (vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público) (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

Los resultados indican que la contaminación por metales es un riesgo para los cuerpos de aguas, especies marinas y la comunidad que habita en lugares cercanos a la zona costera. Además, es importante conocer los niveles de contaminación por metales en los peces de la región, ya que estas especies son de alto consumo por su fuente de proteína. De igual forma, se considera importante continuar con este tipo de investigaciones, ya que en Colombia no hay controles de los contenidos de metales en ecosistemas acuáticos.

4.4 Metales en el músculo del pescado

La presencia de mercurio en las muestras de peces se debe principalmente a la actividad minera que desarrolla la región de Urabá, además de la descarga de residuos agrícolas, municipales y residenciales, cuyos desechos se transportan de manera inadecuada a los sistemas de drenaje y los cuerpos de agua en la bahía (INVEMAR, 2017). Con relación a los contenidos de mercurio en las diferentes especies de peces, éstas dependen de la posición en la cadena trófica y de los hábitos alimenticios. Por tal motivo, las concentraciones de mercurio son bajas en anchoa comparada con los niveles hallados en bagre marino y el bagre cabeza de piedra. Esto se evidencia en un estudio donde se realizó un bioensayo con 8 especies de peces dulce acuícolas para probar los efectos de la contaminación acuática (Mancera et al., 2006). Aunque el estudio trata especialmente del contenido de mercurio en peces, también se presentan datos particulares de las concentraciones de cadmio, cobre, plomo y zinc. En este caso, se estableció que los peces tienen la capacidad de almacenar en sus organismos una concentración mayor de metales pesados en comparación con la presente en el medio, por lo que son utilizados como indicadores de contaminación (Mancera et al., 2006). El bagre por ejemplo pertenece a niveles tróficos superiores, tienen una tendencia bentónica y tiene hábitos carnívoros haciendo posible la bioacumulación y la biomagnificación de mercurio.

En un estudio realizado en Colombia, se determinó la concentración de mercurio total en el hígado de 35 especímenes de *T. callirostris* en 4 localidades de Sucre, en la región de la Mojana (Meza et al., 2020). Los resultados de este estudio, además de mostrar las diferencias significativas entre las cuatro localidades donde fueron colectadas las muestras, se manifestó la existencia del riesgo potencial para la especie de pez. El estudio concluyó que la presencia de mercurio en el hígado se debe a que este metal es altamente soluble en los lípidos y se puede encontrar en mayor concentración en el tejido hepático (Meza et al., 2020). Además, se puede bioacumular en varios tejidos de los organismos a diferentes concentraciones.

El nivel de Pb presente en las muestras se debe a que la acumulación del metal depende de la exposición continua de peces en aguas contaminadas con metales (Klavins et al., 2009).

La no detección de cromo en las muestras de pescado se debe probablemente a que este metal se aloja principalmente en los sedimentos, tal como se indicó en un estudio en el delta del Río Atrato (Palacios et al., 2020). Donde se cuantificaron elementos traza; entre ellos el cromo, en 50 muestras de sedimentos y 104 especies de peces comprados a pescadores locales a lo largo de la cuenca del Río Atrato. Los resultados indicaron que las concentraciones de Cr, Cu y Cd se encuentran mayoritariamente en sedimentos, poniendo a los sedimentos en un índice de riesgo ecológico (Palacios et al., 2020).

Se tiene conocimiento de la presencia de metales pesados en algunas especies de peces en el Golfo de Urabá, estos estudios previos se realizaron en colaboración con el grupo GDCON (Gallego Ríos et al., 2018; Zuluaga Rodríguez et al., 2017). En un reporte se informó la determinación del contenido de Hg, Pb y Cd en el músculo y el material de desecho de peces, que luego son utilizados en la producción de ensilaje de pescado (Gallego Ríos et al., 2018). En este caso, la especie jurel (*Caranx hippos*) fue capturado en el delta del Río Atrato y entre los resultados se encontró que tanto las concentraciones de Hg y Pb estaban por encima del máximo permitido por la legislación colombiana (Gallego Ríos et al., 2018).

Por otra parte, muchos peces marinos tienen la capacidad de acumular metales a nivel de traza en su tejido graso, (Zuluaga Rodríguez et al., 2017). Esto lo demostró en un estudio donde se calculó la concentración de hierro, cobre y zinc en 96 muestras (8 especies de peces) de gran importancia económica en el Golfo de Urabá (Zuluaga Rodríguez et al., 2017).

Con respecto a la regulación ambiental, los niveles de metales hallados en nuestra investigación están por encima del contenido máximo permitido según la Resolución 122 para productos de pesca, moluscos y crustáceos de

consumo humano, para mercurio y plomo (0.5 mg/kg) (Ministerio de Salud y Protección Social, 2012).

La promoción de este tipo de investigaciones en especies marinas es importante debido al aumento del consumo de pescado y productos de pesca por el alto valor nutricional. Esto finalmente constituye un riesgo a la salud de la población, por lo que es fundamental la participación e intervención de los entes reguladores.

5 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados encontrados se determinó la presencia de los contaminantes emergentes triclosán, diclofenaco y los metales pesados cromo y plomo en las muestras de agua. Por un lado, sólo fueron detectados triclosán y diclofenaco en las muestras de agua de mar con concentraciones entre 0.12 - 0.49 µg/L y 0.12 - 1.54 µg/L, respectivamente. Se encontraron concentraciones de PPCPs durante la época húmeda (julio, agosto y octubre), mientras que en época seca se encontraron bajos contenidos de emergentes debido a las altas temperaturas y radiaciones solares de la región que permite eficientes procesos de biodegradación.

En cuanto a las muestras de pescado, los valores de las tres especies seleccionadas se encontraron por debajo del límite de cuantificación.

Se detectaron plomo y cromo en las muestras de agua de mar con concentraciones entre 0.02 - 0.20 mg/L y 0.06 - 0.37 mg/L, respectivamente. Las detecciones para plomo fueron durante todos los meses de monitoreo y en ambas temporadas climáticas, mientras que para el cromo se observaron niveles durante mayo, julio y septiembre que corresponde a la temporada húmeda. La presencia de estos metales en la temporada húmeda probablemente tenga que ver con el desarrollo de actividades antrópicas a lo largo de la cuenca hidrográfica y de las actividades del tráfico marítimo. Así mismo, los niveles de plomo encontrados en agua pueden ser ocasionados por la contaminación industrial y actividades como la minería del plomo, la

producción de baterías y la emisión de gases de escape de automóviles y aceites de barcos en áreas cercanas a Turbo.

Por otro lado, sólo fueron detectados plomo y mercurio en las muestras de peces y se reportaron concentraciones entre 0.64 - 1.91 mg/kg y 0.11 - 1.09 mg/kg, respectivamente. Los contenidos de mercurio en las especies de peces dependen de la posición en la cadena trófica y de los hábitos alimenticios. De acuerdo a esto, las concentraciones de mercurio son bajas para la anchoa comparada con los niveles hallados en las especies de bagres. Tanto el plomo como el mercurio fueron detectados durante todos los meses de monitoreo, esto se debe posiblemente a los procesos de bioacumulación y biomagnificación.

Como era de esperar, uno de los puntos de muestreo de mayor contaminación por PPCPs y metales es la salida del Waffe. El puerto del Waffe está ubicado en el centro del distrito de Turbo y es una zona rodeada de grandes localidades, desarrollo industrial, turismo, embarcaciones, desagüe de aguas residuales de barrios y municipios cercanos que aportan de manera significativa a la carga de contaminación; aumentando así el riesgo a la población.

La mayoría de los valores de cromo y plomo se encontraron por encima de límite permitidos en la resolución para agua tratada para consumo humano y agua residual. De forma similar, los niveles de mercurio y plomo obtenidos en los peces analizados están por encima de los límites establecidos en la regulación de productos de pesca, moluscos y crustáceos de consumo humano.

6 RECOMENDACIONES

La investigación relacionada a contaminantes emergentes es un tema de estudio reciente en Colombia, por tanto, es muy poca información la que hay

reportada. Adicional, en el país no se han establecido normas o controles con el fin de regular la liberación de este tipo de productos farmacéuticos y de aseo personal a los cuerpos de agua y en especies acuáticas. Nuestros resultados demuestran la presencia de PPCPs en aguas de mar, esta evidencia corresponde a un importante punto de partida para el planteamiento y ejecución de proyectos futuros que involucren monitoreo de este tipo de contaminantes, aumentando el número y sitios de muestreos y analizando otras especies de peces y compartimentos ambientales; tales como sedimentos y biota.

Lo mismo pasa con metales pesados, aunque los estudios en este campo son más amplios en el país; incluso para la zona de Urabá se encontraron varias referencias donde se mostró que la contaminación por metales pesados es peligrosa. Conviene realizar una zonificación del golfo de Urabá que permita ejecutar estudios de mayor alcance de metales que incluya tanto peces, agua, sedimentos y biota, además de tomar en cuenta las variables oceanográficas, la dinámica propia del golfo y las condiciones fisicoquímicas. De tal forma que se pueda plantear un plan con tendencia a mejorar las condiciones de vida de la comunidad, que permita la conservación de las zonas marino costeras; la preservación de las especies evitando enfermedades, y que además se fomente la capacidad científica nacional en el monitoreo de contaminantes en aguas, peces, sedimentos y biota.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, F. (2013). *Contaminantes emergentes: efectos a la salud y medio ambiente así como los tratamientos para su remoción de las aguas residuales domesticas* (p. 55).
- Ali, A., Ronning, H. T., Al Arif, W. M., Kallenborn, R., & Kallenborn, R. (2017). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in effluent-dominated Saudi Arabian coastal waters of the red sea. *Chemosphere*, 175, 505–513.

- Anderson, J., Carlson, J., Low, J., Challis, J., Wong, C., Knapp, C., & Hanson, M. (2013). Performance of a constructed Wetland in grand marais, manitoba, canada: removal of nutrients, pharmaceuticals, and antibiotic resistance genes from municipal wastewater. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 1–15.
- AOAC. (1977). *AOAC Official Method 977.15 Mercury in Fish* (p. 1).
- AOAC. (1999). *AOAC Official Method 999.11 Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron, and Zinc in Foods* (pp. 1–3).
- Aunap, Universidad del Magdalena, & MinAgricultura. (2013). *Tallas mínimas de captura para el aprovechamiento sostenible de las principales especies de peces, crustáceos y moluscos comerciales de Colombia*. (pp. 1–58). [http://sepec.unimagdalena.edu.co/Archivos/Cartilla - TALLAS MINIMAS_Digital \(2\).pdf](http://sepec.unimagdalena.edu.co/Archivos/Cartilla_TALLAS_MINIMAS_Digital_(2).pdf)
- Barceló, D., & Petrovic, M. (2007). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1141–1142. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1012-2>
- Batt, A., Kostich, M., & Lazorchak, J. (2008). Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS. *Analytical Chemistry*, 80(13), 5021–5030. <https://doi.org/10.1021/ac800066n>
- Blanco Liberos, J. F. (2016). Expedición Caribe sur Antioquia y Chocó costeros. In *Expedición Caribe sur: Antioquia y Chocó costeros. Secretaría Ejecutiva de la Comisión Colombiana del Océano* (pp. 47–135).
- Botero, C., Martínez, P., Boix, C., Rincón, R., Castillo, N., Arias Marín, L., Manrique, L., Torres Palma, R., Moncayo Lasso, A., & Hernández, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*, 642, 842–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>
- Brozinski, J., Lahti, M., Meierjohann, A., Oikari, A., & Kronberg, L. (2013). The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 47, 342–348. <https://doi.org/10.1021/es303013j>

- Cao, M., Feng, Y., Zhang, Y., Kang, W., Lian, K., & Ai, L. (2018). Studies on the metabolism and degradation of vancomycin in simulated in vitro and aquatic environment by UHPLC-Triple-TOF-MS/MS. *Scientific Reports*, 8, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33826-9>
- Carvalho, P., Araújo, J. L., Mucha, A., Basto, M. C., & Almeida, C. M. (2013). Potential of constructed wetlands microcosms for the removal of veterinary pharmaceuticals from livestock wastewater. *Bioresource Technology*, 134, 412–416. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.027>
- Chandra, K., Chary, N. S., Kamala, C. T., Suman Raj, D. S., & Sreenivasa Rao, A. (2003). Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru lake by edible fish. *Environment International*, 29(7), 1001–1008. [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(03\)00094-1](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(03)00094-1)
- Chevillot, P., Molina, A., Giraldo, L., & Molina, C. (1993). Estudio geológico e hidrológico del Golfo de Urabá. *Boletín Científico CIOH*, 14, 89.
- Correa, I., & Restrepo, J. (1992). *Geología y oceanografía del Delta del Río San Juan: litoral Pacífico Colombiano* (p. 221). Fondo Editorial Universidad EAFIT.
- Cui, Y., Wang, Y., Pan, C., Li, R., Xue, R., Guo, J., & Zhang, R. (2019). Spatiotemporal distributions, source apportionment and potential risks of 15 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Qinzhou Bay, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 141, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.012>
- Daughton, C. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7), 711–732. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003>
- Delgado Espinosa, N. (2019). *Diagnóstico y remoción de contaminantes emergentes en aguas superficiales y cloacales* (p. 227).
- Duarte, I., Reis santos, P., Novais, S. C., Rato, L. D., Lemos, M. F. L., Freitas, A., So, A., Pouca, V., Barbosa, J., Cabral, H. N., & Fonseca, V. F. (2020). Depressed, hypertense and sore: long-term effects of fluoxetine, propranolol and diclofenac exposure in a top predator fish. *Science of the Total Environment Journal*, 712, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136564>

- EPA. (2007). EPA Method: 1694, Pharmaceuticals and personal care products in water, soil, sediment, and biosolids by HPLC/MS/MS. In *EPA-821-R-08-002* (p. 39).
- Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991–1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- Fent, K., Weston, A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Fujii, S., Eguchi, K., & Gomi, M. (2008). Analysis and laser probe measurement of swirling and bluff body flames. *Tokyo International Gas Turbine Congress, Tokyo, Japan*, 20.
- Gallego Ríos, S. E., Ramírez Botero, C. M., López Marín, B. E., & Velásquez Rodríguez, C. M. (2018). Evaluation of mercury, lead, and cadmium in the waste material of crevalle jack fish from the Gulf of Urabá, Colombian Caribbean, as a possible raw material in the production of sub-products. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(115), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6480-2>
- Gil, M., Soto, A., & Gutierrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas , efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52–73.
- Gracia-Lor, E., Martínez, M., Sancho, J. V., Peñuela, G., & Hernández, F. (2012). Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 99, 1011–1023. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.091>
- Hontela, A., & Habibi, H. (2013). 8 - Personal care products in the aquatic environment: a case study on the effects of triclosan in fish. *Fish Physiology*, 33, 411–437.
- INVEMAR. (2017). *Informe de Actividades 2017* (pp. 1–218).
- INVEMAR. (2008). Red de vigilancia para la conservación y protección de las aguas marinas y costeras de Colombia instituto de investigaciones marinas y costeras José Benito Vives de Andrés. In *Informe técnico. INVEMAR*.

- INVEMAR. (2017). *Diagnóstico y evaluación de la calidad de las aguas marinas y costeras del caribe y pacífico colombiano* (Vol. 4, Issue 9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Jaramillo, L. J. M., Botero, M. T., & Giraldo, A. G. (2010). Descripción de los patrones estacionales de circulación hidrodinámica en el Golfo de Urabá (Colombia). *Revista Cuadernos Del Caribe*, 14(1), 7–35.
- Jiang, X., Qu, Y., Zhong, M., Li, W., Huang, J., Yang, H., & Yu, G. (2019). Seasonal and spatial variations of pharmaceuticals and personal care products occurrence and human health risk in drinking water - a case study of China. *Science of the Total Environment*, 694, 1–10.
- Klavins, M., Potapovics, O., & Rodinov, V. (2009). Heavy metals in fish from lakes in Latvia: concentrations and trends of changes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 104(82), 96–100.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., & Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36(6), 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Mancera, N., & Alvarez, R. (2006). De mercurio y otros metales pesados en peces. *Acta Biológica Colombiana*, 11(1), 3–23.
- Martínez, S. (2018). *Estudio del efecto citotóxico ejercido por el diclofenaco sobre las microalgas Chlamydomonas* (p. 46).
- Meza, M., Velázquez, J., Hernández Gómez, J., & Marrugo Negrete, J. (2020). Mercurio total en hígado de trachemys callirostris (gray, 1856) (testudines: emydidae) en tres zonas de la mojana, Sucre-Colombia. *U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 23(1), 1–7.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 631* (p. 59).
- Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente. (2007). *Resolución 2115*.
- Ministerio de Salud y Protección Social. (2012). *Resolución 122*.
- Ministerio de Salud y Protección Social. (2013). *Informe al congreso 2012-2013 sector administrativo de salud y protección social contenido* (pp. 1–225).

- Nallani, G., Paulos, P., Constantine, L., Venables, B., & Huggett, D. (2011). Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Chemosphere*, *84*(10), 1371–1377. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.008>
- Olivero, J., & Johnson, B. (2008). *El lado gris de la minería del oro: la contaminación con mercurio en el norte de Colombia*.
- Palacios, Y., de la Rosa, J. D., & Olivero Verbel, J. (2020). Trace elements in sediments and fish from atrato river: an ecosystem with legal rights impacted by gold mining at the Colombian pacific. In *Environmental Pollution* (Vol. 256, p. 12).
- Perez, L. V. (2018). *Facultad de ciencias ambientales carrera profesional de ingeniería ambiental* (pp. 1–126). <http://repositorio.cientifica.edu.pe:8080/handle/UCS/710>
- Pérez, O., Martínez, L., & Cóscaatl Nahuacatl, R. (2017). Is the protection of beach and dune vegetation compatible with tourism? *Tourism Management*, *58*, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.tourman.2016.10.019>
- Restrepo, J., & Kjerfve, B. (2000). Water discharge and sediment load from the western slopes of the Colombian andes with focus on Rio San Juan water discharge and sediment load from the western slopes of the Colombian andes with focus on Rio San Juan. *The Journal of Geology*, *1*, 33. <https://doi.org/10.1086/314390>
- Restrepo López, J. C., Ortiz Royero, J. C., Otero Díaz, L., & Ospino Ortiz, S. R. (2015). Transporte de sedimentos en suspensión en los principales ríos del Caribe colombiano: magnitud, tendencias y variabilidad. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, *39*(153), 527. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.209>
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2005). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, *77*(12), 3807–3838. <https://doi.org/10.1021/ac058022x>
- Roldán, G., & Ramírez Restrepo, John J. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical* (p. 440). Editorial Universidad de Antioquia. <https://books.google.com.co/books?id=FA5Jr7pXF1UC>
- Santos, L., Gros, M., Rodriguez, S., Delerue, C., Pena, A., Barceló, D., &

- Montenegro, M. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 461–462, 302–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>
- Saussereau, E., Lacroix, C., Guerbet, M., Cellier, D., Spiroux, J., & Goullé, J. P. (2013). Determination of levels of current drugs in hospital and urban wastewater. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 91(2), 171–176. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1030-7>
- Schmidt, W., O'Rourke, K., Hernan, R., & Quinn, B. (2011). Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests. *Marine Pollution Bulletin*, 62(7), 1389–1395. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.043>
- Taborda Marín, A., Maldonado Lizarazo, C., Baena Palacio, J., & Vásquez Arango, J. G. (2008). Participación comunitaria en el golfo de Urabá: el caso del corregimiento bocas del Atrato y la vereda el Roto. *Gestión y Ambiente*, 11(3), 97–108.
- Uslu, M. O., Jasim, S., Arvai, A., Bewtra, J., & Biswas, N. (2013). A survey of occurrence and risk assessment of pharmaceutical substances in the great lakes basin. *Ozone: Science & Engineering*, 35(4), 249–262. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.793595>
- Veach, A., & Bernot, M. (2011). Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream. *Science of the Total Environment*, 409(21), 4553–4563. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.022>
- Velásquez, J. A. (2016). Análisis de PPCPs (pharmaceutical and personal care products) en aguas residuales y suelos. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 7(2), 1–25.
- Venkatesan, A., & Halden, R. (2014). Brominated flame retardants in U.S. biosolids from the EPA national sewage sludge survey and chemical persistence in outdoor soil mesocosms. *Water Research*, 55(480), 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.021>. Brominated
- Venquiaruti, A. L., Caldas, S., Gilberto, P. E., Martins, S. E., & Maia Nery, L. E. (2016). Uptake, tissue distribution and depuration of triclosan in the guppy

- poecilia vivipara acclimated to freshwater. *Science of the Total Environment*, 560-561, 218–224.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.039>
- Vidal-Dorsch, D. E., Bay, S. M., Maruya, K., Snyder, S. A., Trenholm, R. A., & Vanderford, B. J. (2012). Contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents and marine receiving water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(12), 2674–2682. <https://doi.org/doi:10.1002/etc.2004>
- Vikas, M., & Dwarakish, G. (2015). Coastal Pollution: A Review. *Aquatic Procedia*, 4(Icwrcoe), 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.051>
- Wilkinson, J., Hooda, P., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Zhang, Y., Geiben, S., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.07.086>
- Zhao, L., Gong, D., Zhao, W., Lin, L., Yang, W., Guo, W., Tang, X., & Li, Q. (2019). Spatial-temporal distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water of the Three Gorges Reservoir, China. *Science of the Total Environment*, 704, 1–43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134883>
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., Reitano, G., Bagnati, R., Chiabrando, C., Pomati, F., Rossetti, C., & Calamari, D. (2006). Pharmaceuticals in the environment in Italy: Causes, occurrence, effects and control. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(1), 15–21. <https://doi.org/10.1065/espr2006.01.004>
- Zuluaga Rodríguez, J., Ramírez Botero, C. M., Gallego Ríos, S. E., Peñuela, G. A., Macías, S. M., López Marín, B. E., Leal Flórez, J., & Velásquez Rodríguez, C. M. (2017). Iron, copper, and zinc in some fish species of the Atrato river delta, Colombian Caribbean. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 26(7), 856–870. <https://doi.org/10.1080/10498850.2017.1346741>

