



Impacto de las actividades antrópicas, la geomorfología y el paisaje sobre la dinámica de POPs que afectan la calidad del agua del río Piedras (Oriente Antioqueño)

Daniel Humberto Gil Ramírez

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental

Director

Carlos Alberto Palacio Tobón, Doctor (PhD) en Ingeniería – Aprovechamiento de recursos
hidráulicos

Codirector

John Fredy Narvárez Valderrama, Doctor (PhD) en Ingeniería – Énfasis ambiental

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Ambiental

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	(Gil Ramírez, 2022)
Referencia	Gil Ramírez, D. H. (2022). <i>Impacto de las actividades antrópicas, la geomorfología y el paisaje sobre la dinámica de POPs que afectan la calidad del agua del río Piedras (Oriente Antioqueño)</i> [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Maestría en Ingeniería Ambiental, Cohorte XXIII.

Grupo de Investigación Ingeniería y Gestión Ambiental (GIGA).

Tesis de maestría realizada en el marco del proyecto de investigación Minciencias titulado “Potencial de bioacumulación de agroquímicos y contaminantes persistentes en una cuenca del oriente antioqueño: Evaluación de un problema de salud pública” (Código 136577757707), liderado por la Corporación Universitaria Remington, Universidad de Antioquia y CORNARE.



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

A mis padres y a mi hermana

Agradecimientos:

El presente proyecto de investigación fue realizado como parte del proyecto Minciencias denominado “Potencial de bioacumulación de agroquímicos y contaminantes persistentes en una cuenca del oriente antioqueño: Evaluación de un problema de salud pública” (Código 136577757707), liderado por la Corporación Universitaria Remington.

Agradecimiento al programa de acceso abierto para el uso de la infraestructura del laboratorio RECETOX de la Universidad de Masaryk (Brno, Republica Checa) (ID LM2018121, MEYS CR, 2019-2022).

Agradecimiento especial al profesor Jhon Fredy Narváez Valderrama, investigador principal del proyecto Minciencias, y a quien debo la increíble oportunidad de formarme como investigador en el desarrollo de este proyecto. Siempre admiraré su vocación, tenacidad y perseverancia en el proceso de construcción de un espacio para la ciencia en Colombia.

Al profesor Carlos Alberto Palacio Tobón, por depositar su confianza en mí y decidir hacer parte de este equipo de trabajo, guiando sabia y generosamente cada uno de los pasos realizados en la elaboración de este proyecto.

A la Corporación Universitaria Remington, por impulsar el desarrollo del proyecto de investigación y garantizar las condiciones necesarias para culminar de manera exitosa mi proceso de maestría.

A la Universidad de Antioquia, tesoro de la nación colombiana, por acogerme como uno de sus hijos y permitirme hacer parte de una comunidad de personas brillantes, que lideran la construcción de un mejor país, entendiendo al ambiente como el principal eje de su desarrollo.

Uno de los aprendizajes más importantes que me ha dejado el desarrollo de este proyecto, fue comprender como la investigación puede movilizar a muchas personas, que de manera atenta y desinteresada, ponen su grano de arena para que este trabajo se haga realidad. Sin su apoyo no hubiera sido posible: a Vranislav Brana, Foppe Smedes y Jaromír Sobotka, del laboratorio RECETOX en República Checa; Juan José García Londoño, Ramiro Ríos, Dairo Cuartas y Vanessa Correa, de Uniremington; Juan David Echeverri, Elizabeth Zuluaga y Mauricio Escobar, de CORNARE; a los profesores Néstor Aguirre, Julio Cañón, Diana Catalina Rodríguez, Nora Villegas, Francisco Molina, Ricardo Torres y Santiago Valencia, de la Universidad de Antioquia; al señor Gerardo, operario de la PTAR del municipio de La Unión; A Guillermo Correa, en el municipio de Rionegro Antioquia; a Nohemy Gil y Judith Ramírez, en Bello Antioquia; a los trabajadores de la Finca Martha Cecilia, en La Unión Antioquia; y a la comunidad de los municipios de La Ceja, La Unión y Carmen de Viboral.

A Evelyn Taborda,

A mis padres Rodrigo Gil y Socorro Ramírez; a mi hermana Melissa Gil Ramírez.

A todos ellos mi eterno agradecimiento.

Tabla de contenido:

	Pag
Agradecimientos	3
Tabla de contenido	4
1. Marco teórico y estado del arte	6
1.1. Introducción	7
1.2. Planteamiento del problema	8
1.3. Marco teórico y estado del arte	9
1.3.1. Características principales de los contaminantes orgánicos persistentes (POPs)	9
1.3.2. Antecedentes de gestión nacional e internacional sobre contaminación por (POPs)	11
1.3.3. Detección de POPs y microcontaminantes asociados en fuentes hídricas	12
1.3.4. Tratamiento estadístico para análisis de ocurrencia y distribución espacial de POPs	16
1.3.5. Modelación matemática para el análisis de la dinámica de POPs en fuentes hídricas	17
1.3.6. Análisis de riesgo ambiental por exposición a POPs en cuencas hídricas	18
1.4. Objetivos del proyecto	19
1.4.1. Objetivo general	19
1.4.2. Objetivos específicos	19
1.5. Referencias	19
2. Metodología	23
2.1 Descripción del área de estudio	25
2.2. Metodología	26
2.2.1. Caracterización del área de estudio	26
2.2.2. Metodología objetivo A	29
2.2.3. Metodología objetivo B	34
2.2.4. Metodología objetivo C	36
2.3. Referencias	40
3. Caracterización del área de estudio	43
3.1. Generalidades del área de estudio	44
3.2. Aspectos geomorfológicos	45
3.2.1. Análisis hipsométrico	45
3.2.2. Análisis morfométrico	45
3.2.3. Análisis de pendientes	47
3.3. Suelos, coberturas y usos del suelo	48
3.4. Caracterización climática del área de estudio	51
3.5. Régimen de caudales	52
3.6. Posibles fuentes de POPs identificadas en el área de estudio	53
3.6.1. Descarga puntual desde PTAR del municipio de La Unión	53
3.6.2 Análisis del vertimiento de lixiviados desde el relleno sanitario del municipio de La Unión	54
3.6.3. Análisis de las actividades agrícolas realizadas en la microcuenca del río Piedras	58
3.7. Estado de la calidad del agua del río Piedras	59

3.8. Conclusiones	60
3.9. Referencias	61
4. Occurrence and spatiotemporal variation of POPs in the Piedras river	63
4.1. Results	65
4.1.1. Quality assurance/quality control (QA/QC)	65
4.1.2. <i>In situ</i> calibration of passive sampling by dissipation of Performance Reference Compounds (PRCs)	66
4.1.3. Occurrence and spatiotemporal variation of POPs in the Piedras river	67
4.2. Discussion	73
4.2.1. Passive sampling performance	73
4.2.2. Pollution levels and spatial variation of POPs in the Piedras river	74
4.2.3. Temporal distribution of POPs in the Piedras river	78
4.3. Conclusions	78
4.4. References	79
5. Efecto de la precipitación y el paisaje sobre las concentraciones acuosas de OCPs detectadas en el río Piedras	82
5.1. Resultados	83
5.1.1. Variables de precipitación, topográficas, morfométricas y de configuración de CyUS	83
5.1.2. Análisis de regresión múltiple	85
5.1.3. Escenarios de CyUS sostenible, intensivo y tendencial	86
5.2. Discusión	88
5.2.1. Efecto de la precipitación, la topografía, la morfometría y la configuración de CyUS sobre las C_w de OCPs detectadas en el río Piedras	88
5.2.2. Dinámica de POPs en la cuenca del río Piedras	89
5.2.3. Implicaciones de los cambios en las CyUS sobre la contaminación del río Piedras por POPs	90
5.3. Conclusiones	91
5.4. Referencias	92
6. Evaluación del efecto de cambios de CyUS sobre las concentraciones acuosas (C_w) de OCPs en la cuenca del río Piedras	94
6.1. Resultados	95
6.1.1. Modelación hidrológica	95
6.1.2. Modelación de la concentración acuosas (C_w) promedio mensual de Dieldrin	97
6.1.3. Modelación de escenarios de CyUS	98
6.2. Discusión	101
6.2.1. Desempeño del modelo SWAT	101
6.2.2. Efecto de los cambios de CyUS sobre las C_w de OCPs en la cuenca del río Piedras	102
6.3. Conclusiones	104
6.4. Referencias	104
7. Conclusiones, implicaciones y perspectivas del proyecto de investigación	106
7.1. Conclusiones	107
7.2. Implicaciones y perspectivas del proyecto de investigación	107
Material suplementario	i

1. Marco teórico y estado del arte

La contaminación de los cuerpos hídricos por contaminantes orgánicos persistentes (POPs), es una problemática ambiental relevante debido a la resistencia de estos compuestos a la degradación, su alto potencial de bioacumulación y biomagnificación, y su capacidad para producir efectos ecotóxicos, incluso a bajas concentraciones. A través del Convenio de Estocolmo (2001), la Organización de las Naciones Unidas (ONU) priorizó la reducción y eliminación de la emisión al ambiente de estos contaminantes en todo el planeta. Los POPs son compuestos recalcitrantes de origen doméstico, agrícola e industrial, de baja remoción en los sistemas de tratamiento de aguas convencionales. Su detección en los cuerpos hídricos representa un desafío analítico debido a que estos compuestos se presentan usualmente a bajas concentraciones por su baja solubilidad. Para superar esta limitante, han sido desarrolladas técnicas de vanguardia como el despliegue de muestreadores pasivos en los cuerpos de agua, dispositivos compuestos por membranas de silicona diseñadas para concentrar POPs desde la fase acuosa en periodos extensos de tiempo, incrementando la sensibilidad del muestreo. Adicionalmente, se han implementado metodologías como el coeficiente de riesgo (Risk Quotient (RQ)) para evaluar los niveles de riesgo ambiental asociados a las concentraciones detectadas en ríos, lagos y embalses a lo largo del mundo. Por otro lado, estudios recientes han propuesto la implementación de métodos estadísticos como análisis de componentes principales (PCA), pruebas de varianza y modelos de regresión para identificar las fuentes principales de POPs detectados en aguas superficiales. De igual manera, el desarrollo de modelos hidrológicos y de calidad de agua (destacando entre ellos el modelo SWAT (Soil and Water Assessment Tool)), ha permitido identificar las dinámicas de transporte que determinan los niveles de estos contaminantes en los cuerpos hídricos, favoreciendo la formulación de medidas para reducir el aporte de POPs a las fuentes de agua. En Colombia, empleando técnicas de muestreo pasivo, han sido reportadas concentraciones acuosas de POPs en embalses como La Fe y Riogrande II (Antioquia), en niveles de $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ a $80 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Estos reportes intensifican la problemática ambiental, ya que se refieren a reservorios de agua para consumo humano que benefician a cerca del 70% de la población del Valle de Aburrá (Antioquia). Con el objetivo de evaluar las fuentes principales de POPs y las dinámicas que conllevan al transporte de estos contaminantes hasta los reservorios de agua, se seleccionó como área de estudio la cuenca del río Piedras, aportante al embalse La Fe, en la cual se encuentra localizado el casco urbano del municipio de La Unión y se desarrollan actividades agropecuarias intensivas con el potencial de aportar POPs a la fuente hídrica.

Abreviaturas:

ChV= Valor crónico de toxicidad
CORNARE= Corporación Autónoma Regional de las cuencas de los Ríos Negro y Nare
C_w= Concentración acuosa
CyUS= Coberturas y Usos del Suelo
DBP= Disinfection by-products
DE= Disruptores Endocrinos
DEQ= Grado de equilibrio
DLLME= Dispersive Liquid-Liquid Microextraction
DOC= Dissolved Organic Carbon
GC-EDC= Gas Chromatography – Electron Capture Detector
GC-MS/MS= Gas Chromatography – Mass Spectrometry
GCxGC - μ ECD= Two dimensional Gas Chromatography – Micro-Electron Capture Detector.
HCA= Hierarchical Cluster Analysis
HPLC-DAD= High-Performance Liquid Chromatography – Diode-Array Detector
K_{pw}= Coeficiente partición polímero-agua
LC-HRMS= Liquid Chromatography – High Resolution Spectrometry
LC-MS/MS= Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
LOD= Limit of detection
LOEC= Concentración Mínima que presenta efectos
Log K_{oc}= Coeficiente de Partición Carbono orgánico-Agua
Log K_{ow}= Coeficiente de partición Octanol-Agua
LPDE= Low Density Polyethylene
MAE-GC- μ ECD= Extracción asistida por microondas y cromatografía de gases
ME= Membrane Extraction
MEC= Concentración Máxima encontrada en el medio
m_p= masa del muestreador
MPT= Microporus Polyethylene Tubes
NOEC= Concentración sin efectos observables

N_p= Masa acumulada del compuesto en el muestreador
OCPs= Organochlorinated Pesticides
o-DGT= organic-Diffusive Gradients in Thin Films
PAHs= Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PBDE= Polybrominated Diphenylethers
PBDEs= Polybrominated Diphenyl Ethers
PCA= Principal Component Analysis
PCBs= Polychlorinated Biphenyls
PCDDs= Polychlorinated dibenzodioxins
PCDFs= Polychlorinated dibenzofurans
PFAS= Per- and polyfluoroalkyl substances
PFAS= Perfluoroalkyl substances
PFC= Perfluorinated compounds
PFOA= Ácido perfluorooctanoico
PFOA= Perfluorooctanoic Acid
PFOS= Sulfonatos de perfluorooctano
PFRs= Phosphate Flame Retardants
PLS= Partial Least Square Regression
PNEC= Concentración sin efecto
POCIS= Polar Organic Integrative Sampler
POPs= Persistent Organic Pollutants
PPCP= Pharmaceutical and Personal Care Products
PRCs= Performance Reference Compounds
PTAR= Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
RQ= Risk Quotient
R_s= Sampling rate
R²= Regression coefficient
SPE= Solid Phase Extraction
SPME= Solid Phase Micro Extraction
SWAT= Soil and Water Assessment Tool
t= tiempo de muestreo
UHPLC-MS/MS= Ultra-High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
UPLC-QqLIT= Ultra-performanceTM Liquid Chromatography – quadrupole-Linear Ion Trap
WBL= Water Boundary Layer

1.1. Introducción:

El presente trabajo de investigación aporta evidencia científica sobre la presencia de Contaminantes Orgánicos Persistentes (en inglés Persistent Organic Pollutants - POPs), tales como PAHs, PCBs y OCPs, en concentraciones acuosas (C_w) suficientes para generar condiciones de riesgo para la salud humana y ambiental en el río Piedras (localizado entre los municipios de La Ceja, La Unión y Carmen de Viboral (Antioquia)). El río Piedras, es afectado por actividades antrópicas que aportan POPs, disminuyendo la calidad de esta fuente hídrica. Esto representa un riesgo para la salud pública de cerca de 3 millones de usuarios en los municipios del sur del Valle de Aburrá, debido a que el río Piedras hace parte del sistema de abastecimiento del embalse La Fe (El Retiro, Antioquia), el cual suministra agua para consumo humano.

Con el objetivo de comprender el estado de la contaminación del río Piedras por POPs, se realizó el muestro de estas sustancias implementando una metodología de vanguardia denominada muestreo pasivo. Este método consiste en el despliegue, en diferentes medios, de dispositivos diseñados para concentrar contaminantes aprovechando sus propiedades de partición entre fases y aplicando los principios de difusión. Entre ellos, se destacan las membranas de silicona, las cuales pueden ser sumergidas en el agua y tienen la capacidad concentrar contaminantes hidrofóbicos presentes a niveles sub-traza, mejorando la sensibilidad del muestreo en comparación con las muestras puntuales (Valenzuela et al., 2020; Vrana et al., 2019). La eficiencia de este tipo de muestreadores ha sido

ampliamente documentada a nivel internacional (Sobotka et al., 2021; Vrana et al., 2019, 2020). Adicionalmente, se calcularon coeficientes de riesgo ambiental, empleando la metodología “Environmental Risk Quotient” (RQ) (Carazo-rojas et al., 2018), los cuales permiten asociar las C_w de los POPs con su impacto real sobre los ecosistemas acuáticos y los seres humanos.

En el desarrollo del proyecto de investigación se evidenció que la cuenca del río Piedras presenta unas condiciones geomorfológicas y paisajísticas particulares que determinan significativamente la dinámica y los mecanismos de transporte de POPs desde fuentes no puntuales hasta el cauce principal. Por esta razón, se propuso abordar la problemática a partir de un enfoque integrador, que incluyó el análisis de las principales fuentes de estos compuestos hacia el cuerpo hídrico, las dinámicas involucradas en su transporte, el efecto de la precipitación, la geomorfología y las coberturas y los usos de suelo (CyUS). Para ello, se empleó el análisis de regresión múltiple complementado con el modelo hidrodinámico y de transporte de contaminantes SWAT (Soil and Water Assessment Tool) que relacionaron la presencia de POPs con las fuentes antrópicas involucradas, y describieron las dinámicas de aporte y transporte de estos contaminantes hasta el río Piedras.

Finalmente, tomando como base el modelo SWAT configurado para la cuenca, se formularon escenarios futuros de CyUS, planteados a partir de los instrumentos de planeación del ordenamiento territorial vigentes para el área de estudio, y se realizaron simulaciones encaminadas a evaluar el efecto potencial que los cambios en las CyUS pueden generar sobre las C_w de los POPs detectados en el río Piedras. Se espera que los resultados de este proyecto de investigación representen un insumo para la toma de acciones orientadas a la gestión y al manejo de los impactos por la presencia de POPs en esta cuenca, y que sea un aporte para aplicaciones futuras en procesos de evaluación y gestión del riesgo ambiental y de indicadores de la calidad del río Piedras y posiblemente para otros cuerpos de agua.

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto Minciencias denominado “Potencial de bioacumulación de agroquímicos y contaminantes persistentes en una cuenca del oriente antioqueño: Evaluación de un problema de salud pública” (Código 136577757707), liderado por la Corporación Universitaria Remington, en alianza con CORNARE y la Universidad de Antioquia.

1.2. Planteamiento del problema:

En general, la contaminación de los cuerpos hídricos por POPs es una problemática ambiental relevante debido a la resistencia de estos compuestos a la degradación, su alto potencial de bioacumulación y biomagnificación, y su capacidad para producir efectos eco-tóxicos, incluso a bajas concentraciones (Alharbi et al., 2018; Pal et al., 2014; Seibert et al., 2020). Los POPs son contaminantes recalcitrantes de baja remoción en las plantas de potabilización y en plantas de tratamiento de aguas residuales (Badmus et al., 2018), lo que conlleva a su descarga sobre las aguas superficiales en su forma parental o como productos de degradación (en ocasiones, con un alto potencial para generar efectos tóxicos (Narvaez et al., 2013)). Estos compuestos son generados por fuentes antrópicas o como subproductos de procesos de combustión, y liberados al ambiente en el desarrollo de actividades industriales, domésticas y agrícolas. Debido a que los POPs presentan baja solubilidad en el agua, es frecuente detectarlos a bajas concentraciones en las fuentes hídricas (Lorenzo et al., 2018a; Seibert et al., 2020; Tang, 2013).

En la actualidad, las investigaciones dirigidas a analizar la ocurrencia, distribución espaciotemporal, destino final y fuentes principales de los POPs en las aguas superficiales son comunes en regiones como Europa y Estados Unidos. En efecto, en los países desarrollados existen programas de monitoreo orientados a hacer seguimiento de los cambios en el tiempo de la concentración de POPs en el agua y a detectar nuevos contaminantes (e.g. la estrategia Aqua-gaps (Lohmann et al., 2017)). Por el contrario, en los países latinoamericanos, y específicamente en Colombia, son escasos los

estudios relacionados con identificar la presencia de POPs en los cuerpos hídricos, y hay una ausencia de programas de monitoreo de este tipo de contaminantes.

En Colombia, la mayoría de las ciudades intermedias localizadas entre los 1500 y 2500 m.s.n.m. deben abastecerse de agua para consumo humano desde cuencas hidrográficas usualmente intervenidas por actividades domésticas, agrícolas e industriales, con potencial de presentar condiciones de riesgo a la salud humana asociadas a la presencia de POPs en las aguas superficiales. Tal es el caso de la cuenca del río Piedras, localizada entre los municipios de La Ceja, La Unión y El Carmen de Viboral (Oriente antioqueño). Las aguas del río Piedras son bombeadas hasta el río Pantanillo, y posteriormente al embalse La Fe (El Retiro, Antioquia) en épocas de sequía o bajo caudal de los tributarios naturales. El embalse La Fe es un reservorio de agua para consumo humano que beneficia a aproximadamente 3 millones de personas en los municipios del sur del Valle de Aburrá. Las actividades agrícolas, domésticas e industriales que se realizan en la cuenca, tienen el potencial de aportar POPs al cuerpo hídrico, e incrementar los niveles de riesgo en la salud de los usuarios y de los ecosistemas acuáticos expuestos a estos contaminantes.

Así las cosas, es en este marco en el que se plantea la pregunta de investigación del presente proyecto: ¿Cuál es el impacto de las actividades antrópicas, la geomorfología y el paisaje sobre la descarga y el transporte de contaminantes orgánicos persistentes que afectan la calidad del agua del río Piedras?

Al respecto, investigaciones realizadas en Colombia han detectado C_w de plaguicidas como diazinon, clorpirifos y su principal producto de degradación 3,5,6-tricloro-2-piridinol en los embalses La Fe y Riogrande II (Antioquia), que abastecen a aproximadamente el 70% de la población del Área Metropolitana del Valle de Aburrá, en niveles de 20 ng.L⁻¹ a 80 ng.L⁻¹ (J. Narvaez, 2016). Sin embargo, detectar estos compuestos a bajas concentraciones representa un desafío logístico y analítico a la hora de emplear los métodos convencionales de muestreo y detección (Lorenzo et al., 2018b; Tang, 2013). Por este motivo, se hace necesario implementar tecnologías de vanguardia orientadas a mejorar la sensibilidad de los métodos de muestreo de este tipo de contaminantes y garantizar la obtención de resultados confiables que amplíen el conocimiento en Colombia y en Latinoamérica de la problemática ambiental asociada a la presencia de POPs en los cuerpos hídricos y soporten de manera adecuada la toma de decisiones en esta materia.

De igual manera, dada la complejidad de los procesos paisajísticos particulares que tienen lugar en la cuenca del río Piedras, es necesario implementar modelos integrativos, que involucren los principales procesos asociados a la dinámica ambiental de los POPs en el área de estudio y que describan con mayor precisión el comportamiento de los contaminantes en los medios acuáticos, con el objetivo de evaluar el efecto potencial que los cambios en las CyUS pueden generar sobre las C_w de los POPs detectados en el río Piedras.

1.3. Marco teórico y estado del arte:

1.3.1. Características principales de los contaminantes orgánicos persistentes (POPs):

Los POPs son sustancias químicas que presentan enlaces covalentes fuertes, que hacen a estos compuestos resistentes a la degradación fisicoquímica y biológica, de manera que permanecen por largo tiempo en el ambiente (Badmus et al., 2018). Adicionalmente, exhiben propiedades semi-volátiles y lipofílicas que favorecen su distribución entre fases y su potencial de bioacumulación y biomagnificación. La persistencia característica de los POPs aumenta la probabilidad de transporte a largas distancias (ha sido reportada la presencia de estas sustancias en el medio y en organismos de las regiones polares del planeta (Alharbi et al., 2018; W. Xu et al., 2013)).

Las sustancias que se encuentran clasificadas como POPs comprenden productos elaborados para un uso económico específico (industrial o agrícola). Entre ellos se destacan los plaguicidas

organoclorados (OCPs), los bifenilos policlorados (PCBs), los retardantes de llama organofosforados o bromados (PFRs o PBDEs, respectivamente), y las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS). Algunos POPs son generados como subproductos de la quema de combustibles fósiles, entre los que se destacan las Dioxinas policloradas (PCDDs), los dibenzofuranos clorados (PCDFs) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Las fuentes de estos compuestos están relacionadas con actividades antrópicas, como la industria (síntesis de compuestos y procesos de combustión), la agricultura (uso y aplicación de agroquímicos) y actividades domésticas (generación de residuos sólidos y líquidos). Una vez estos compuestos son liberados al ambiente pueden alcanzar las fuentes hídricas mediante la descarga directa (vertimiento de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) o en descargas no reguladas) o descarga por medio de fuentes difusas (procesos de escorrentía, infiltración o arrastre de partículas por la lluvia) (Figura 1-1) (Alharbi et al., 2018; Lorenzo et al., 2018a; X. Wang et al., 2016; W. Xu et al., 2013). La presencia de POPs en el agua representa una problemática ambiental relevante, debido a su capacidad recalcitrante frente a los sistemas de tratamiento convencionales (Badmus et al., 2018). Los efectos tóxicos de los POPs están relacionados con la exposición crónica, no solo a compuestos parentales, sino a una mezcla compleja con productos de degradación e incluso con otros contaminantes que potencializan estos efectos (Petrie et al., 2015). Entre los efectos reportados se incluyen carcinogénesis, teratogénesis y alteración de las funciones endocrinas, que afectan el sistema reproductivo y la regulación hormonal en los organismos, constituyendo un grupo de contaminantes denominado “Disruptores endocrinos” (DE) (Alharbi et al., 2018; Patel et al., 2019). Algunos DE han presentado impactos sobre los ecosistemas acuáticos, expresados en la feminización de la fauna asociada (Miller et al., 2018).

Una vez en el ambiente, algunas condiciones ambientales tales como baja presión atmosférica y descenso de la temperatura, favorecen la condensación rápida de los POPs, por ser sustancias semi-volátiles y con puntos de ebullición bajos, y por lo tanto, el transporte a diferentes matrices ambientales desde el aire (Petrie et al., 2015). La Figura 1-1 describe las fuentes principales y las características fisicoquímicas que determinan el transporte de POPs entre las fases gaseosa, sólida, líquida no acuosa y acuosa, y su transporte hasta las fuentes hídricas por medio de procesos de partición entre fases asociadas a partículas, carbono orgánico disuelto y fase libremente disuelta, siendo esta última la fase principalmente relacionada con exposición, biodisponibilidad, bioconcentración y toxicidad de los compuestos orgánicos hidrofóbicos (Vrana et al., 2020).

El Convenio de Estocolmo fue adoptado en Colombia mediante la ley 1196 de 2008. En el año 2010 fue formulado el Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo, en el cual se orientan las acciones necesarias para dar cumplimiento a los compromisos adoptados en el convenio, entre los cuales se destaca la gestión del riesgo y el conocimiento del estado del país en torno a la contaminación por POPs de las matrices ambientales. Este plan fue revisado en el año 2017 con el objetivo de incluir los compuestos actualizados en el Convenio (García, 2018).

1.3.3. Detección de POPs y microcontaminantes asociados en fuentes hídricas:

Los POPs son detectados generalmente a bajas concentraciones en fuentes hídricas, asociados a matrices naturales complejas que constituyen un desafío para las actividades de muestreo, extracción y análisis (Lorenzo et al., 2018a; Richardson & Kimura, 2020; Seibert et al., 2020). En la Tabla 1-1, se presentan estudios recientes en los cuales se reportan concentraciones de POPs (entre otros microcontaminantes orgánicos) en cuerpos hídricos superficiales a lo largo del mundo, usando diferentes metodologías de muestreo, extracción y detección, que hacen parte de las tecnologías que se encuentran disponibles para la evaluación de calidad de agua.

Tabla 1-1. Concentraciones reportadas de POPs y microcontaminantes asociados en fuentes hídricas superficiales en estudios recientes a lo largo del mundo.

Estudio	Área	Compuestos analizados	Niveles detectados	Tipo de muestreo	Método de extracción y análisis
(Kong et al., 2023)	Canal Taige (China)	PAHs	1,097 – 2,981 ng.L ⁻¹	Puntual. 39 puntos de muestreo	SPME, GS-MS/MS
(Sohail et al., 2022)	Río Indus (Pakistán)	OCPs	34 – 1600 pg.L ⁻¹	Integrada Muestreadores pasivos – LDPE 15 estaciones de muestreo	ME, GC, MS/MS
		PCBs	3 – 230 pg.L ⁻¹		
(A. Li et al., 2022)	Lago Taihu (China)	∑PAHs	<LOD – 130 ng.L ⁻¹	Puntual 41 puntos de muestreo 4 campañas de muestreo	SPE, GC-MS/MS
(Luarde et al., 2022)	Lago Panguipulli (Chile, Patagonia norte)	OCPs	1,01 – 3,9 pg.L ⁻¹	Puntual 12 puntos de muestreo	SPE, GC-ECD
		∑7PCBs	0,32 – 24 pg.L ⁻¹		
(Rex & Chakraborty, 2022)	Ríos Periyar, Bharathappuzha, Cooum y Adyar (suroeste de la India)	OCPs	<LOD – 15,37 ng.L ⁻¹	Puntual. 40 puntos de muestreo	SPE, GC-EDC
		∑7PCBs	<LOD – 11.83 ng.L ⁻¹		
(Köck-Schulmeyer et al., 2021)	Cuenca del río Adige (Italia) Cuenca del río Evrotas (Sur de Grecia) Cuenca del río Sava (Eslovenia, Croacia, Bosnia y Herzegovina y Serbia)	PPCP	>2041 ng.L ⁻¹ (Adige) >368 ng.L ⁻¹ (Evrotas) >461 ng.L ⁻¹ (Sava)	Puntual. 61 puntos de muestreo.	SPE, UPLC-QqLIT
		PFC	0,9 – 3,5 ng.L ⁻¹		SPE, LC-MS/MS
		PCBs	0,02 - 16,67 ng.L ⁻¹ (Adige) 0,03 - 6,88 ng.L ⁻¹ (Sava)		SPE, GC-MS/MS
		PAHs	0,43 - 1,25 ng.L ⁻¹ (Adige) 0,95 - 42,63 ng.L ⁻¹ (Sava)		SPE, GC-MS/MS
		Plaguicidas	1 - 1870 ng.L ⁻¹		SPE, LC-MS/MS
		∑16 PAHs	1,9 - 36,7 ng.L ⁻¹		SPE, GC-MS/MS
(Ademollo et al., 2021)	Fiordo ártico Kongsfjorden (Svalbard, Noruega)	PCBs	<3,9 pg.L ⁻¹	Puntual (50L). 10 puntos de muestreo. Dos campañas de monitoreo (verano e invierno)	SPE, GC-MS/MS
		Nonylphenols	1,5 - 23,4 ng.L ⁻¹		SPE, LC-MS/MS
		bisphenol A	<LOD - 1,4 ng.L ⁻¹		SPE, LC-MS/MS
		PFAS	0,1 - 2,4 ng.L ⁻¹		SPE, UHPLC-MS/MS

(C. Xu et al., 2021)	Ríos Yanshan y Xinqiaogang y Grand Canal (Hangzhou, China)	∑17 PFAS	110 - 236 ng.L ⁻¹	Puntual. 19 puntos de muestreo.	SPE, LC-MS/MS
		PFOA	44,5 - 93,5 ng.L ⁻¹		
(Kandie et al., 2020)	Subcuenca del lago Victoria (Kenia)	Plaguicidas	<LOD - 1,5 µg.L ⁻¹	Puntual. 48 puntos de muestreo	SPE, LC-MHRMS
		OCPs	32 - 152 ng.L ⁻¹		
		PPCP	0,001 - 24 µg.L ⁻¹		
		Plasticizers	0,3 - 6,5 µg.L ⁻¹		
(Chaves et al., 2020)	Ríos Anil y Bacanga (Brasil)	PPCP	<LOD - 13,798 ng.L ⁻¹	Puntual. 11 puntos de muestreo	SPE y QuEChERS, LC - MS/MS
(Deere et al., 2020)	Reserva Indígena Grand Portage (Minnesota, USA)	PPCP	0,7 - 295 ng.muestreador ⁻¹	Integrada. Muestreadores pasivos - POCIS. 28 puntos de muestreo. 30 días de exposición.	ME, LC-MS/MS
(Dutttagupta et al., 2020)	Río Bhagirathi-Hooghly (India)	∑16 PAHs	0,02 - 6,22 µg.L ⁻¹	Puntual. 32 puntos de muestreo.	SPE, GC-MS/MS
		Plaguicidas	0,01 - 51,6 mg.L ⁻¹		
(Lin et al., 2020)	Ningbo (China)	Plaguicidas	0,003 - 248,45 ng.L ⁻¹	Puntual. 6 puntos de muestreo	SPE, HPLC-DAD
		PPCP	1,3 - 718 ng.L ⁻¹		SPE, UPLC-MS/MS
		DBPs	0,333 - 8,713 ng.L ⁻¹		SPE, GC-EDC
(Zhang et al., 2020)	Lago Ontario (Canadá)	PCBs	10 - 4100 pg.L ⁻¹	Integrada. Muestreadores pasivos - LDPE 10 puntos de muestreo. 30 días de exposición.	ME, GCxGC - µECD
		PBDEs	14 - 960 pg.L ⁻¹		ME, GS-MS/MS
		OCPs	22 - 290 pg.L ⁻¹		ME, GCxGC - µECD
(Hageman et al., 2019)	Cuerpos de agua en Waikato, Otago, Southland y Canterbury (Nueva Zelanda)	Plaguicidas	0,68 - 210 ng.L ⁻¹	Puntual. 36 puntos de muestreo	SPE, UHPLC-MS/MS
			0,09 - 74 ng.L ⁻¹	Integrada. Muestreadores pasivos - POCIS 22 a 24 días de exposición. 36 puntos de muestreo	ME, UHPLC-MS/MS
		0,54 - 2,1 ng.L ⁻¹	Integrada. Muestreadores pasivos - o-DGT 22 a 24 días de exposición. 12 puntos de muestreo	ME, UHPLC-MS/MS	
		0,5 - 42 ng.L ⁻¹	Integrada. Muestreadores pasivos - MPT 22 a 24 días de exposición. 12 puntos de muestreo	ME, UHPLC-MS/MS	
(Rodríguez et al., 2019)	Laguna grande, laguna condado y zonas costeras (Puerto Rico)	PCBs	0,7 - 4 ng.L ⁻¹	Integrada. Muestreadores pasivos - LPDE 33 días de exposición. 12 puntos de muestreo	ME, GC-MS/MS
		OCPs	0,042 - 7 ng.L ⁻¹		
(Lorenzo et al., 2019)	Humedal Albufera (España)	PFASs	6,4 - 70 ng.L ⁻¹	Puntual (2L) 22 puntos de muestreo.	SPE, UHPLC-MS/MS

En Colombia, los estudios sobre contaminación por POPs en los cuerpos hídricos se han orientado al análisis de plaguicidas, entre los cuales se destaca el trabajo de (García Ríos et al., 2020), en el cual se realizó la detección de OCPs en muestras puntuales de afluentes de la región cafetera del país, identificando niveles entre los 5 y los 29,5 µg.g⁻¹ (detectado mediante la implementación de extracción asistida por microondas y cromatografía de gases (MAE-GC-µECD)). Adicionalmente, un estudio realizado en Tolima (Guzmán et al., 2020), encaminado a caracterizar el nivel de contaminación de los afluentes en los cuales se hace la captación de agua para consumo humano en el municipio de Ibagué, identificó la presencia de OCPs a niveles de los 0,01 hasta los 0,04 mg.L⁻¹; mientras que en la Laguna de Tota - departamento de Boyacá (Mojica & Guerrero, 2013), se detectaron compuestos de este mismo grupo hasta valores de 179,3 ng.L⁻¹. Los estudios referenciados aplicaron muestreos

de tipo puntual, metodologías SPE, y métodos analíticos de GC-MS/MS para realizar la detección de los compuestos. Sin embargo, el análisis de POPs en fuentes de agua superficiales es un campo de investigación en desarrollo.

Por otro lado, el análisis de micro contaminantes orgánicos en cuerpos de agua ha sido evaluado en un mayor número de estudios. Una investigación reciente evaluó la ocurrencia de ftalatos (Plasticizers) y PPCPs en el ciclo urbano del agua de la ciudad de Bogotá, identificando concentraciones en rangos de 0,1 a 1009,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ y 0,01 a 36,92 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para aguas superficiales, respectivamente (Bedoya-Ríos et al., 2018). De igual manera, los estudios desarrollados en la región del bajo cauca, (Cacua-Ortiz et al., 2020), en el bajo magdalena (Pemberthy M et al., 2020), en el golfo de Urabá, (Madera-Parra et al., 2018), en la ciudad de Cali (Aristizabal-ciro et al., 2017) y en embalses destinados al suministro de agua para consumo humano, identificaron la presencia de PPCP en aguas superficiales en bajas concentraciones a lo largo del país.

Aunque han sido claramente definidos las técnicas de cromatografía líquida o gaseosa acoplada a espectrometría de masas como método de detección de contaminantes, debido a su amplio espectro de detección y sensibilidad analítica, actualmente persiste un debate relacionado con las técnicas más efectivas para la toma y preparación de muestras en cuerpos de agua naturales (Richardson & Ternes, 2018). Por ejemplo, la SPE es una de las técnicas con mayor uso en las últimas décadas; sin embargo, la toma de muestras puntuales en ocasiones no permite describir el comportamiento temporal de los POPs en los cuerpos hídricos y procesos asociados como la bioacumulación, y, debido a los requerimientos técnicos y las limitaciones analíticas que presenta, resulta insuficiente para el monitoreo de POPs a niveles traza (Lorenzo et al., 2018; Maldaner & Jardim, 2012; Richardson & Ternes, 2018; W. Xu et al., 2013). Por esta razón, se hace necesario implementar metodologías de vanguardia que permitan aproximarse al análisis espaciotemporal de estos contaminantes en las matrices ambientales.

Una de estas técnicas consiste en el despliegue de muestreadores pasivos, dispositivos compuestos por membranas poliméricas (i.e. material polimérico con propiedades de partición definidas, como la silicona), diseñados para concentrar contaminantes desde el medio monitoreado a través de procesos de difusión, aplicando la primera ley de Fick (Vrana et al., 2019). Sumergidas en el agua, estas membranas representan fases lipofílicas afines para los compuestos orgánicos hidrofóbicos libremente disueltos, que se difunden de manera espontánea desde el medio hacia los muestreadores, hasta alcanzar el equilibrio o hasta que la membrana es retirada del lugar de muestreo (Vrana et al., 2020). Al ser desplegados en campo por periodos extensos, los muestreadores pasivos proveen mediciones con un alto nivel de sensibilidad, e integradas en el tiempo, de las concentraciones libremente disueltas en el agua de contaminantes orgánicos persistentes (Uher et al., 2016). Una ventaja que presenta la implementación de muestreadores pasivos para el análisis de POPs en cuerpos de agua es su potencial para acumular compuestos objetivo en matrices complejas (según la afinidad de la membrana empleada) en periodos de tiempo determinados, que pueden variar en una escala de minutos hasta años, y que implicaría un esfuerzo de muestreo mucho mayor usando muestreos puntuales (Valenzuela et al., 2020), como se puede apreciar en la Figura 1-2:

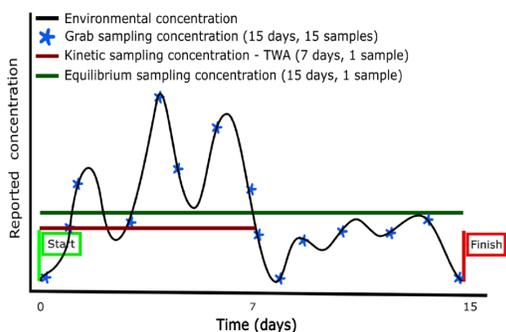


Figura 1-2. Comparación entre muestreo pasivo (Kinetic o Equilibrium sampling concentration según el modelo matemático de acumulación de contaminantes asumido a partir del tipo de muestreo a realizar) con el cual es posible, mediante una sola muestra, describir la concentración ambiental promedio en un periodo específico, en contraste con el muestreo puntual, en el cual se deben recolectar un número de muestras mayor para describir la concentración ambiental en el mismo periodo. Tomado desde (Valenzuela et al., 2020).

La concentración de contaminantes adsorbida en los muestreadores pasivos depende de diversos factores, entre los que se encuentran las dimensiones de las membranas, la temperatura y la salinidad del agua, los coeficientes de partición entre la membrana polimérica y el agua, así como de la cantidad de agua que pasa a través del muestreador (Smedes & Booij, 2012). Debido a que alcanzar el equilibrio de compuestos orgánicos hidrofóbicos para la fase acuosa y el muestreador requiere de periodos de exposición extensos (meses y años), la mayoría de los muestreadores pasivos son analizados en un tiempo en el cual no se ha alcanzado el equilibrio entre fases o régimen cinético (Kinetic regime). Tomando como referencia modelos cinéticos de primer orden, la concentración acuosa (C_w) de un compuesto muestreado bajo esta condición es determinada por la ecuación 1-1 (Vrana et al., 2020):

$$C_w = \frac{N_p}{K_{pw}m_pDEQ} \quad (1 - 1)$$

Donde N_p (kg) es la masa acumulada del compuesto en el muestreador (cuantificado en laboratorio), K_{pw} ($L.kg^{-1}$) es el coeficiente de partición polímero-agua para el compuesto (este coeficiente se encuentra disponible para un rango de compuestos de interés en la literatura), m_p (kg) es la masa del muestreador y DEQ es el estado de equilibrio que el compuesto alcanzó durante el tiempo de muestreo, tomando valores entre 0 y 1.

El valor de DEQ para la sustancia analizada en cuerpos lóticos se puede obtener aplicando la ecuación 1-2, propuesta por Booij et al. (2007):

$$DEQ = \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw}m_p}\right) \right] \quad (1 - 2)$$

Donde R_s ($L.día^{-1}$), denominado sampling rate en inglés, corresponde al volumen equivalente de agua muestreada durante el tiempo de despliegue del muestreador en el agua (t (día)) correspondiente a cada compuesto muestreado, el cual es controlado por la tasa de difusión presentada entre la capa laminar de agua formada sobre la superficie de la membrana (Laminar water boundary layer (WBL)) y la membrana (Rusina et al., 2010). Para calcular valores *in situ* de WBL-controlled R_s , los muestreadores son dopados con compuestos de referencia conocidos como Performance Reference Compounds (PRCs), previo a su despliegue. Los PRCs son compuestos que no se encuentran de forma natural en el medio muestreado y que cuentan con características fisicoquímicas similares a los analitos de interés. Los PRCs se difunden desde el muestreador hacia el medio a una tasa específica durante el tiempo de exposición, que puede relacionarse con la tasa de difusión de los compuestos de interés desde el medio hacia el muestreador, y con los valores de WBL-controlled R_s correspondientes. Múltiples PRCs pueden ser empleados con el objetivo de cubrir un rango amplio de compuestos hidrofóbicos (Vrana et al., 2020). La metodología desarrollada para obtener los valores de R_s se describe a detalle en el numeral 2.2.2,C del presente documento.

Un trabajo realizado en Nueva Zelanda (Hageman et al., 2019), buscaba comparar los resultados obtenidos en la detección de plaguicidas en afluentes a través de muestras puntuales y tres tipos de muestreadores pasivos. Sus observaciones indican una mayor frecuencia de detección de OCPs en muestreadores pasivos en comparación con las muestras puntuales, describiendo una mayor precisión a la hora de identificar las cargas de contaminantes mediante técnicas de muestreo pasivo cuando las concentraciones son bajas. De igual manera, en el estudio de Rodríguez-Sierra et al. (2019), se implementó una prueba piloto para el uso de muestreadores pasivos como método de muestreo de contaminantes, a través del despliegue de membranas dopadas por un periodo de 33 días. Como resultado se obtuvo la determinación de 7 tipos de PCBs a concentraciones libremente disueltas en un rango de $0,7 \text{ ng.L}^{-1}$ a 4 ng.L^{-1} , mientras que 7 tipos de plaguicidas organoclorados fueron detectados en un rango de $0,042 \text{ ng.L}^{-1}$ a 7 ng.L^{-1} , con LOD de $8,4 \text{ pg.L}^{-1}$, lo que demuestra la sensibilidad del método para el análisis de POPs en cuerpos de agua (Rodríguez et al., 2019).

En Colombia, mediante la implementación de muestreadores pasivos, fue reportada la presencia de Clorpirifos y diazinon a niveles inferiores a 20 ng L^{-1} en los embalses antioqueños La Fe y Riogrande II (J. Narvaez, 2016). Lo anterior, sumado a múltiples estudios que han implementado muestreadores pasivos para monitorear POPs, posicionan esta técnica como una estrategia de monitoreo que mejora la sensibilidad analítica y permiten describir de manera integrada los fenómenos que suceden en una cuenca en un tiempo determinado (Valenzuela et al., 2020; Vrana et al., 2019; W. Xu et al., 2013).

1.3.4. Tratamiento estadístico para análisis de ocurrencia y distribución espacial de POPs:

Diferentes análisis estadísticos han sido aplicados para describir la ocurrencia y distribución espacial de POPs a lo largo del mundo. Un estudio realizado en ríos empleados como fuentes de agua para consumo humano en el suroeste de la India, se aplicó análisis de varianza ANOVA simple para identificar variaciones en los niveles de OCPs y PCBs en periodos antes y después de la pandemia de COVID 19. El estudio concluyó que el uso de plaguicidas para el control de vectores en la época de pandemia incrementó las concentraciones de OCPs en las aguas superficiales, mientras que los niveles de PCBs disminuyeron debido a la desaceleración de las actividades económicas asociadas con el periodo de cuarentena (Rex & Chakraborty, 2022). Por otro lado, aplicando análisis de correlaciones de Pearson, Hageman et al (2019), identificó que los plaguicidas y los nutrientes detectados en cuerpos de agua neozelandeses provienen de fuentes diferentes, y su concentración en los sitios de muestreo es determinada por procesos distintos, debido a la ausencia de correlación entre estos grupos de contaminantes. De igual manera, en los estudios realizados por Köck-Schulmeyer et al. (2021) aplicando análisis de componentes principales (PCA), fue posible identificar que las actividades agrícolas y domésticas constituyen la mayor fuente de POPs para tres cuencas hidrográficas del mediterráneo, analizando las concentraciones medias de cada punto de muestreo.

De igual manera, aplicando análisis PCA, Duttagupta et al. (2020), identificó una asociación entre la presencia de plaguicidas en el agua y áreas con usos del suelo asociados a actividades industriales y agrícolas en una cuenca aportante del río Ganges. En esta investigación el análisis clúster conocido como “análisis clúster jerárquico” (HCA por sus siglas en inglés) fue utilizado para generar grupos entre los diferentes plaguicidas detectados, y por lo tanto, se identificaron áreas críticas a partir de las concentraciones y los tipos de contaminantes presentes en el área de estudio (Duttagupta et al., 2020).

Por otro lado, en la costa ártica de Noruega fue aplicado un modelo lineal generalizado (GLMs por sus siglas en inglés), en el cual fue posible evaluar las concentraciones de POPs como variables de respuesta a efectos como las estaciones climáticas, la distancia a glaciares y puertos, e interacciones entre estos, identificando que la estación climática es el principal predictor, siendo críticas las estaciones de invierno y verano (Ademollo et al., 2021).

Adicionalmente, una investigación realizada en la cuenca Seine-Normandie (Francia), orientada a evaluar la relación entre las presiones antrópicas y las concentraciones de PAHs en aguas superficiales a través de métodos multivariados, procesó la información mediante un análisis de PCA y un análisis de regresión conocido como Partial Least Square Regression (PLS), para encontrar relaciones entre dos matrices de datos usando modelos lineales, agrupando diferentes variables explicativas que pudieran estar correlacionadas. Como resultado, se obtuvo que las principales fuentes de contaminantes en la cuenca provienen de las presiones domésticas y del arrastre por escorrentía de PAHs, y se identificó una fuerte correlación entre las concentraciones en las fases libremente disuelta y la fase asociada a DOC, además de la estacionalidad como principal factor diferenciador de la concentración de contaminantes en la cuenca (Uher et al., 2016).

Con relación a los métodos no paramétricos, en la investigación desarrollada por (Zhang et al., 2020) en el lago Ontario, fueron identificadas correlaciones entre la $\sum\text{PCBs}$ y $\sum\text{OCPs}$, así como entre $\sum\text{PBDEs}$ y $\sum\text{BFRs}$ mediante el cálculo de coeficientes de Spearman, y asociada a puntos de muestreo

en los cuales se presentan mayores concentraciones de los contaminantes correlacionados con los demás compuestos analizados. Tomando como referencia esta información y los resultados de un HCA, aplicado tanto para los compuestos como para los puntos de muestreo, fue posible concluir que las rutas principales de ingreso de POPs al lago provienen de las descargas de agua residual y de la escorrentía proveniente de áreas urbanas. De igual manera, en el estudio realizado en el humedal Albufera se aplicaron las pruebas de Mann-Whitney U y de Kruskal-Wallis para identificar diferencias entre datos no paramétricos para grupos de monitoreo relativos a tres diferentes efluentes del humedal, encontrando importantes diferencias para los datos asociados a cuerpos de agua con influencia de áreas urbanas, mientras que las fuentes menos intervenidas compartían comportamientos similares (Lorenzo et al., 2019).

Los estudios anteriormente mencionados llegan a conclusiones comunes: la necesidad de incluir en las investigaciones los componentes hidrodinámicos y de precipitación, que influyen en los procesos de transporte, y la pertinencia de combinar modelos matemáticos con análisis estadísticos que expliquen la distribución espacial y posibiliten la predicción de los niveles y los destinos de estos contaminantes en las áreas de estudio (Lorenzo et al., 2018a, 2019; Uher et al., 2016).

1.3.5. Modelación matemática para el análisis de la dinámica de POPs en fuentes hídricas:

Los modelos matemáticos son considerados como instrumentos adecuados para evaluar las dinámicas de transporte y el destino de contaminantes orgánicos en cuerpos hídricos a diferentes escalas, suministrando información apropiada para la gestión y control de la contaminación (Du et al., 2019). En el caso de los POPs, estos procesos se asocian predominantemente con la hidrodinámica del flujo, y por lo tanto, las ecuaciones que describen los procesos de difusión y transporte de los contaminantes se fundamentan en la descripción matemática de los caudales (Chapra, 1997). Partiendo de la idea anterior, han sido aplicados análisis matemáticos con un enfoque de modelación para evaluar el comportamiento de estos contaminantes en el agua, a diferentes escalas. Entre ellos, se encuentra el modelo MIKE-11, basado en la aplicación de una ecuación unidimensional de conservación de la masa para materiales suspendidos, acoplado a un módulo hidrodinámico con un módulo de advección y dispersión, el cual fue empleado en un análisis a escala de tramo realizado en el río Daling (China), con el objetivo de modelar concentraciones de POPs tales como sulfonatos de perfluorooctano (PFOS) y ácido perfluorooctanoico (PFOA) e identificar los niveles de riesgo ambiental asociados a sus concentraciones tomando como referencia un escenario real y dos escenarios con máxima y mínima descarga de contaminantes sobre el río. La eficiencia del modelo para simular los niveles de POPs observados fue determinada mediante regresión lineal, obteniendo valores de 0,03–0,16 para PFOS y de 0,65–0,85 para PFOA. Si bien los resultados indicaron que la dinámica de estos contaminantes no representaba riesgos para la salud, se evidenció que la variación de su concentración está estrechamente relacionada con las dinámicas hidrológicas y climatológicas de la cuenca (Q. Li et al., 2017).

Por otro lado, se han aplicado modelos multimedia que contemplan el transporte específico de los contaminantes en diferentes matrices ambientales (agua, suelo y aire). Una aproximación realizada en el río Songhua (China), incluyó el desarrollo de un modelo multimedia acoplado a un modelo hidrodinámico con el objetivo de simular el destino espaciotemporal de PAHs en un tramo del río. El modelo hidrodinámico aplicó la ecuación unidimensional conocida como propagación cinemática de la ola (Kinematic wave equation). La validación del modelo fue realizada aplicando el coeficiente de inequidad de Theil (TIC) (TIC <0,5 representa un buen ajuste de los datos simulados), obteniendo valores < 0,475 para todos los PAHs evaluados. Como resultado se obtuvo que el modelo describe de manera apropiada la dinámica de los contaminantes, en la medida en que las variables hidrológicas, geográficas y climáticas son ajustadas de manera eficiente, destacando la relación de interdependencia que existe entre la variabilidad hidroclimática y el transporte de los contaminantes

en el río. Esta modelación constituye una herramienta efectiva para evaluar el riesgo ambiental y fortalecer los programas de manejo de este tipo de contaminantes (C. Wang et al., 2012).

Finalmente, han sido realizados ejercicios de modelación a escala de cuenca con resultados aceptables. Por ejemplo, la implementación de un modelo multimedia acoplado a un modelo hidrológico (Soil and Water Assessment Tool (SWAT)), permitió modelar el transporte de PAHs y predecir cargas diarias ($\text{g}\cdot\text{día}^{-1}$) a lo largo de la cuenca del río Taehwa (Korea del sur). El desarrollo del modelo consistió en la construcción del modelo de la cuenca usando SWAT y posteriormente modelando el transporte y destino de los PAH, considerando los procesos de advección, dispersión, fotodegradación y depositación. El análisis gráfico de los PAH simulados vs PAH detectados en agua permitieron identificar el ajuste del modelo de forma cualitativa. Como conclusión, la inclusión de los diferentes procesos que sufren los PAHs en el ambiente permitiría potenciar la aplicación del modelo. Este modelo puede ser aplicado para otro tipo de POPs (Ligaray et al., 2016).

No obstante, en la medida en que el modelo contempla un mayor número de procesos químicos o biológicos, su complejidad incrementa, al igual que sus fuentes de incertidumbre. Para comprender los diferentes procesos que intervienen en el transporte de POPs y su destino ambiental, es necesario acoplar diferentes modelos que incluyen procesos fisicoquímicos complejos, de manera que el modelo SWAT presenta limitaciones para representar la dinámica multicompartimental de los contaminantes de interés, y el alcance de los análisis debe ser delimitado a partir de la disponibilidad de los datos de entrada para el modelo, con el fin de reducir la incertidumbre en los resultados de la simulación (Ligaray et al., 2016; Noutsopoulos et al., 2019).

Otras limitaciones que presentan los modelos planteados implican la adopción de constantes de reacción o factores que buscan representar todos los procesos bióticos y abióticos que inciden en la difusión y la degradación de las sustancias analizadas una vez alcanzan los cuerpos de agua. En consecuencia, en ocasiones resulta imposible distinguir cuales de estos mecanismos son dominantes en el sistema de estudio (Noutsopoulos et al., 2019). De igual manera, existe un componente de escala que afecta el análisis de estos procesos. Por ejemplo, en modelos unidimensionales como SWAT, fenómenos como la interacción entre el lecho del cauce, la corriente de agua de los ríos, y por consiguiente el cambio de la fase partícula a la fase acuosa asociado a este proceso, son representados con dificultad (Ligaray et al., 2016).

Como respuesta a esta problemática, el equipo de trabajo de Du y colaboradores (2019) desarrollaron un módulo específico para el modelo SWAT, adaptado para la modelación de la carga diaria ($\text{mg}\cdot\text{día}^{-1}$) PAHs en la región de Athabasca, en el occidente de Canadá. Los investigadores integraron procesos de partición en tres fases para describir la concentración de los POPs asociada a DOC, la fracción libremente disuelta y fracción asociada a los sólidos suspendidos, a partir de características fisicoquímicas de los contaminantes ($\log K_{ow}$ y tiempo de vida media). El modelo se ajustó de manera satisfactoria ($R^2 = 0,73$), logrando simular el comportamiento de PAHs en las diferentes estaciones, especialmente en el verano, donde se da el pico de descarga de estos contaminantes sobre los cuerpos hídricos, debido a que en esta temporada se intensifican las lluvias y, por consiguiente, la escorrentía en el área de estudio. se propone la aplicación del modelo en otros climas y entornos geográficos para evaluar su capacidad para simular cargas de POPs en cuerpos hídricos (Du et al., 2019).

1.3.6. Análisis de riesgo ambiental por exposición a POPs en cuencas hídricas:

Frente al panorama anterior, la evaluación de los impactos generados por el vertimiento de POPs sobre cuerpos de agua estratégicos, como es el caso del río Piedras, debe contemplar métodos de muestreo adaptados a las características fisicoquímicas de los contaminantes a evaluar y técnicas analíticas sensibles que brinden información precisa sobre los niveles de POPs en las fuentes hídricas, garantizando la disponibilidad de series robustas de datos de entrada para modelos integrativos con la capacidad de abordar la complejidad de los procesos que determinan el transporte, la ocurrencia y la distribución espaciotemporal de los POPs en sistemas acuáticos. A partir de este enfoque, será

posible adelantar una evaluación y gestión del riesgo efectiva en torno a escenarios futuros en el área de estudio. En este orden de ideas, es pertinente aplicar análisis de riesgo ambiental que permitan dimensionar el impacto de los POPs sobre la calidad del agua del río Piedras. Así las cosas, ya han sido formuladas aplicaciones para la estimación del riesgo ambiental, como se presenta en la Tabla 1-2, en la cual se relacionan las expresiones que han sido aplicadas para la estimación de los indicadores mencionados.

Tabla 1-2. Ecuaciones generales utilizadas en la literatura reciente para el análisis del riesgo ambiental por exposición a POPs en medios acuáticos.

Indicador	Ecuación	Descripción	Fuente
Valor crónico de toxicidad ChV	$ChV = \frac{NOEC + LOEC}{2} \quad (1 - 3)$	NOEC: Concentración sin efectos observables LOEC: Concentración mínima que presenta efectos	(Lorenzo et al., 2019)
Coefficiente de riesgo ambiental RQ	$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (1 - 4)$	MEC: Concentración máxima encontrada en el medio PNEC: Concentración sin efecto	(Carazo-rojas et al., 2018; Köck-Schulmeyer et al., 2021; Yee et al., 2019)

1.4. Objetivos del proyecto:

1.4.1. Objetivo general:

Evaluar el efecto de las actividades antrópicas, la geomorfología y el paisaje sobre los niveles de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) que afectan la calidad del agua del río Piedras.

1.4.2. Objetivos específicos:

A. Analizar la ocurrencia y distribución espacial y temporal de los contaminantes orgánicos persistentes (POPs) detectados en el río Piedras a través de muestreo pasivo, evaluando los niveles de riesgo ambiental (RQ) asociados a sus concentraciones acuosas.

B. Analizar la asociación entre la precipitación, la geomorfología y las coberturas y usos del suelo (CyUS) sobre los niveles de POPs detectados en el río Piedras, contemplando escenarios de uso del suelo tendencial, sostenible e intensivo.

C. Evaluar el efecto de los cambios en las CyUS sobre las Concentraciones acuosas (C_w) de POPs detectados en la cuenca del río Piedras, mediante la implementación de un modelo hidrodinámico y de transporte de contaminantes.

1.5. Referencias:

- Ademollo, N., Spataro, F., Rauseo, J., Pescatore, T., Fattorini, N., Valsecchi, S., Polesello, S., & Patrolecco, L. (2021). Occurrence, distribution and pollution pattern of legacy and emerging organic pollutants in surface water of the Kongsfjorden (Svalbard, Norway): Environmental contamination, seasonal trend and climate change. *Marine Pollution Bulletin*, 163(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111900>
- Alharbi, O. M. L., Arsh, A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Aristizabal-ciro, C., Botero-coy, A. M., López, F. J., & Peñuela, G. A. (2017). Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 7335–7347. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8253-1>
- Badmus, K. O., Tijani, J. O., Massima, E., & Petrik, L. (2018). Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7299–7314.
- Bedoya-Ríos, D. F., Lara-Borrero, J. A., Duque-Pardo, V., Madera-Parra, C. A., Jimenez, E. M., & Toro, A. F. (2018). Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city

- of Bogotá, Colombia. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 53(4), 317–325. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401372>
- Booij, K., Vrana, B., & Huckins, J. N. (2007). Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In *Comprehensive analytical chemistry 48. Passive sampling techniques in environmental monitoring* (pp. 141–169). Elsevier.
- Brusseau, M. L. (2019). Physical Processes Affecting Contaminant Transport and Fate. In *Environmental and Pollution Science* (3rd ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814719-1.00007-0>
- Cacua-Ortiz, S. M., Aguirre, N. J., & Peñuela, G. A. (2020). Methyl Paraben and Carbamazepine in Water and Striped Catfish (*Pseudoplatystoma magdaleniatum*) in the Cauca and Magdalena Rivers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105(6), 819–826. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03028-z>
- Carazo-rojas, E., Pérez-rojas, G., Pérez-Villanueva, M., Chinchilla-soto, C., Chim-Palpillo, J., Aguilar-Mora, P., Alpízar-Marin, M., Masis-Mora, M., Rodrigues-Rodriguez, C., & Vryzas, Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environmental Pollution*, 241, 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.020>
- Chapra, S. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. WCB/McGraw-Hill.
- Chaves, M. de J. S., Barbosa, S. C., Malinowski, M. de M., Volpato, D., Castro, Í. B., Franco, T. C. R. dos S., & Primel, E. G. (2020). Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 734, 139374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>
- Deere, J. R., Moore, S., Ferrey, M., Jankowski, M. D., Primus, A., Convertino, M., Servadio, J. L., Phelps, N. B. D., Hamilton, M. C., Chenux-Ibrahim, Y., Travis, D. A., & Wolf, T. M. (2020). Occurrence of contaminants of emerging concern in aquatic ecosystems utilized by Minnesota tribal communities. *Science of the Total Environment*, 724, 138057. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138057>
- Du, X., Shrestha, N. K., & Wang, J. (2019). Integrating organic chemical simulation module into SWAT model with application for PAHs simulation in Athabasca oil sands region , Western Canada. *Environmental Modelling and Software*, 111(March 2018), 432–443. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.10.011>
- Duttgupta, S., Mukherjee, A., Bhattacharya, A., & Bhattacharya, J. (2020). Wide exposure of persistent organic pollutants (PoPs) in natural waters and sediments of the densely populated Western Bengal basin, India. *Science of the Total Environment*, 717, 137187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137187>
- García, J. (2018). *Estado del arte de los contaminantes orgánicos persistentes (COP) en Colombia entre los años 2007 - 2017*. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- García Ríos, A., Martínez, A. S., Londoño, Á. L., Restrepo, B., & Landázuri, P. (2020). Determination of organochlorine and organophosphorus residues in surface waters from the coffee zone in Quindío, Colombia. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 55(11), 968–973. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1802185>
- Guzmán, B., Gonzalez, M., Cuero, M., & Olivar, J. (2020). Presence of pesticides, mercury and trihalomethanes in the water supply systems of Ibagué, Colombia: Threats to human health. *Revista Ambiente e Agua*, 12(2). <https://doi.org/doi:10.4136/ambi-agua.2477>
- Hageman, K. J., Aebig, C. H. F., Luong, K. H., Kaserzon, S. L., Wong, C. S., Reeks, T., Greenwood, M., Macaulay, S., & Matthaci, C. D. (2019). Current-use pesticides in New Zealand streams: Comparing results from grab samples and three types of passive samplers. *Environmental Pollution*, 254, 112973. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112973>
- Kandie, F. J., Krauss, M., Beckers, L. M., Massei, R., Fillinger, U., Becker, J., Liess, M., Torto, B., & Brack, W. (2020). Occurrence and risk assessment of organic micropollutants in freshwater systems within the Lake Victoria South Basin, Kenya. *Science of the Total Environment*, 714, 136748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136748>
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Petrovic, M., Giulivo, M., Aznar-Alemany, O., Eljarrat, E., Valle-Sistac, J., Molins-Delgado, D., Diaz-Cruz, M. S., Monllor-Alcaraz, L. S., Guillem-Argiles, N., Martínez, E., Miren, L. de A., Llorca, M., Farré, M., Peña, J. M., Mandaric, L., Pérez, S., Majone, B., ... Barceló, D. (2021). Priority and emerging organic microcontaminants in three Mediterranean river basins: Occurrence, spatial distribution, and identification of river basin specific pollutants. *Science of the Total Environment*, 754. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142344>
- Kong, J., Ma, T., Cao, X., Li, W., Zhu, F., He, H., Sun, C., Yang, S., Li, S., & Xian, Q. (2023). Occurrence, partition behavior, source and ecological risk assessment of nitro-PAHs in the sediment and water of Taige Canal, China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 124, 782–793. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.02.034>
- Li, A., der Beek, T. A., Zhang, J., Schmid, C., & Schüth, C. (2022). Characterizing spatiotemporal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in Taihu Lake, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(10), 713. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10358-4>
- Li, Q., Wang, T., Zhu, Z., Meng, J., Wang, P., Suriyanarayanan, S., Zhang, Y., Zhou, Y., Song, S., Lu, Y., & Yvette, B. (2017). Using hydrodynamic model to predict PFOS and PFOA transport in the Daling River and its tributary , a heavily polluted river into the Bohai Sea, China. *Chemosphere*, 167, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.119>
- Ligaray, M., Soo, S., Kwon, H., Choi, S., & Hwa, K. (2016). Watershed-scale modeling on the fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 320, 442–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.063>
- Lin, X., Xu, J., Keller, A. A., He, L., Gu, Y., Zheng, W., Sun, D., Lu, Z., Huang, J., Huang, X., & Li, G. (2020). Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. *Science of the*

- Total Environment*, 744. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140977>
- Lohmann, R., Muir, D., Zeng, E. Y., Bao, L. J., Allan, I. J., Arinaitwe, K., Booij, K., Helm, P., Kaserzon, S., Mueller, J. F., Shibata, Y., Smedes, F., Tsapakis, M., Wong, C. S., & You, J. (2017). Aquatic Global Passive Sampling (AQU-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment. *Environmental Science and Technology*, 51(3), 1060–1067. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05159>
- Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018a). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *Trends in Analytical Chemistry*, 103, 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003>
- Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018b). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 103, 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003>
- Lorenzo, M., Campo, J., Suárez-varela, M. M., & Picó, Y. (2019). Occurrence , distribution and behavior of emerging persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean wetland protected area. *Science of the Total Environment*, 646, 1009–1020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.304>
- Luarte, T., Tucca, F., Nimptsch, J., Woelfl, S., Casas, G., Dachs, J., Chiang, G., Pozo, K., Barra, R., & Galbán-Malagón, C. (2022). Occurrence and air-water diffusive exchange legacy persistent organic pollutants in an oligotrophic north Patagonian lake. *Environmental Research*, 204(September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112042>
- Madera-Parra, C. A., Jiménez-Bambague, E. M., Toro-Vélez, A. F., Lara-Borrero, J. A., Bedoya-Ríos, D. F., & Duque-Pardo, V. (2018). Estudio exploratorio de la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en Colombia: Caso de estudio Santiago de Cali. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 475–487. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.03.10>
- Maldaner, L., & Jardim, I. C. S. F. (2012). Determination of some organic contaminants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Talanta*, 100, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.08.006>
- Miller, T. H., Bury, N. R., Owen, S. F., Macrae, J. I., & Barron, L. P. (2018). A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna. *Environmental Pollution*, 239, 129–146. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.012>
- Mojica, A., & Guerrero, J. A. (2013). Evaluation of pesticide movement towards tota lake catchment, Colombia. *Revista Colombiana de Química*, 42(2), 29–38.
- Narvaez, J. (2016). *Dinámica y evaluación preliminar de riesgo ambiental de plaguicidas y productos de degradación en los embalses La Fe y Riogrande II - Colombia, por medio de muestreadores pasivos. Tesis de grado - Doctorado en Ingeniería - Énfasis ambiental*. Universidad de Antioquia.
- Narvaez, V. J. F., Lopez, C. A., & Molina, P. F. J. (2013). Passive sampling in the study of dynamic and environmental impact of pesticides in water. *Revista Facultad de Ingeniería*, 68, 147–159.
- Noutsopoulos, C., Koumaki, E., Sarantopoulos, V., & Mamais, D. (2019). Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river system. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 48–58.
- O’Sullivan, G., & Megson, D. (2014). Brief Overview : Discovery , Regulation , Properties , and Fate of POPs. In *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00001-3>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle Untreated water Sewer system. *Environment International*, 71, 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems : Chemistry , Occurrence , Effects , and Removal Methods [Review-article]. *Chemical Reviews*, 119, 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pemberthy M, D., Padilla, Y., Echeverri, A., & Peñuela, G. A. (2020). Monitoring pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia. *Heliyon*, 6(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04215>
- Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment : Current knowledge , understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72(0), 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
- Rex, K. R., & Chakraborty, P. (2022). Legacy and new chlorinated persistent organic pollutants in the rivers of south India: Occurrences, sources, variations before and after the outbreak of the COVID-19 pandemic. *Journal of Hazardous Materials*, 437(June), 129262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129262>
- Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2020). Water analysis: Emerging contaminants and current issues [Review-article]. *Analytical Chemistry*, 92(1), 473–505. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05269>
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2018). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 90(1), 398–428. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>
- Rodríguez, C. J., David, S., Šimon, A., Imar, V., Rivera, M., & Lohmann, R. (2019). Passive Sampling of Persistent Organic Pollutants in Four Coastal Aquatic Systems of Puerto Rico : A Pilot Study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02731-w>
- Rusina, T. P., Smedes, F., Koblikova, M., & Klanova, J. (2010). Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology*, 44(1), 362–367. <https://doi.org/10.1021/es900938r>
- Seibert, D., Zorzo, C. F., Borba, F. H., de Souza, R. M., Quesada, H. B., Bergamasco, R., Baptista, A. T., & Inticher, J. J. (2020). Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. *Science of the Total Environment*, 748, 141527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>

- Smedes, F., & Booij, K. (2012). Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. In *ICES TECHNIQUES IN MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCES*.
- Sobotka, J., Lammel, G., Slobodnik, J., Schink, A., Prokeš, R., & Vrana, B. (2021). Dynamic passive sampling of hydrophobic organic compounds in surface seawater along the South Atlantic Ocean east-to-west transect and across the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 168(October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112375>
- Sohail, M., Ali Musstjab Akber Shah Eqani, S., Bokhari, H., Zaffar Hashmi, M., Ali, N., Alamdar, A., Podgorski, J. E., Adelman, D., & Lohmann, R. (2022). Freely dissolved organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) along the Indus River Pakistan: spatial pattern and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(43), 65670–65683. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20418-4>
- Tang, H. P. (2013). Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention. *Trends in Analytical Chemistry*, 45, 48–66. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.005>
- Uher, E., Mirande-bret, C., & Gourlay-francé, C. (2016). Assessing the relation between anthropogenic pressure and PAH concentrations in surface water in the Seine River basin using multivariate analysis. *Science of the Total Environment*, 557–558, 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.118>
- Valenzuela, E. F., Menezes, H. C., & Cardeal, Z. L. (2020). Passive and grab sampling methods to assess pesticide residues in water. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(4), 1019–1048. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00998-8>
- Vrana, B., Rusina, T., Okonski, K., Proke, R., Carlsson, P., Kopp, R., & Smedes, F. (2019). Chasing equilibrium passive sampling of hydrophobic organic compounds in water. *Science of the Total Environment*, 664, 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.242>
- Vrana, B., Smedes, F., & Hilscherová, K. (2020). Passive Sampling of Waterborne Contaminants. In T. Seiler & M. Brinkmann (Eds.), *In Situ Bioavailability and Toxicity of Organic Chemicals in Aquatic Systems*. Methods in Pharmacology and Toxicology. https://doi.org/10.1007/7653_2020_43
- Wang, C., Feng, Y., Sun, Q., Zhao, S., Gao, P., & Li, B. (2012). A multimedia fate model to evaluate the fate of PAHs in Songhua River, China. *Environmental Pollution*, 164, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.025>
- Wang, X., Sun, D., & Yao, T. (2016). Climate change and global cycling of persistent organic pollutants : A critical review. *Science China Earth Sciences*, 59(10), 1899–1911. <https://doi.org/10.1007/s11430-016-5073-0>
- Xu, C., Liu, Z., Song, X., Ding, X., & Ding, D. (2021). Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in multi-media around a landfill in China: Implications for the usage of PFASs alternatives. *Science of the Total Environment*, 751, 141767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141767>
- Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention : A review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.026>
- Yee, S., Zaharin, A., Yusoff, F., & Mangala, S. (2019). Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. *Science of the Total Environment*, 671, 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.243>
- Zhang, X., Robson, M., Jobst, K., Pena-Abaurrea, M., Muscalu, A., Chaudhuri, S., Marvin, C., Brindle, I. D., Reiner, E. J., & Helm, P. (2020). Halogenated organic contaminants of concern in urban-influenced waters of Lake Ontario, Canada: Passive sampling with targeted and non-targeted screening. *Environmental Pollution*, 264, 114733. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114733>

2. Metodología

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs) son compuestos hidrofóbicos que, debido a su baja solubilidad en el agua, se presentan en los cuerpos hídricos usualmente a bajas concentraciones, suficientes para generar efectos tóxicos en la salud humana y de los ecosistemas acuáticos. Por esta razón, el muestreo de POPs en aguas superficiales representa un desafío logístico y analítico que debe ser abordado mediante la aplicación de métodos de muestreo adaptados a estas condiciones. Además, sus concentraciones en los cuerpos de agua dependen de factores particulares de las cuencas hídricas, tales como la presencia de actividades antrópicas, la configuración de las Coberturas y Usos del Suelo (CyUS), la geomorfología y el clima. Con el objetivo de realizar un análisis integral de los niveles de POPs y su relación con los factores mencionados en la cuenca del río Piedras (abastecedora del embalse La Fe (El Retiro, Antioquia), fuente de agua para consumo humano), se desarrolló una metodología que incluyó la caracterización del área de estudio, evaluando posibles fuentes de POPs y el estado de la calidad del agua del cuerpo hídrico. Adicionalmente, se realizó el muestreo de POPs en dos campañas de muestreo a través del despliegue de muestreadores pasivos en 7 estaciones localizadas sobre el río Piedras, el análisis estadístico de la ocurrencia y distribución espacial de las concentraciones acuosas (C_w) de POPs detectados en el río, sus principales fuentes, y su relación con la precipitación y el paisaje de la cuenca. De igual manera, se incluyó un análisis de riesgo ambiental mediante la metodología de “Risk Quotient” (RQ). Posteriormente, se configuró un modelo hidrológico y de transporte de POPs orientado a identificar los principales mecanismos de transporte de estos compuestos y el efecto generado por cambios en las CyUS, representados en escenarios de uso del suelo de tipo sostenible, intensivo y tendencial, sobre las C_w de los POPs que afectan la calidad del agua del río Piedras. De esta manera, se espera aportar información integrada del estado de contaminación de la cuenca del río Piedras por POPs, que permita a los tomadores de decisión implementar medidas de mitigación que reduzcan el nivel de riesgo de los usuarios y los ecosistemas acuáticos expuestos a estos contaminantes.

Abreviaturas:

<i>A</i> = Área de la cuenca	<i>N</i> ₀ = Cantidad inicial de PRCs presente en las membranas
<i>ACP</i> = Acetaminofén	<i>N</i> _{FAB} = masa detectada en el blanco no expuesto
<i>AMX</i> = Amoxicilina	<i>N</i> _{FB} = masa detectada en el blanco expuesto a condiciones ambientales de muestreo
<i>ANN</i> = Redes Neuronales Artificiales	<i>NOEC</i> = Concentración sin efectos observables
<i>B</i> = Constante de proporcionalidad	<i>N</i> _p = Masa acumulada del compuesto en el muestreador
<i>CA</i> = autómatas Celulares	<i>N</i> _{pc} = Masa concentrada por el muestreador
<i>C_c</i> = Coeficiente de compacidad	<i>N</i> _{pc} = masa corregida en el muestreador expuesto
<i>ChV</i> = Valor crónico de toxicidad	<i>NSE</i> = Nash-Sutcliffe Efficient coefficient
<i>COD</i> = Carbono Orgánico Disuelto	<i>OCPs</i> = Organochlorine Pesticides
<i>Cond</i> = Conductividad	<i>OD</i> = Oxígeno disuelto
<i>CORNARE</i> = Corporación Autónoma Regional de las cuencas de los Ríos Negro y Nare	<i>OECD</i> = Organización para la cooperación y el desarrollo económico
<i>COT</i> = Carbono Orgánico Total	<i>OMM</i> = Organización meteorológica Mundial
<i>CRC-SAS</i> = Centro Regional del Clima para el Sur de América del Sur	<i>P</i> = Perímetro de la cuenca
<i>CTL</i> = Clorotalonil	<i>PAHs</i> = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
<i>C_w</i> = Concentración acuosa	<i>PBIAS</i> = Percent bias
<i>CyUS</i> = Coberturas y Usos del Suelo	<i>PBOT</i> = Plan Básico de Ordenamiento Territorial
<i>DBO5</i> = Demanda Biológica de Oxígeno	<i>PCBs</i> = Polychlorinated Biphenyls
<i>D_d</i> = Densidad de drenajes	<i>PNEC</i> = Concentración sin efecto
<i>DEQ</i> = Grado de equilibrio	<i>POMCA</i> = Plan de Ordenación y Manejo de Cuencas
<i>DIE</i> = Dieldrin	<i>POPs</i> = Persistent Organic Pollutants
<i>DOC</i> = Dissolved Organic Carbon	<i>PRCs</i> = Performance Reference Compounds
<i>DQO</i> = Demanda Química de Oxígeno	<i>PTAR</i> = Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
<i>ECOSAR</i> = Ecological Structure Activity Relationship	<i>R</i> ² = Regression coefficient
<i>ED</i> = Edge Density	<i>R_c</i> = Razón de circularidad
<i>f</i> = Fracción de PRCs retenida en el muestreador	<i>RECETOX</i> = Research Center for Toxic Compounds in the Environment
<i>H</i> = Diferencia altitudinal	<i>RIS</i> = Recovery Internal Standards
<i>HRU</i> = Hidrological Response Units	<i>R_n</i> = Número de robustez
<i>IGAC</i> = Instituto Geográfico Agustín Codazzi	<i>RQ</i> = Risk Quotient
<i>IS</i> = Internal Standards	<i>R_s</i> = Sampling rate
<i>LNG</i> = Levonorgestrel	<i>SDII</i> = Simple Daily Intensity Index
<i>LOD</i> = Límite de detección	<i>SDT</i> = Sólidos Disueltos Totales
<i>LOEC</i> = Concentración Mínima que presenta efectos	<i>SST</i> = Sólidos Suspendedos Totales
<i>LOF</i> = Longitud de flujo terrestre	<i>ST</i> = Sólidos Totales
<i>Log K_{oc}</i> = Coeficiente de Partición Carbono orgánico-Agua	<i>SUFI-2</i> = Sequential Uncertainty Fitting
<i>Log K_{ow}</i> = Coeficiente de partición Octanol-Agua	<i>SWAT</i> = Soil and Water Assessment Tool
<i>LOQ</i> = Límite de cuantificación	<i>t</i> = tiempo de muestreo
<i>LS</i> = Factor LS	<i>TI</i> = Índice Topográfico
<i>LSI</i> = Landscape Index	<i>uHPLC</i> = Ultra-High-Performance Liquid Chromatography
<i>L_{ii}</i> = Longitud de drenajes	<i>VCA</i> = Variables de Calidad de Agua
<i>M</i> = Masa molar	<i>WBL</i> = Water Boundary Layer
<i>MDE</i> = Modelo Digital de Elevación	<i>ΣC-PAHs</i> = Sumatoria PAHs cancerígenos
<i>MEC</i> = Concentración Máxima encontrada en el medio	<i>ΣHeavyPAHs</i> = Sumatoria PAHs pesados
<i>MOLUSCE</i> = Modules for Land Use Change Evaluation	<i>ΣLightPAHs</i> = Sumatoria PAHs livianos
<i>m_p</i> = masa del muestreador	<i>ΣPAHs₁₅</i> = Sumatoria 16 PAHs priorizados por la EPA (excluyendo el naftaleno)
<i>MPT</i> = Microporus Polyethylene Tubes	<i>ΣPCBs</i> = Sumatoria de PCBs
<i>MRM</i> = Monitoreo de Reacciones Múltiples	

2.1. Descripción del área de estudio:

La microcuenca del Piedras es una cuenca de abastecedora de agua potable situada a 31,5 km al oriente de la ciudad de Medellín, capital del departamento de Antioquia (Colombia) (figura 2-1), entre los municipios de Carmen de Viboral, La Unión y La Ceja. El río Piedras tiene un caudal medio de $6,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Perteneció al sistema de abastecimiento de agua para consumo humano de las cuencas Buey-Piedras-Pantanillo, que aporta un caudal de $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ por bombeo en épocas de escasez de agua al embalse La Fe (El Retiro), un reservorio que beneficia a aproximadamente 3 millones de personas del Valle de Aburrá (Salazar, 2017). La cuenca del río Piedras se ubica entre los $75^\circ 26' 49''$ y $75^\circ 17' 30''$ W, $6^\circ 2' 45''$ y $5^\circ 53' 57''$ N, y tiene una extensión de 14993 Ha, con elevaciones que van desde los 2022 m hasta los 2829 m. Dos unidades cronoestratigráficas principales dividen el área de estudio en dos zonas geomorfológicas: una meseta ondulada en la cuenca media-alta, definida por la unidad conocida como la Cúpula de La Unión (K2-Pi), unidad compuesta por rocas ígneas duras formadas en el Cretácico Superior, y crestas, escarpes y laderas definidas por la unidad del grupo Cajamarca (T-Mbg3), formada en el Triásico y compuesta por rocas metamórficas más susceptibles a la erosión (Gómez et al., 2015; González, 1980). Un régimen de precipitaciones de dominio estacional bimodal, con dos épocas de lluvia con niveles altos en mayo y octubre y dos períodos secos con niveles mínimos en enero y julio. La precipitación media anual es de 1 216 mm. La categoría de CyUS dominante es pastizales (58% de la superficie total), seguido por bosques (25%) y cultivos (8%).

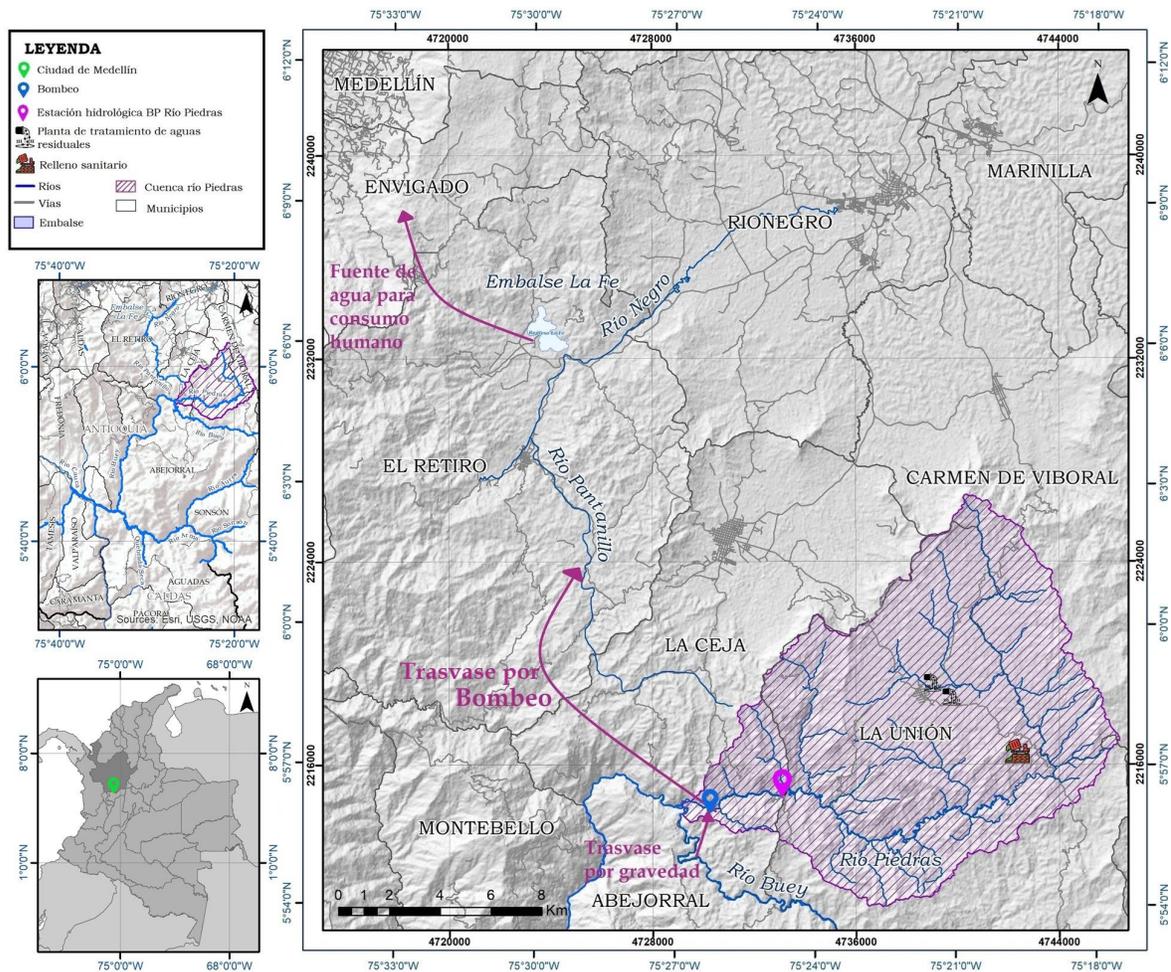


Figura 2-1. Localización de la Cuenca del río Piedras y su importancia para el Valle de Aburrá, departamento de Antioquia. Cartografía elaborada mediante el software QGIS 3.10.9 a escala 1:150.000. Elaboración propia.

2.2. Metodología:

En este capítulo se presenta la metodología seguida para el desarrollo de la investigación. En la Figura 2-2 se presenta un diagrama del diseño metodológico, y, posteriormente, se describen en detalle las actividades que fueron desarrolladas para alcanzar cada uno de los objetivos específicos planteados en el marco del trabajo de investigación:

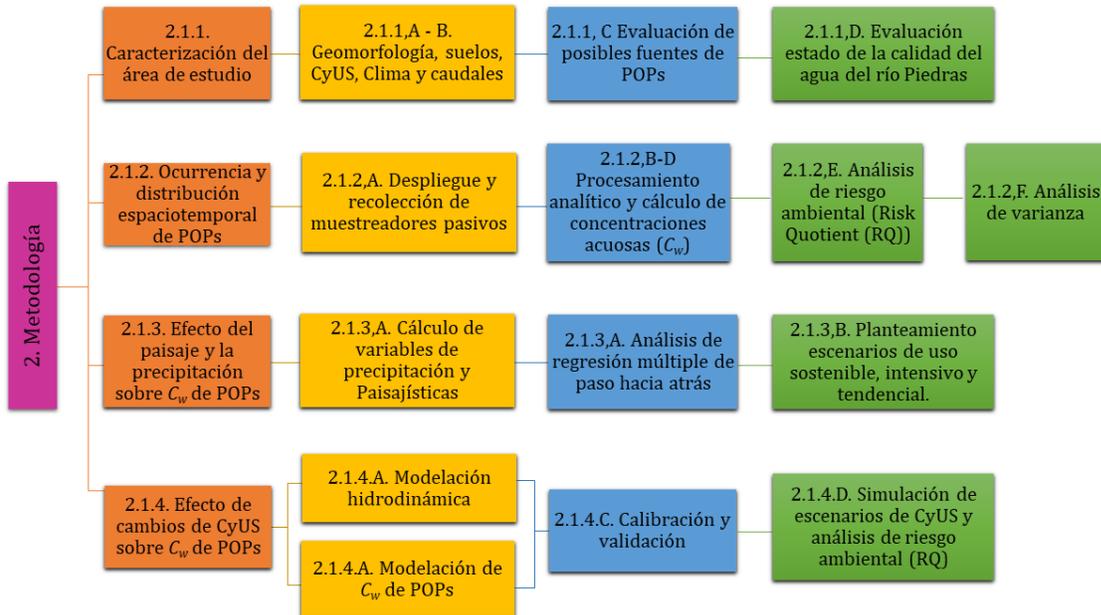


Figura 2-2. Diagrama de diseño metodológico para el proyecto de investigación. C_w = Concentración acuosa. CyUS = Coberturas y Usos del Suelo. Elaboración propia.

2.2.1. Caracterización del área de estudio:

A. Geomorfología, morfometría y coberturas y usos de suelo:

La caracterización de la microcuenca del río Piedras se realizó a partir de información secundaria (Tabla 2-1), la cual fue verificada en campo contemplando los componentes geológico, topográfico, morfométrico, suelos, CyUS, climático e hidrológico. Se emplearon los softwares QGIS 3.10.9 y ArcMap 10.7 para realizar el tratamiento de la información geográfica. En primer lugar, mediante la herramienta ArcHydro Tools V2.0 (ESRI, 2011), se ajustaron las elevaciones del modelo digital de elevación (MDE) tomando como referencia los vectores de los drenajes permanentes disponibles en la geodatabase de cartografía básica, y se realizó la delimitación de la microcuenca del río Piedras. Una vez obtenido el polígono del área de estudio, se efectuó el cálculo de la función hipsométrica, aplicando regresión polinómica entre la altura sobre el nivel del mar y su área acumulada en la cuenca (Florinsky, 2016). Se identificaron las diferentes partes de la cuenca (cuenca alta y cuenca baja), para las cuales se calcularon parámetros morfométricos utilizando las ecuaciones presentadas en la tabla 2-2. Las pendientes en porcentaje de la microcuenca fueron calculadas mediante la herramienta “slope” de ArcMap, y se presentan clasificadas a partir de los rangos propuestos por Uribe y colaboradores (2018).

Tabla 2-1. Fuentes de información secundaria empleada para realizar la caracterización de la microcuenca del río Piedras.

Componente	Tipo	Nombre	Fuente	Periodo/fecha	Resolución/escala
Cartografía básica	Geodatabase	Cartografía base escala 1:100000	(IGAC, 2019)	2019	1:100000
Geológico	Unidades cronoestratigráficas	Atlas Geológico de Colombia	(Gómez et al., 2015)	2015	1:500000

Topográfico	Modelo Digital de Elevación (MDE)	AP_26112_FBS_F0100_RT2	((c) JAXA/METI, 2010)	19/12/2010	30 m
Suelos	Asociaciones de suelos	Mapa de suelos departamento de Antioquia	(IGAC, 2007)	2007	1:100000
CyUS	Imagen satelital	S2A_MSIL2A_20200218T152631	(Copernicus, 2020)	18/02/2020	10 m
Precipitación	Estación pluviométrica	UNION LA [26180170] (-75,36 E, 5,983 N)	(IDEAM, 2021)	2000 - 2020	Diaria
	Estación climática	MESOPOTAMIA [26185020] (-75,318 E, 5,886 N)		2000 - 2020	
Caudales	Estación hidrológica	BP-2 Rio Piedras (-75,41 E, 5,938 N)	(EPM, 2021)	2000 - 2020	

La interpretación de la información geológica fue realizada a partir de la leyenda elaborada por González (1980), mientras que la información de las asociaciones de suelos fue obtenida de la memoria técnica del estudio general de suelos y zonificación de tierras elaborado por el IGAC (2007). Para la elaboración de la cartografía de CyUS, se realizó el tratamiento de la imagen del satélite Sentinel 2A (Copernicus, 2020) mediante clasificación supervisada en el software ArcMap 10.7, aplicando el algoritmo “Maximun likelihood classification” (ESRI, 2021). Las categorías elegidas para la clasificación de CyUS son bosques, cultivos, pastos, áreas de extracción de materiales, suelos desnudos, áreas urbanas y área del relleno sanitario. Adicionalmente, mediante la fotointerpretación de imágenes satelitales obtenidas desde el software Google Earth y ESRI Imagery y a través del análisis de aerofotografías capturadas en campo se realizó la verificación de las CyUS.

Tabla 2-2. Parámetros morfométricos calculados para la microcuenca del río Piedras

Parámetro	Ecuación	Descripción	Referencia
Densidad de drenajes (D_d)	$D_d = \frac{L_u}{A}$ (2 - 1)	Relación (km.km^{-2}) entre el total de la longitud de los drenajes (L_u) y el área total de una cuenca hidrográfica (A). Es un indicador asociado con las características de la geología, el suelo y las coberturas, la permeabilidad de la superficie y los procesos de erosión	(Delgadillo-Santander & Páez, 2008; Horton, 1945)
Longitud de flujo terrestre (LOF)	$LOF = \frac{1}{2D_d}$ (2 - 2)	Es un indicador de la cantidad de agua que se escurre sobre el suelo antes de concentrarse en los drenajes, y se asocia directamente con la forma del relieve y las condiciones de pendiente presentes en la cuenca.	(Ameri et al., 2018; Horton, 1945; Sukristiyanti et al., 2018)
Razón de circularidad (R_c)	$R_c = 4 * \pi * \frac{A}{P^2}$ (2 - 3)	Relación entre el área de la cuenca (A) con el área de un círculo de perímetro igual al perímetro de la cuenca (P). Es un indicador relacionado con la etapa de desarrollo de la cuenca. Cuencas con forma circular cuentan con procesos de escorrentía más eficientes con respecto a cuencas elongadas, siendo menos peligrosas en escenarios de crecidas.	(Babu et al., 2016; Horton, 1945; Miller, 1953)
Coefficiente de compacidad (C_c) - índice de gravelius	$C_c = \frac{P}{2\sqrt{\pi A}}$ (2 - 4)	Relación entre el perímetro de la cuenca (P) y el perímetro de un área circular de la misma magnitud que el área de la cuenca (A). Es un indicador dependiente de la pendiente y se relaciona directamente con la infiltración de la cuenca y con la erosionabilidad de esta.	(Horton, 1945)
Numero de Robustez (R_n)	$R_n = D_d * \frac{H}{1000}$ (2 - 5)	Producto entre la diferencia altitudinal (H) y la densidad de los drenajes (D_d). Indica el grado de inclinación de las pendientes y lo escarpado que se encuentra el terreno. Presenta una correlación directa con la erosionabilidad.	(Ameri et al., 2018; Moore et al., 1991)

B. Variables climáticas y caudales:

Para la caracterización del componente climático se realizó un control de calidad de las series de datos tomando como referencia la metodología implementada por el Centro Regional del Clima para el Sur de América del Sur (CRC-SAS) (Veiga et al., 2014), basado en la detección de valores atípicos o “outlayers” a través de análisis de rango fijo (para temperatura y humedad relativa), y de rango variable (para precipitación). Los datos sospechosos fueron retirados de la serie de datos y se obtuvo un número de datos faltantes. Para el control de calidad de las series de datos de caudal se aplicó análisis gráfico de la serie de datos y la identificación de número de datos faltantes, de acuerdo con

lo recomendado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM, 2008). Como criterio para la aprobación de las series de datos se tomó como porcentaje máximo de datos faltantes un 10%. La información climática e hidrológica se organizó en diagramas de cajas que describen el ciclo mensual multianual y se incluyó el ciclo de caudales máximos mensuales multianuales y la curva de frecuencia de caudales medios mensuales. El procesamiento de las series de datos fue realizado mediante el software R.

C. Evaluación de posibles fuentes puntuales de POPs:

Se realizó la evaluación de dos posibles fuentes puntuales de POPs presentes en la cuenca del río Piedras, las cuales incluyen las descargas de las PTAR y el vertimiento de lixiviados del relleno sanitario del municipio de La Unión. Para la caracterización de la descarga de las PTAR y la descarga de lixiviados del relleno se consultó información secundaria suministrada por CORNARE y por la empresa de servicios públicos del municipio de La Unión. Para la caracterización de la descarga de lixiviados se realizó una evaluación del potencial de adsorción de compuestos orgánicos lipofílicos de los sustratos de suelo circundantes al relleno, que son excavados y utilizados como material de cobertura en su operación. Para ello, se recolectaron tres muestras de capas de suelo con diferentes características físicas (color y textura), y una muestra compuesta de las tres capas. Sus propiedades fisicoquímicas fueron determinadas en el laboratorio de suelos de la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, siguiendo los protocolos ISO (11260 (Capacidad de intercambio catiónico) y 11464:1995 (contenido de materia orgánica)) y el método de Bouyoucos (textura).

Se realizó el análisis de isotermas de adsorción en material de cobertura del relleno sanitario Buenavista aplicando el protocolo OECD 106 (OECD, 2000), con el fin de evaluar la eficiencia de dicho material como barrera en los procesos de lixiviación de contaminantes hasta cuerpos de agua. Se utilizaron compuestos de referencia lipofílicos (Clorotalonil (CTL) y Levonorgestrel (LNG)) e hidrofílicos (Acetaminofen (ACP) y Amoxicilina (AMX)), con el objetivo de evaluar el tipo de compuestos orgánicos más susceptibles a ser adsorbidos por cada sustrato usado como material de cobertura. Empleando tubos Falcon se agregaron 5 g de muestra de sustrato esterilizada y 25 ml de una solución que contenía AMX ($18,75 \text{ mg.L}^{-1}$), ACP ($18,75 \text{ mg.L}^{-1}$), LGN ($10,5 \text{ mg.L}^{-1}$) y CTL ($38,75 \text{ mg.L}^{-1}$) y se mantuvieron en contacto durante periodos de entre 0 a 14 horas a 15°C (agitación constante). Al finalizar cada periodo de análisis los tubos fueron centrifugados durante 10 minutos a 3000 rpm, y el sobrenadante obtenido fue transferido a viales de 1,5 ml. La concentración final de cada compuesto en la solución acuosa resultante fue determinada mediante Ultra-High-Performance Liquid Chromatography (uHPLC) acoplada a un detector de arreglo de diodos (DAD-3000). La diferencia entre la concentración inicial y la concentración final correspondió a la concentración adsorbida por cada sustrato. El desarrollo experimental de las isotermas de adsorción fue realizado en el laboratorio de la vida (laboratorio ambiental) de la Corporación Universitaria Remington. Finalmente, los resultados obtenidos fueron empleados en la construcción de modelos cinéticos de adsorción de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, los cuales permitieron describir la eficiencia en la remoción y determinar el tiempo de adsorción media para cada compuesto en cada uno de los sustratos (Ho & McKay, 1998).

D. Evaluación del estado de calidad del agua del Río Piedras:

Se realizó el muestreo de 11 variables de calidad de agua en siete estaciones de muestreo a lo largo del río Piedras, correspondientes a las estaciones de muestro seleccionadas para el despliegue de muestreadores pasivos en el cuerpo de agua (Figura 2-3). Los muestreos se efectuaron de manera paralela a las dos campañas de despliegue de los muestreadores pasivos, en tres momentos diferentes para cada campaña: en el momento de despliegue, en la mitad del periodo de muestreo, y en el momento de la recolección de los muestreadores. La localización geográfica de las estaciones de muestreo y los periodos de despliegue de los muestreadores pasivos será descrita a detalle en la

sección 2.1.2, A del presente capítulo. Las variables pH, conductividad (Cond) y oxígeno disuelto (OD), fueron medidas en campo empleando el equipo multiparamétrico HACH HQ40D. Carbono orgánico total (COT), carbono orgánico disuelto (COD), sólidos totales (ST), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos disueltos totales (SDT), demanda biológica de Oxígeno (DBO5) y demanda química de oxígeno (DQO), fueron determinados en el laboratorio de calidad de aguas de CORNARE. En la Tabla 2-3 se presenta la metodología utilizada para el análisis de los parámetros evaluados en el laboratorio acreditado de CORNARE:

Tabla 2-3. Métodos utilizados para la determinación de VCA en los puntos de muestreo de interés. Fuente (Cornare, 2020)

VCA	Unidades	Método de referencia
Demanda Bioquímica de Oxígeno Total DQO5	mg/L	Standard Methods 5210 B, 4500-O H
Demanda Química de Oxígeno Total DQO	mg/L	Standard Methods 5220 C
Sólidos Totales	mg/L	Standard Methods 2540 B
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	Standard Methods 2540 D
Sólidos disueltos Totales	mg/L	Standard Methods 2540 C
Carbono Orgánico Total	mg/L	Method 10129 de HACH
Carbono Orgánico Disuelto	mg/L	Method 10129 de HACH

Los resultados del muestreo fueron organizados en una matriz anidada, seleccionando las campañas, las estaciones de muestreo y las mediciones como factores categóricos. La normalidad de la serie de datos se verificó mediante la prueba de Shapiro-Wilk (valor $p > 0,05$ para datos normales). Debido a que la mayoría de las variables no cumplieron el supuesto de normalidad, los datos fueron transformados mediante el modelo Box-Cox para ejecutar las pruebas estadísticas paramétricas que lo requerían. Adicionalmente, se efectuaron análisis de componentes de varianza con el objetivo de identificar el porcentaje de contribución de cada factor categórico en la varianza de las variables de calidad de agua (contribución significativa $>30\%$) (Searle et al., 2006), y pruebas de Kruskal-Wallis para evaluar diferencias entre las categorías de los factores seleccionados. La prueba de Kruskal-Wallis es una técnica de análisis de varianza no paramétrica que evalúa la hipótesis de que las medianas de la variable analizada son iguales dentro de cada una de las categorías de cada factor (valor $p > 0,05$). Adicionalmente, para identificar las categorías divergentes, se realizó la prueba post hoc de Bosferroni (Spooner et al., 2016).

2.2.2. Metodología objetivo A:

A. Muestreo de POPs y variables de calidad de agua:

Mediante la observación de imágenes satelitales y reconocimiento en campo, se realizó la selección de las estaciones de muestreo, identificando áreas representativas de los diferentes paisajes y actividades antrópicas realizadas en el área de estudio, y seleccionando estructuras desde las cuales realizar el sistema de anclaje para el despliegue de los muestreadores pasivos sobre el río Piedras (Trabajo de grado adelantado por estudiante de Ingeniería civil John Dairo Cuartas-Uniremington). Siguiendo las indicaciones de Smedes et al. (2018), las estaciones se ubicaron en lugares de fácil acceso, considerando posibles riesgos de

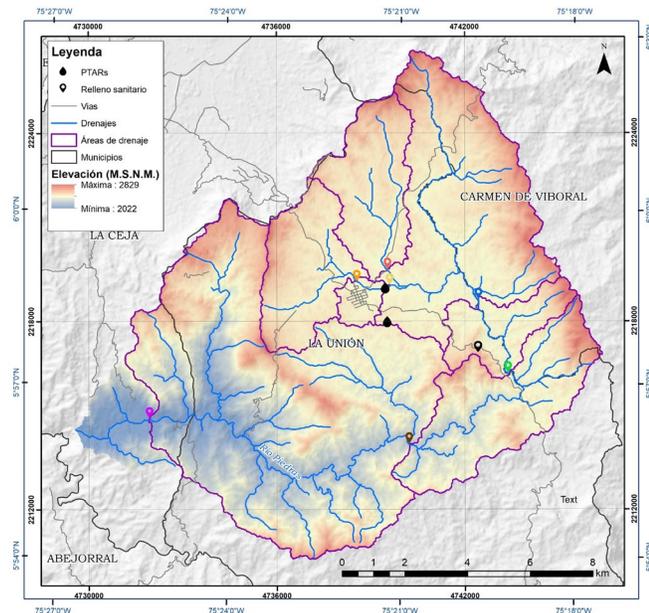


Figura 2-3. Localización geográfica de las estaciones de muestreo seleccionadas sobre el río Piedras.

intervención externa, y aguas abajo de las zonas de mezclado de las descargas directas. En la Tabla 2-4 se presentan las 7 estaciones de muestreo seleccionadas, mientras que su localización geográfica puede observarse en la Figura 2-3. De igual manera, en el siguiente enlace ([Muestreo Colciencias-Uniremington-UdeA](#)) es posible verificar la ruta recorrida para la realización del muestreo en el área de estudio.

Tabla 2-4. Descripción de los puntos de monitoreo para la implementación de los monitoreos con muestreadores pasivos. Elaboración propia

Símbolo	Estación	Nombre	Descripción	Altura (m.s.n.m.)	Coordenadas Geográficas	
					North	East
	A	Villas del río	Estación de control en el cauce del río Piedras antes de recorrer el casco urbano del municipio de La Unión y entrar en contacto con la descarga de aguas residuales tratadas de la PTAR del municipio.	2491	5,97938	-75,36256
	B	Vereda las acacias	Estación de control sobre un afluente del río Piedras antes de su confluencia con el cauce principal, en un área representativa para el uso de suelo de pastos y pastos manejados.	2468	5,98267	-75,35376
	C	PTAR La Unión	Estación de muestreo a 200 m aguas abajo del vertimiento de la PTAR principal del municipio de la unión sobre el río Piedras.	2468	5,97821	-75,35308
	D	Mazorcal	Estación de muestreo ubicada aguas arriba del área de influencia del relleno sanitario del municipio de La Unión, representativa para el uso de suelo de mosaico de cultivos y pastos manejados.	2459	5,9741	-75,3275
	E	San Juan	Estación de muestreo ubicada en el área de influencia del relleno sanitario de La Unión.	2444	5,95291	-75,31896
	F	Belmira	Estación de muestreo en la parte media de la cuenca, representativa para los usos de suelo de cultivos en zonas de ladera	2321	5,93235	-75,34735
	G	Martha Cecilia	Punto de monitoreo sobre la parte baja de la cuenca localizado en la finca Martha Cecilia.	2142	5,93936	-75,42217

Para el muestreo pasivo de POPs en el río Piedras, se emplearon membranas de silicona con las dimensiones descritas en la Figura 2-4, fabricadas por la empresa Specialty Silicone Products Inc (SSP) y suministradas por el Research Center for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX) (Universidad Masaryk, Brno, Republica Checa). Las membranas fueron dopadas con 14 Performance Reference Compounds (PRCs) (Tabla S1, material suplementario) siguiendo el procedimiento indicado por Smedes y Booij (2012). La difusión de los PRCs desde la membrana hacia el medio permitió calcular los valores de Sampling Rate (R_s) para plaguicidas organoclorados y organofosforados, PAHs y PCBs concentrados en las membranas usadas como muestreadores pasivos (ver capítulo 1, numeral 1.2.3). Los muestreadores, se desplegaron en cada una de las estaciones de muestreo, acoplados a canastillas de hierro, las cuales fueron sumergidas en el cuerpo de agua durante aproximadamente 60 días, en dos campañas (representativas para el periodo de transición de temporada lluviosa a seca y para la temporada seca), con el objetivo de realizar la medición de la concentración media libremente disuelta de los grupos de POPs objetivo (Smedes & Booij, 2012).

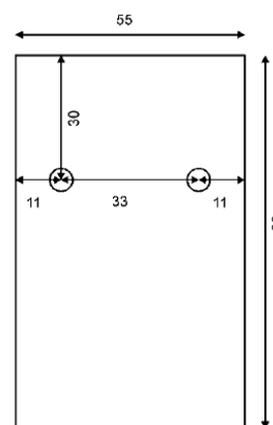


Figura 2-4. Dimensiones en mm de la membrana de silicona usada como muestreador pasivo sobre el río Piedras.

Cada muestreo consistió en 12 membranas sumergidas en el cuerpo de agua, y 4 membranas (blancas) expuestas a las condiciones ambientales en los momentos de despliegue y recolección de los muestreadores. En la Tabla 2-5 se presenta una síntesis de las condiciones de muestreo para cada campaña realizada.

Tabla 2-5. Condiciones de muestreo para las dos campañas realizadas.

Campaña	Estaciones	Membranas		Membranas totales		Periodo de monitoreo		
		Sumergidas	Blancos	Sumergidas	Blancos	Inicio	Final	Días
1	7	12	4	84	28	29/09/20	18/11/20	50
2	7	12	4	84	28	18/11/20	25/01/21	68
Total				168	56			118

Para el despliegue de los muestreadores pasivos se diseñaron 7 canastillas de hierro (elaboradas por John Dairo Cuartas en su trabajo de grado en Ingeniería civil -Uniremington), a las que se sujetaron las membranas con abrazaderas plásticas sobre los soportes dispuestos para ello (Figura 2-5). Se empleó malla de alambre para recubrir la estructura y evitar que fuera afectada por rocas y objetos transportados por la corriente. Según las condiciones de cada estación de muestreo, las canastillas se acoplaron a anclajes realizados sobre las estructuras presentes a orillas del río (e.g. box culvert), o se desplegaron mediante sistemas de lanzadera de cuerda, sujetos a árboles o estructuras disponibles (Tabla S2, material suplementario). En el momento de la recolección de los muestreadores se hizo uso de una esponjilla suave para retirar el material que se encontraba adherido a las membranas, enjuagándolas con agua natural. Las membranas se depositaron en frascos ámbar, y se transportaron al laboratorio donde se almacenaron a -20°C .

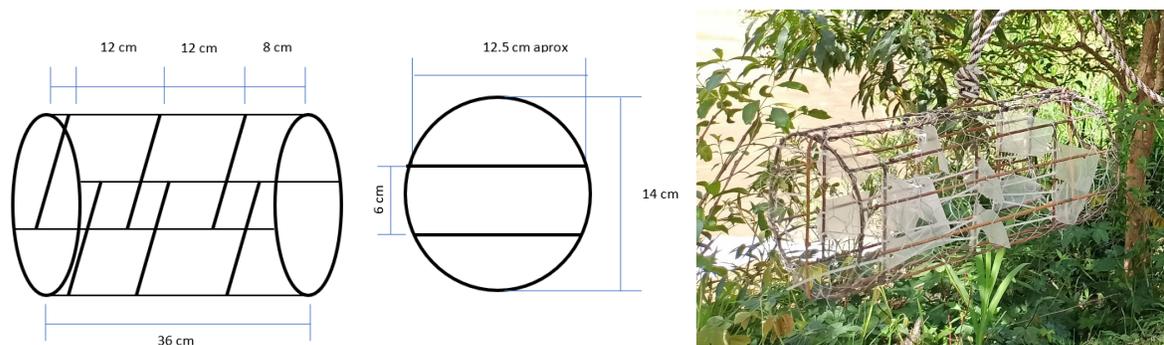


Figura 2-5. Dimensiones y estructura de la canastilla de acero utilizada para desplegar los muestreadores pasivos en cada punto de monitoreo.

B. Procesamiento analítico de los muestreadores pasivos:

En primer lugar, se realizó la extracción de los POPs concentrados en las membranas de silicona que fueron desplegadas en el cuerpo hídrico (incluyendo blancos). Las membranas fueron limpiadas con agua destilada y secadas con toallas de papel. Se depositaron en matraces de 250 ml en grupos de 6 membranas, y se añadieron compuestos estándar internos de recuperación (RIS, por sus siglas en inglés, que son compuestos de referencia empleados en el análisis cromatográfico para aumentar la precisión en la cuantificación y controlar pérdidas de los POPs en el desarrollo experimental (Vrana et al., 2020)) (ver Tabla S1, material suplementario). Se agregaron 80 ml de hexano (C_6H_{14}) en cada matraz como solvente de extracción y se mantuvo en contacto con las membranas durante 24 horas en agitación constante. Los extractos resultantes fueron transferidos a matraces de 250 ml. El proceso de extracción se repitió dos veces. Cada extracto fue evaporado hasta 1 ml en un evaporador SyncorePlus, y transferido a un vial ámbar de 12 ml, al cual se agregó solvente hasta obtener 2,5 ml. Para el control de calidad del procesamiento analítico se prepararon tres controles adicionales, el primero compuesto por membranas de silicona no expuestas en campo, el segundo incluyendo únicamente RIS y el tercero compuesto solamente por hexano.

Para el análisis instrumental, las muestras se dividieron en fracciones de 30% (destinada al análisis de PAHs y OCPs) y 70% (para el análisis de PCBs, PRCs y OCPs) del volumen total. A la fracción del 30% se añadió 1,5 mL de hexano, y se purificó en una columna preparativa ($\varnothing 1\text{cm}$) con fase estacionaria que contenía 2 g de Na_2SO_4 , 5 g de sílice activada y una pieza de fibra de vidrio, eluida

con 50 ml de cloruro de metileno (CH_2Cl_2). Al extracto filtrado se agregaron 100 μL de nonano (C_9H_{20}) y estándares internos (IS) (ver Tabla S1, material suplementario), y se evaporó hasta 100 μL . Para la fracción del 70% se agregó 1 mL de hexano, y se purificó en una columna ($\phi 1\text{cm}$) rellena con 2 g de Na_2SO_4 , 1 g de sílice no activada, 8 g de H_2SO_4 (44%) sílice modificada, 1g de sílice activada y una pieza de fibra de vidrio, eluida con una solución de cloruro de metileno y hexano (1:1). Al extracto filtrado se agregaron 100 μL de nonano (C_9H_{20}) e IS, y se evaporó hasta 100 μL .

Se realizó la cuantificación de 29 PAHs (incluyendo 16 PAHs priorizados por USEPA) (ver Tabla S1, material suplementario) concentrados en los muestreadores pasivos mediante un cromatógrafo de gases 6890N (Agilent, USA) equipado con una columna de 60m x 0,25mm x 0,25 μm Rxi-5Sil-MS (Restek, Francia), acoplado a un espectrómetro de masas en tándem Quattro Micro GC (Waters, USA). Se inyectó un volumen de 1 μL de muestra empleando helio como gas portador (1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La operación del espectrómetro de masas se realizó en el modo de monitoreo de reacciones múltiples (MRM) usando nitrógeno como gas de colisión (1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La cuantificación de 7 PCBs, 30 OCPs, 14 PRCs y 14 RIS (ver Tabla S1, material suplementario) se realizó en un cromatógrafo de gases 7890A (Agilent, USA) equipado con una columna de 60m x 0,25mm x 0,25 μm Rxi-5Sil-MS (Restek, Francia), acoplado a un espectrómetro de masas 7000B (Agilent, USA). Se inyectó un volumen de 3 μL de muestra empleando helio como gas portador (1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La operación del espectrómetro de masas se realizó en el modo de monitoreo de reacciones múltiples (MRM) usando nitrógeno como gas de colisión (1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Las masas de PAHs, RIS y PRCs fueron cuantificadas para sus respectivas fracciones, obligando a realizar el ajuste para la totalidad de la muestra, mientras que las masas de PCBs y OCPs fueron cuantificados para la totalidad de la muestra por el método de dilución isotópica. El procesamiento analítico de las muestras fue realizado en el laboratorio RECETOX, como parte de su programa de acceso abierto a la infraestructura de investigación.

C. Aseguramiento de calidad/ control de calidad:

Con el objetivo de cuantificar el porcentaje de recuperación de los compuestos en el proceso analítico, se añadieron compuestos internos de referencia (Recovery Internal Standards – RIS) a las membranas de silicona desplegadas, a los blancos expuestos a las condiciones ambientales del muestreo, a los blancos no expuestos, y a los controles de laboratorio. Adicionalmente, se realizó el ajuste de los valores de las masas concentradas en las membranas desplegadas en el río Piedras mediante la sustracción de las masas detectadas en los blancos, empleando la siguiente ecuación (Vrana et al., 2020), donde las masas se expresan en ($\text{ng}\cdot\text{muestreador}^{-1}$):

$$N_{PC} = N_p - \left[(N_{FAB} + 0.5 * (N_{FB} - N_{FAB})) * (1 - DEQ) + 0.5 * (N_{FB} - N_{FAB}) \right] \quad (2 - 6)$$

Donde N_{pc} representa la masa corregida en el muestreador expuesto, N_p es la masa del POPs concentrada en el muestreador, N_{FAB} es la masa detectada en el blanco no expuesto, N_{FB} a la masa detectada en el blanco expuesto a condiciones ambientales de muestreo, y DEQ al grado de equilibrio calculado mediante la ecuación 1-2.

D. Cálculo de concentraciones acuosas de POPs en el río Piedras:

El cálculo de las concentraciones acuosas (C_w) de los POPs muestreados en el río Piedras se realizó a partir de las Ecuaciones 1-1 y 1-2 (ver capítulo 1 numeral 1.2.3.). En primer lugar, se calculó el valor del sampling rate (R_s), el cual fue obtenido tomando como referencia la relación (f) entre las cantidades de PRCs antes y después del muestreo, de acuerdo con la Ecuación 2-7 (Vrana et al., 2020):

$$f = \frac{N_p}{N_0} = \exp\left(-\frac{R_s t}{K_{pw} m_p}\right) \quad (2 - 7)$$

Donde N_0 es la cantidad inicial de PRCs presente en las membranas y N_p es la cantidad de PRCs restante después del tiempo de muestreo, R_s (L.día⁻¹) corresponde a sampling rate, t (días) el tiempo de exposición de los muestreadores pasivos, K_{pw} (L.kg⁻¹) es el coeficiente de partición polímero-agua para el compuesto interés y m_p (kg) es la masa de los muestreadores analizados. Los valores de K_{pw} empleados para cada compuesto de interés, al igual que su peso molecular, pueden ser consultados en la tabla S1 del material suplementario. Adicionalmente, R_s se determinó a partir de la siguiente ecuación (Ecuación 2-8) (Rusina et al., 2010):

$$R_s = \frac{B}{M^{0.47}} \quad (2 - 8)$$

Donde B es una constante de proporcionalidad que depende de las condiciones de flujo del agua y corresponde a un valor específico para cada muestreo, y M (g.mol⁻¹) la masa molar del POPs analizado. La combinación entre las Ecuaciones 2-7 y 2-8 da como resultado la Ecuación 2-9, que permitió calcular el valor de la constante B para cada muestreo a partir de las fracciones de PRCs (f) retenidos por las membranas de silicona, mediante el ajuste de los valores de f medidos y calculados, aplicando el método de mínimos cuadrados no lineales no ponderados (Smedes & Booij, 2012). En este caso, f representa la variable dependiente, $K_{pw}M^{0.47}$ la variable independiente, y B la variable ajustable:

$$f = \frac{N_p}{N_0} = \exp\left(-\frac{Bt}{K_{pw}M^{0.47}m_p}\right) \quad (2 - 9)$$

Una vez obtenido el valor de B para cada muestreo, se procedió a calcular el R_s correspondiente a cada POPs muestreado, aplicando la Ecuación 2-8, y se calculó su concentración en la fase acuosa (C_w) mediante la Ecuación 2-10 (Smedes & Booij, 2012), Donde N_{pc} es la masa del POP concentrada por las membranas de silicona:

$$C_w = \frac{N_{pc}}{K_{pw}m_p \left[1 - \exp\left(-\frac{Bt}{K_{pw}M^{0.47}m_p}\right)\right]} \quad (2 - 10)$$

Nota: Para obtener el valor de C_w límite de cuantificación (LOQ), se calculó la C_w correspondiente al valor de la masa detectada en el blanco no expuesto a condiciones ambientales.

E. Cálculo de coeficientes de riesgo (Risk Quotient – RQ):

Se efectuó la estimación de los niveles de riesgo correspondientes a las concentraciones acuosas de POPs medidas en el río Piedras, con el objetivo de evaluar las implicaciones que estos contaminantes pueden tener sobre el ambiente y la salud humana y priorizar los POPs que afectan en mayor medida la calidad del agua del cuerpo hídrico. En ese orden de ideas, se aplicó la metodología de evaluación del riesgo ambiental conocida como “Risk Quotient Method” (RQ), el cual viene dado por la siguiente ecuación (Ecuación 2-11): RQ representa al razón MEC/PNEC, (Köck-Schulmeyer et al., 2021):

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (2 - 11)$$

Donde MEC es la concentración estimada en el medio, y PNEC es la concentración mínima estimada que no genera efecto, y que corresponde a la concentración mínima objetivo en términos de calidad de agua (Köck-Schulmeyer et al., 2021). Valores calculados de PNEC para aguas superficiales mediante el modelo ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationships) de USEPA (2011) para

los POPs detectados en el río Piedras fueron extraídos desde la base de datos NORMAN ecotoxicology database (<https://www.norman-network.com/nds/ecotox/lowestPnecsIndex.php>). De acuerdo con Yee et al. (2019), el valor de RQ se pueden clasificar según se muestra en la siguiente tabla (2-6):

Tabla 2-6. Rangos de valores de RQ y niveles de riesgo ambiental correspondientes (Yee et al., 2019)

Valor de RQ	Riesgo ambiental
< 0,01	Nulo
$0,01 \leq RQ < 0,1$	Bajo
$0,1 \leq RQ < 1$	Medio
≥ 1	Alto

F. Análisis estadístico de las C_w de POPs medidos en el río Piedras:

Se organizaron los resultados de las concentraciones acuosas de POPs mediante una matriz de datos anidada, seleccionando las campañas de muestreo y las estaciones de muestreo como factores categóricos. Se verificó la normalidad de la serie de datos mediante la prueba de Shapiro-Wilk (valor $p > 0,05$). Debido a que la mayoría de las variables no se ajustaron a la distribución normal, los datos fueron transformados mediante el modelo Box-Cox antes de ejecutar las pruebas estadísticas paramétricas que lo requerían. Para el análisis estadístico, se contemplaron las sumatorias de C_w de los 16 PAHs priorizados por la EPA (excluyendo Naftaleno) (Σ PAHs₁₅), de los PAHs cancerígenos (Σ C-PAHs), de los PAHs de bajo peso molecular (≤ 3 anillos aromáticos) (Σ Light PAHs) y de los PAHs de alto peso molecular (≤ 4 anillos aromáticos) (Σ Heavy PAHs) y de los PCBs (Σ PCBs), y se incluyeron los OCPs priorizados (contaminantes con valores de RQ correspondientes a riesgo alto y riesgo medio). Se efectuaron análisis de varianza de tipo ANOVA simple para cada contaminante o grupo de contaminantes de interés. La ANOVA simple es una prueba estadística que permite identificar si existen o no diferencias entre las medias de C_w de los POPs en diferentes niveles o categorías (Melo et al., 2020). En el presente trabajo se evaluaron diferencias significativas entre las campañas de muestreo y entre las estaciones de muestreo, y en caso de que las hubiera (valor- $p < 0,05$), se aplicó la prueba post hoc LSD de Fisher para identificar de manera específica las campañas o las estaciones de muestreo que se diferencian de las demás. El análisis estadístico fue realizado mediante el software Statgraphics Centurion 19 (Statpoint Technologies INC, 2021).

2.2.3. Metodología objetivo B:

A. Efecto de la precipitación, la geomorfología y las coberturas y usos del suelo (CyUS) sobre las C_w de POPs:

Se delimitaron las áreas de drenaje asociadas a cada estación de muestreo (ver Figura 2-3) a partir del MDE (ver Tabla 2-1). Con el objetivo de analizar la asociación existente entre la precipitación, la geomorfología y las coberturas y usos del suelo (CyUS) actuales con las concentraciones acuosas de POPs detectados en el muestreo. Este es un método basado en el supuesto de que los valores de las variables de calidad del agua y de las variables paisajísticas representativas para cada área de drenaje pueden ser considerados como los valores medidos en el punto de cierre de las mismas (Mainali & Chang, 2020; Tu, 2013). Sobre estas áreas se realizó el cálculo de variables de precipitación, topografía, morfometría y configuración de CyUS, las cuales se presentan en la Tabla 2-7.

Tabla 2-7. Variables paisajísticas calculadas para cada área de drenaje delimitada en la cuenca del río Piedras.

Atributo	Variable	Descripción	Referencia
Precipitación	Simple Daily Intensity Index (SDII)	Precipitación diaria acumulada para los periodos de muestreo dividida por el número de días con precipitaciones mayores a 0 mm (mm.día^{-1}). Los valores de SDII se calcularon a partir de la interpolación por el método IDW en el software ArcMap, tomando como referencia las estaciones pluviométricas presentadas en la Figura 2-6	(Zhang et al., 2011)

Topografía	Factor LS (LS)	Factor proveniente de la Ecuación Revisada de Perdida de Suelo - RUSLE, el cual integra el efecto de la topografía sobre el potencial de erosión del suelo. Valores bajos de LS indican bajo potencial de erosión, mientras que valores altos de LS se asocian a potencial alto de erosión.	(Weltz et al., 1987)
	Índice topográfico medio (TI)	Índice que cuantifica el control que ejerce la topografía sobre el movimiento del agua, indicando la propensión de una unidad de área dentro de la cuenca a acumular agua, basado en su pendiente y en el área que drena hacia esta. Valores bajos de TI indican áreas con bajo potencial de acumular agua y altas pendientes. Valores altos de TI indican potencial alto a acumular agua y pendientes suaves.	(Hjerdt et al., 2004)
Morfometría	Longitud de flujo terrestre (LOF)	indicador de la cantidad de agua que se escurre sobre el suelo antes de concentrarse en los drenajes (ver Tabla 2-2).	(Ameri et al., 2018)
Coberturas y usos del suelo	Edge density - Cultivos (ED) (m/Ha)	índice paisajístico que integra el valor de área dedicada a una categoría específica dentro de un área de interés y el grado de fragmentación de estas coberturas. Se calcula como la suma de las longitudes (m) de todos los bordes de cada polígono de la categoría correspondiente, dividido por el área total (m) y multiplicado por 10000 (para convertir a hectáreas). ED se calculó para las categorías cultivos, pastizales y extracción e integrando todas las coberturas, empleando la aplicación Fragstats	(Mcgarigal, 2015)
	Landscape Shape Index (LSI)	Medida estandarizada de la complejidad de cada categoría de paisaje y su agregación, permitiendo describir el nivel de continuidad o fragmentación de los usos del suelo en la cuenca de interés. Se calculo para las categorías cultivos, pastizales y extracción e integrando todas las coberturas mediante la aplicación Fragstats.	(Mcgarigal, 2015)

Para identificar las variables que mejor explican la variabilidad de las concentraciones acuosas de los grupos de POPs detectados en el río Piedras, se elaboró un análisis de regresión múltiple de paso hacia atrás, empleando las variables paisajísticas como variables explicativas, y las C_w de los POPs como variables respuesta. El análisis de regresión múltiple consiste en la construcción de un modelo estadístico a partir del método de mínimos cuadrados ordinarios, que describe el impacto de las variables explicativas sobre una variable respuesta. La regresión múltiple de paso hacia atrás construye un modelo tomando todas las variables explicativas contempladas en el análisis y elimina de manera secuencial variables no significativas hasta obtener el modelo de mejor ajuste estadístico (Statpoint Technologies INC, 2021). Para evaluar la significancia estadística del modelo se empleó la prueba de análisis de varianza ANOVA (P-valor < 0,05 para modelos estadísticamente significativos), y la prueba de Durbin-Watson para evaluar la ausencia de autocorrelación entre las variables analizadas (P-valor > 0,05) para ausencia de autocorrelación). El análisis estadístico fue realizado aplicando el software Statgraphics.

B. Escenarios de coberturas y usos del suelo:

Tomando como referencia el POMCA del río Arma y los PBOT de los municipios de La Unión, La Ceja y Carmen de Viboral, se realizó el planteamiento del escenario de uso sostenible y de uso intensivo, como se muestra en la Tabla 2-8. Estos documentos reglamentan una zonificación ambiental a partir de la cual es posible plantear escenarios de protección dentro de los cuales es permitido realizar actividades económicas con un bajo impacto y garantizando la protección de áreas ambientalmente estratégicas (fuentes abastecedoras) e importantes (bosques secundarios). Se extrajo la información geográfica correspondiente a estos usos y se incluyeron las áreas boscosas encontradas en el uso actual, generando así el mapa de uso sostenible. Para el planteamiento del escenario de uso intensivo se procedió a tomar la zonificación de las categorías de suelo rural, suelo urbano y suelo de expansión urbana, y se extrajo los usos principales de estas categorías. Se asumió que el área urbana va a ocupar las áreas de expansión urbana, y se asignó un porcentaje de incremento de las áreas de extracción de un 10%. De esta forma se obtuvo un nuevo conjunto de coberturas y usos del suelo asociados a los usos intensivos propuestos en los instrumentos de planificación.

Tabla 2-8. Instrumentos de planificación que se encuentran vigentes en el área de la cuenca del río Piedras.

Jurisdicción	Instrumento	Normativa
Cuenca del río Arma	Plan de Ordenamiento y Manejo de Cuencas POMCA	Resolución 0745 de 2018 CORNARE, CORPOCALDAS y CORANTIOQUIA
La Ceja del Tambo	Plan Básico de Ordenamiento Territorial PBOT	Acuerdo 001 de 2018 Concejo Municipal de La Ceja del Tambo
La Unión	Plan Básico de Ordenamiento Territorial PBOT	Acuerdo 014 de 2018 Concejo Municipal de La Unión
Carmen de Viboral	Plan Básico de Ordenamiento Territorial PBOT	Acuerdo Municipal 012 de 2017 Concejo Municipal de El Carmen de Viboral

Para la simulación del escenario tendencial se realizó la clasificación supervisada de la imagen satelital LC80090562013197LGN01, capturada por el satélite Landsat 8 el 16 de julio de 2013 (cortesía de U.S. Geological Survey) (ver numeral 2.2.1,A). Se eligió el año 2013 tomando como referencia la duración de dos periodos de administración municipal (8 años), lapso en el cual se estima la ejecución de proyectos de mediano plazo formulados en los PBOT. Tomando la información geográfica de uso del suelo para los años 2013 y 2020, se hizo uso de la aplicación MOLUSCE, (Modules for Land Use Change Evaluation), disponible en la plataforma QGIS 2.18, la cual ha sido validada en los últimos años para el análisis de escenarios futuros de CyUS (Abbas et al., 2021; Alam et al., 2021). La aplicación integra algoritmos de predicción de cambios en el uso del suelo, entre ellos las redes neuronales artificiales (ANN), que permiten calcular las probabilidades de transición entre los planos de interés y la generación de planos de probabilidad de transición, y los autómatas celulares (CA), que realizan un filtro espacial a estas probabilidades generando una simulación del escenario futuro. La aplicación hace uso de variables predictoras, que para el presente caso fueron los archivos raster de pendientes en porcentaje y el MDE.

Una vez obtenidos los escenarios de coberturas y usos de suelo, se realizó un análisis gráfico para identificar diferencias existentes entre los escenarios y posibles implicaciones que puedan existir para la descarga de POPs sobre el río Piedras, y se realizaron comparaciones entre los diferentes escenarios y el impacto sobre las C_w de los POPs.

2.2.4. Metodología objetivo C:

A. Descripción del modelo Hidrológico y de transporte de POPs:

El desarrollo del modelo de transporte de POPs fue elaborado únicamente para el grupo de OCPs detectados en la cuenca del río Piedras, teniendo en cuenta que los resultados obtenidos para el objetivo A indicaron que estos OCPs provienen principalmente desde fuentes no puntuales, mientras que los PAHs y los PCBs provienen de fuentes puntuales (ver capítulo 4). Para la simulación del componente hidrológico y de transporte de OCPs fue seleccionado el modelo SWAT (Soil and Water Assessment Tool), ampliamente utilizado para la modelación hidrológica y el transporte de plaguicidas a escala de cuenca (Wang et al., 2019). SWAT es un modelo hidrológico de cuenca continuo en el tiempo, semidistribuido y basado en procesos físicos, que emplea la información sobre la topografía, propiedades de los suelos, CyUS, y clima del área de estudio, para simular el balance hídrico de la cuenca a escala diaria, mensual o anual (Neitsch et al., 2011). Las unidades de análisis del modelo SWAT son las HRU (unidades de respuesta hidrológica), las cuales corresponden a áreas homogéneas conformadas de acuerdo con condiciones de suelos, pendientes y CyUS. Sobre estas HRU, el modelo SWAT calcula procesos hidrológicos como la evapotranspiración, la infiltración, el flujo de agua subterránea, entre otros (Neitsch et al., 2011).

Adicionalmente, el modelo SWAT cuenta con un módulo de simulación de transporte de plaguicidas. En primer lugar, el modelo simula el proceso de aplicación de los plaguicidas sobre los cultivos y calcula la fracción de compuestos que alcanzan los suelos. Posteriormente, toma en cuenta el proceso de partición de los plaguicidas entre el agua y las partículas del suelo a partir del coeficiente de

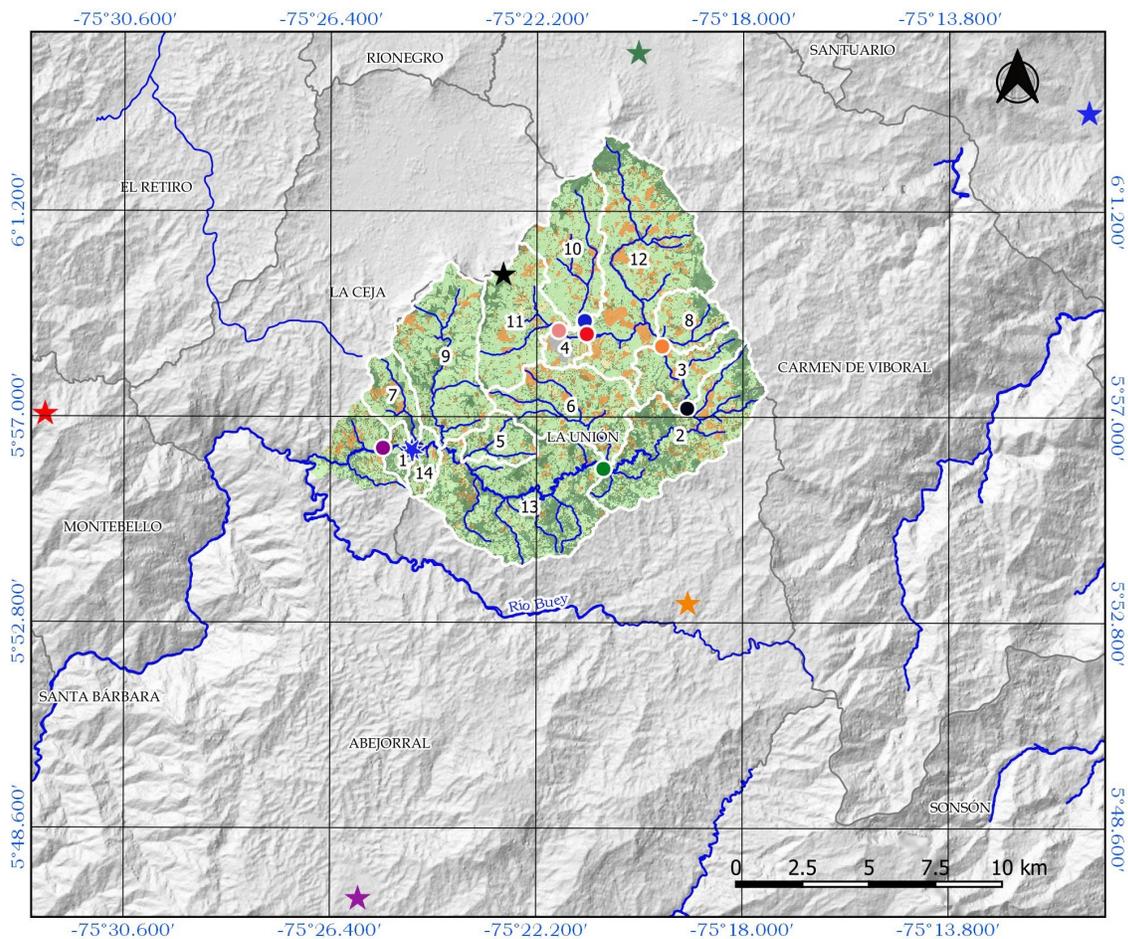
participación K_{oc} del plaguicida y el porcentaje de carbono orgánico presente en el suelo (Neitsch et al., 2011; Wang et al., 2019). El transporte desde los suelos hasta los drenajes de la fracción de plaguicida presente en la fase acuosa es simulado mediante procesos de escorrentía, flujo lateral, infiltración y percolación, mientras que el transporte de la fracción presente en la fase partícula es simulado mediante procesos erosivos. Finalmente, una vez los plaguicidas presentes en la fase acuosa alcanzan los drenajes, son transportados en dirección aguas abajo, y el modelo SWAT asume la partición del compuesto entre la fase disuelta y la fase partícula. Los procesos simulados por SWAT que dominan la masa de plaguicidas transportados en los canales principales incluyen la degradación la volatilización, la sedimentación, la difusión y la re suspensión, procesos determinados por las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto (Neitsch et al., 2011; Wang et al., 2019). Detalles de las ecuaciones empleadas para la simulación hidrológica y de transporte de plaguicidas pueden ser consultados en Neitsch et al., (2011).

B. Fuentes de información y configuración del modelo:

Las fuentes de la información geoespacial empleadas para el desarrollo del modelo SWAT, incluyendo el modelo digital de elevación (MDE), las asociaciones de suelos y las coberturas y usos de suelos, se encuentran descritas en la Tabla 2-1. Las propiedades de los perfiles de suelos que se encontraban disponibles en el estudio general de suelos y zonificación de tierras del departamento de Antioquia (IGAC, 2007) fueron incluidas en la base de datos del modelo. Adicionalmente, la conductividad hidráulica del suelo y la densidad aparente fueron calculadas a partir de la relación entre la textura y el contenido de materia orgánica del suelo, tomando como referencia las relaciones entre propiedades del suelo descritas por Saxton & Rawls (2006). La erodabilidad del suelo fue calculada mediante el software KUERY V1.4 a partir de propiedades como la textura, contenido de materia orgánica y régimen climático local (Borselli et al., 2012), mientras que el albedo del suelo fue estimado a partir del color de los perfiles de los suelos (Post et al., 2000). Con respecto a la información meteorológica, se emplearon series de precipitación diaria (2000/01/01 a 2020/12/31) provenientes de 6 estaciones pluviométricas operadas por el IDEAM, localizadas a una distancia < 15 km del área de estudio (ver Figura 2-6). Los datos de humedad relativa y temperaturas máximas y mínimas diarias fueron obtenidos de la estación climática Mesopotamia, operada por IDEAM. Para la estimación de las variables climáticas de radiación solar y velocidad del viento, se empleó la herramienta Weather Generator Data. Adicionalmente, la serie de caudales diarios para el río Piedras para el periodo 2000/01/01 a 2020/12/31, fue obtenida de la estación hidrológica BP-2 Rio Piedras, operada por EPM (2021), organización que autorizó el uso de esta información.

Para la modelación de las C_w de OCPs, se seleccionó el Dieltrin (DIE) como compuesto de referencia, tomando como referencia los niveles de RQ de riesgo medio presentados y su comportamiento representativo para las C_w de los OCPs detectados en las estaciones de muestreo (Figura 2-6). Teniendo en cuenta que las C_w de DIE detectadas a través de muestreadores pasivos son integradas en el tiempo y representan niveles promedio para los periodos de muestreo, los valores de C_w obtenidos en la primer y segunda campaña de muestreo (ver capítulo 4, sección 4.1.3.3) fueron asignados a los meses de octubre y diciembre de 2020, respectivamente, con el objetivo de armonizar los resultados obtenidos con la escala temporal de trabajo del del modelo SWAT.

El modelo SWAT fue configurado mediante el software QGIS V 3.10.9, aplicando el plugin QSWAT, disponible en el repositorio de aplicaciones de QGIS (QGIS.org, 2022). La cuenca del río Piedras fue dividida en 14 subcuencas (Figura 2-6), empleando un área mínima de acumulación de flujo de 3,6 km². Para la generación de las HRUs, se seleccionaron tres intervalos de pendientes, incluyendo de 0% a 15%, 15% a 45% y de 45% a 999%. Finalmente, mediante la combinación de estas categorías con condiciones homogéneas de suelos y de CyUS, se configuraron 378 HRUs. El periodo simulado para el modelo hidrológico comprendió desde el 2000/01/01 al 2020/12/31 a una escala de análisis mensual, tomando 2 años como periodo de calentamiento del modelo.



Leyenda

— Drenajes	● C	● G	★ Unión La [26180170]	CyUS	■ Suelo desnudo
□ Municipios	● D Estaciones pluviométricas	★ Mesopotamia [26185020]	★ Mesopotamia [26185020]	■ Bosques	■ Urbano
● Estaciones de muestreo	● E	★ Abejorral [26180160]	★ Montebello [26180200]	■ Cultivos	■ Relleno sanitario
● A	● F	★ Campoalegre [23080650]	★ BP-2 Rio Piedras	■ Pastizales	
● B	★ Cocomá [23080750]			■ Extracción	

Figura 2-6. Estaciones pluviométricas empleadas en la configuración del modelo hidrológico y subcuencas delimitadas (color blanco) en la cuenca del río Piedras.

Con relación al modelo de transporte de OCPs, debido a la ausencia de series históricas de C_w de plaguicidas en el área de estudio, el análisis se enfocó en la evaluación de tendencias en las C_w de estos compuestos en la cuenca del río Piedras, en lugar que a la precisión en la simulación de las C_w detectadas mediante muestreo pasivo. Si bien los resultados del muestreo pasivo evidenciaron que los OCPs detectados en el río Piedras son de carácter residual (Ver capítulo 4, sección 4.2.2), el modelo fue configurado de tal manera que pudiera representar la carga potencial de DIE que puede estar acumulado en el suelo, tomando como referencia un periodo inicial de recarga de los suelos con el plaguicida DIE. El periodo de simulación seleccionado fue de 2016/01/01 a 2020/31/12, contemplando un periodo de calentamiento del modelo de 2 años.

C. Calibración y validación del modelo SWAT:

La calibración del modelo SWAT se realizó a partir de las indicaciones emitidas por Abbaspour et al. (2017) y Hoyos et al. (2019). Primero se realizó la calibración del componente hidrológico del modelo, y posteriormente, se realizó la calibración del componente de transporte de OCPs. Para el análisis de sensibilidad, calibración, validación y análisis de incertidumbre del modelo hidrológico, se empleó la aplicación SWAT-CUP V5.2.1.1, aplicando el algoritmo “Sequential Uncertainty Fitting” (SUFI-2) (Abbaspour, 2013). Se definió el periodo de 2002/01/01 a 2011/12/31 como el periodo de calibración, teniendo en cuenta los 2 años de calentamiento seleccionados para el modelo, y el periodo de 2012/01/01 a 2020/12/31 como el periodo de validación.

En primer lugar, se seleccionaron los parámetros susceptibles a calibración mediante un análisis de las relaciones hidrológicas obtenidas en el modelo, el comportamiento de los caudales mensuales simulados en comparación con los caudales observados, y la revisión bibliográfica de estudios desarrollados en condiciones similares a la cuenca del río Piedras (Hoyos et al., 2019; Sanchez, 2021; Uribe et al., 2018). Una vez seleccionados estos parámetros, se realizó el análisis global de sensibilidad disponible en SWAT-CUP mediante la implementación de 500 simulaciones. Los parámetros con valores $p < 0,05$ obtenidos en el análisis de sensibilidad fueron seleccionados para el proceso de calibración. Posteriormente, se asignaron los nuevos rangos obtenidos en el paso anterior a los parámetros a calibrar, y se emplearon 1000 simulaciones por iteración para la calibración del modelo. Los estadísticos empleados para evaluar el desempeño del modelo fueron el coeficiente de eficiencia Nash-Sutcliffe (NSE), percent bias (PBIAS) y el coeficiente de regresión R^2 , según los rangos recomendados por Moriasi et al. (2015) (ver Tabla 2-9).

Tabla 2-9. Criterios de evaluación de desempeño de modelos hidrológicos a escala mensual (D. N. Moriasi et al., 2015)

Estadístico	Muy bueno	Bueno	Satisfactorio	No satisfactorio
R^2	$R^2 > 0,85$	$0,75 < R^2 \leq 0,85$	$0,60 < R^2 \leq 0,75$	$R^2 \leq 0,60$
NSE	$NSE > 0,80$	$0,70 < NSE \leq 0,80$	$0,50 < NSE \leq 0,70$	$NSE \leq 0,50$
PBIAS (%)	$PBIAS < \pm 5$	$\pm 5 \leq PBIAS < \pm 10$	$\pm 10 \leq PBIAS < \pm 15$	$PBIAS \geq \pm 15$

El análisis de incertidumbre se realizó mediante el análisis del factor P, estadístico que indica el porcentaje de caudales mensuales observados que son agrupados dentro de la banda 95PPU (Percent Prediction Uncertainty), generada por SWAT-CUP. La banda 95PPU es calculada entre el percentil 2,5 y el percentil 97,5% de la distribución acumulada de los valores simulados para cada caudal mensual en el proceso de calibración. En general, valores de factor P cercanos a 1 indican resultados adecuados en la calibración del modelo (Abbaspour, 2013). Finalmente, para la validación del modelo hidrológico, se asignan los rangos calibrados para cada parámetro seleccionado y se realizan 1000 simulaciones por iteración, y sobre los resultados obtenidos se evalúan los estadísticos mencionados anteriormente para analizar el desempeño del modelo SWAT. La calibración del componente de transporte de plaguicidas se realizó de forma manual, seleccionando los parámetros a modificar a partir de la revisión bibliográfica de estudios enfocados en el transporte de plaguicidas aplicando el modelo SWAT (Abbasi et al., 2019; Wang et al., 2019), y ajustando las cargas de plaguicida inicial representativas para cada una de las categorías de CyUS.

Adicionalmente, el módulo de plaguicidas de SWAT contempla mecanismos de degradación y volatilización de los contaminantes en el suelo y en el agua, procesos directamente relacionados con el tiempo de vida media de los compuestos (Neitsch et al., 2011). En el caso de DIE, el tiempo de vida media empleado para el desarrollo del modelo es de 7 años en el suelo y 4 años en el agua (PubChem, 2022). Teniendo en cuenta que el periodo de modelación seleccionado para el componente de plaguicidas es de 5 años, se espera que la incidencia de la degradación y volatilización del DIE sobre los valores simulados de este compuesto sea mínima. Es importante mencionar que el transporte de plaguicidas en el modelo SWAT es simulado como cantidades de masa de plaguicida transportado mensual, de manera que los resultados obtenidos tuvieron que ser convertidos a concentración de plaguicida en pg.L^{-1} .

D. Simulación de escenarios de CyUS y análisis de riesgo ambiental

Con el objetivo de realizar la simulación de las C_w de DIE en los diferentes escenarios de CyUS, se empleó la aplicación SWAT-LUT (Moriassi et al., 2019), la cual utiliza la interpolación lineal para generar series temporales de CyUS tomando como referencia un escenario inicial o base y un escenario futuro. Adicionalmente, SWAT-LUT activa el módulo LUP.dat (landuse update) dentro de la configuración del modelo SWAT, el cual actualiza de manera secuencial las unidades de respuesta hidrológica (HRU) según los cambios de CyUS generados a partir del escenario inicial y el escenario futuro (Neitsch et al., 2011).

En este orden de ideas, se tomó como escenario inicial el archivo raster con las CyUS del escenario actual (ver numeral 2.1.1.,A), y como escenarios futuros se seleccionaron los escenarios de uso deseado intensivo y tendencial, los cuales fueron obtenidos empleando la metodología descrita en la sección 2.1.3., B. Posteriormente, tomando como referencia el periodo simulado para la calibración del plaguicida DIE (2016-2020), se realizó la configuración del modelo SWAT para cada uno de los escenarios de CyUS propuestos, incluyendo los resultados obtenidos mediante la aplicación SWAT-LUT. Sin modificar ninguno de ellos parámetros calibrados en los pasos anteriores, se corrieron los modelos correspondientes y se tomaron los resultados de C_w de dieldrin del mes de octubre de 2020 (representativo para la primer campaña de muestreo) y se realizó el cálculo de los coeficientes de riesgo ambiental correspondientes empleando la ecuación descrita en el numeral 2.1.2, E, para comparar las diferencias de los niveles del plaguicida entre los 4 escenarios de CyUS simulados para la cuenca del río Piedras.

2.3. Referencias:

- (c) JAXA/METI. (2010). *AP_26112_FBS_F0100_RT2 2010*. ASF DAAC.
- Abbas, Z., Yang, G., Zhong, Y., & Zhao, Y. (2021). Spatiotemporal change analysis and future scenario of LULC using the CA-ANN approach: a case study of the Greater Bay Area, China. *Land*, 10(6), 584.
- Abbasi, Y., Mannaerts, C. M., & Makau, W. (2019). Modeling pesticide and sediment transport in the Malewa River Basin (Kenya) using SWAT. *Water (Switzerland)*, 11(1), 1–20. <https://doi.org/10.3390/w11010087>
- Abbaspour, K. C. (2013). *SWAT Calibration and uncertainty program - a user manual*.
- Abbaspour, K. C., Vaghefi, S. A., & Srinivasan, R. (2017). A guideline for successful calibration and uncertainty analysis for soil and water assessment: A review of papers from the 2016 international SWAT conference. *Water (Switzerland)*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/w10010006>
- Alam, N., Saha, S., Gupta, S., & Chakraborty, S. (2021). Prediction modelling of riverine landscape dynamics in the context of sustainable management of floodplain: a geospatial approach. *Annals of GIS*.
- Ameri, A. A., Pourghasemi, H. R., & Cerda, A. (2018). Erodibility prioritization of sub-watersheds using morphometric parameters analysis and its mapping: A comparison among TOPSIS, VIKOR, SAW, and CF multi-criteria decision making models. *Science of the Total Environment*, 613, 1385–1400.
- Babu, K. J., Sreekumar, S., & Aslam, A. (2016). Implication of drainage basin parameters of a tropical river basin of South India. *Applied Water Science*, 6, 67–75. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13201-014-0212-8>
- Borselli, L., Torri, D., Poesen, J., & Iaquina, P. (2012). A robust algorithm for estimating soil erodibility in different climates. *Catena*, 97, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2012.05.012>
- Copernicus. (2020). *Sentinel data 2020*. Retrieved from Open Access Hub 21/08/2020. Processed by ESA. <https://scihub.copernicus.eu/>
- Delgadillo-Santander, A., & Páez, G. (2008). Aspectos hidrológicos, subcuencas susceptibles a crecidas, escenarios de riesgo por crecidas. In *Caracterización de la cuenca del valle de Mocoties*. Mérida (pp. 1–9). Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo - PNUMA.
- EPM. (2021). *Caudales diarios periodo 2000 - 2021, estación hidrológica BP-2 Río Piedras*.
- ESRI. (2011). *Arc Hydro Tools V 2.0 - Tutorial* (p. 189).
- Florinsky, I. (2016). *Digital terrain analysis in soil science and geology*. Academic press.
- Gómez, J., Montes, N. E., Nivia, A., & Diederix, H. (2015). *Atlas Geológico de Colombia 2015. Escala 1:500.000*.
- González, H. (1980). *Geología de las planchas 167 (Sonsón) y 187 (Salamina). Escala 1:100.000*. Instituto Colombiano de Geología y Minería INGEOMINAS (Hoy SGC)
- Hjerdt, K., McDonnell, J., Seibert, J., & Rodhe, A. (2004). A new topographic index to quantify sownslap controls on local drainage. *Water Resources Research*, 40(5). <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2004WR003130>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183–191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>
- Horton, R. E. (1945). Erosional development of stream and their drainage basin: Hydrogeological approach to quantitative morphology. *Bulletin of Geological Society of America*, 56, 275–370.
- Hoyos, N., Correa-Metrio, A., Jepsen, S. M., Wemple, B., Valencia, S., Marsik, M., Doria, R., Escobar, J., Restrepo, J. C.,

- & Velez, M. I. (2019). Modeling streamflow response to persistent drought in a coastal tropical mountainous watershed, Sierra Nevada de Santa Marta, Colombia. *Water (Switzerland)*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/w11010094>
- IDEAM. (2021). *Consulta y descarga de datos hidrometeorológicos*. <http://dhime.ideam.gov.co/atencionciudadano/>
- IGAC. (2007). *Estudio general de suelos y zonificación de tierras: Departamento de Antioquia*.
- IGAC. (2019). *Colombia en mapas*. Geodatabase Cartografía Base Escala 1:100.000. <https://www.colombiaenmapas.gov.co/?e=-82.43784778320864,-0.17644239911865092,-71.23179309571162,9.90326984502256,4686&b=igac&u=0&t=23&servicio=205>
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Petrovic, M., Giulivo, M., Aznar-Aleman, Ò., Eljarrat, E., Valle-Sistac, J., Molins-Delgado, D., Diaz-Cruz, M. S., Monllor-Alcaraz, L. S., Guillem-Argiles, N., Martínez, E., Miren, L. de A., Llorca, M., Farré, M., Peña, J. M., Mandaric, L., Pérez, S., Majone, B., ... Barceló, D. (2021). Priority and emerging organic microcontaminants in three Mediterranean river basins: Occurrence, spatial distribution, and identification of river basin specific pollutants. *Science of the Total Environment*, 754. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142344>
- Mainali, J., & Chang, H. (2020). Putting space into modeling landscape and water quality relationships in the Han River basin, South Korea. *Computers, Environment and Urban Systems*, 81.
- Mcgarigal, K. (2015). *Fragstats help*. University of Massachusetts.
- Melo, O., López, L., & Melo, S. (2020). *Diseño de experimentos: Métodos y aplicaciones*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ciencias, sede Bogotá.
- Miller, V. (1953). *A quantitative geomorphic study of drainage basin characteristics in the Clinch Mountain Area, Virginia and Tennessee*.
- Moore, I. D., Grayson, R. B., & Ladson, A. R. (1991). Digital terrain modelling: a review of hydrological, geomorphological and biological applications. *Hydrological Processes*, 5(1), 3–30.
- Moriasi, D. N., Gitau, M. W., Pai, N., & Daggupati, P. (2015). Hydrologic and water quality models: Performance measures and evaluation criteria. *Transactions of the ASABE*, 58(6), 1763–1785. <https://doi.org/10.13031/trans.58.10715>
- Moriasi, Daniel N., Pai, N., Steiner, J. L., Gowda, P. H., Winchell, M., Rathjens, H., Starks, P. J., & Verser, J. A. (2019). SWAT-LUT: A Desktop Graphical User Interface for Updating Land Use in SWAT. *Journal of the American Water Resources Association*, 55(5), 1102–1115. <https://doi.org/10.1111/1752-1688.12789>
- Neitsch, S. ., Arnold, J. ., Kiniry, J. ., & Williams, J. . (2011). Soil & Water Assessment Tool Theoretical Documentation Version 2009. *Texas Water Resources Institute*, 1–647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.063>
- Guía de prácticas hidrológicas, Vol I: Hidrología - De la medición a la información hidrológica, (2008). https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=21816#YbgTxL3MJPY
- Post, D. F., Fimbres, A., Matthias, A. D., Sano, E. E., Accioly, L., Batchily, A. K., & Ferreira, L. G. (2000). Predicting Soil Albedo from Soil Color and Spectral Reflectance Data. *Soil Science Society of America Journal*, 64(3), 1027–1034. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6431027x>
- PubChem. (2022). *Hazardous substance data bank (HSBD)*. Hazardous Substance Data Bank (HSBD): Dieldrin. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/969491#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary>
- QGIS.org. (2022). *QGIS V 3.10.9 Geographic Information System*. <http://www.qgis.org>
- Rusina, T. P., Smedes, F., Koblizkova, M., & Klanova, J. (2010). Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environmental Science and Technology*, 44(1), 362–367. <https://doi.org/10.1021/es900938r>
- Sanchez, J. (2021). *El uso del modelo hidrológico SWAT mejora la representación espacial de la función de regulación hidrológica en el protocolo ECOSER*. Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería, Escuela Ambiental.
- Saxton, K. E., & Rawls, W. J. (2006). *Soil Water Characteristic Estimates by Texture and Organic Matter for Hydrologic Solutions*. 1578, 1569–1578. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0117>
- Searle, S., Casella, G., & McCulloch, C. (2006). *Variance Components*. Wiley series in probability and statistics.
- Smedes, F., & Booi, K. (2012). Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. In *ICES TECHNIQUES IN MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCES*.
- Smedes, F., Helml, P., & Nicholls, E. (2018). *Global Aquatic Passive sampling (AQUA-GAPS) Passive Sampling Protocol : Application to open sampling cage*.
- Statpoint Technologies INC. (2021). *Statgraphics Centurion X.I.X. Version 19.2.01*.
- Sukristiyanti, S., Maria, R., & Lestiana, H. (2018). Watershed-based Morphometric Analysis: a Review. *IOP Conf Series: Earth and Environmental Science*, 118. <https://doi.org/doi:10.1088/1755-1315/118/1/0120>
- Tu, J. (2013). Spatial variations in the relationships between land use and water quality across an urbanization gradient in the watersheds of northern Georgia, USA. *Environmental Management*, 51(1), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00267-011-9738-9>
- Uribe, N., Corzo, G., Quintero, M., Van Griensven, A., & Solomantine, D. (2018). Impact of conservation tillage on nitrogen and phosphorus runoff losses in a potato crop system in Fuquene watershed, Colombia. *Agricultural Water Management*, 209, 62–72.
- USEPA. (2011). *Estimation Program Interface EPI, Suite, Version*. US Environment Protection Agency.
- Veiga, H., Herrera, N., Skansi, M. de los M., & Podestá, G. (2014). *Descripción de controles de calidad de datos climáticos diarios implementados por el Centro Regional del Clima para el Sur de América del Sur*.
- Vrana, B., Smedes, F., & Hilscherová, K. (2020). Passive Sampling of Waterborne Contaminants. In T. Seiler & M. Brinkmann (Eds.), *In Situ Bioavailability and Toxicity of Organic Chemicals in Aquatic Systems*. Methods in Pharmacology and Toxicology. https://doi.org/10.1007/7653_2020_43
- Wang, R., Yuan, Y., Yen, H., Grieneisen, M., Arnold, J., Wang, D., Wang, C., & Zhang, M. (2019). A review of pesticide fate and transport simulation at watershed level using SWAT: Current status and research concerns. *Science of the*

- Total Environment*, 669, 512–526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.141>
- Weltz, M. A., Renard, K. G., & Simanton, J. R. (1987). Revised Universal Soil Loss Equation for Western Rangelands. *U.S.A./Mexico Symposium of Strategies for Classification and Management of Native Vegetation for Food Production in Arid Zones*.
- Yee, S., Zaharin, A., Yusoff, F., & Mangala, S. (2019). Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. *Science of the Total Environment*, 671, 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.243>
- Zhang, X., Alexander, L., Hegerl, G. C., Jones, P., Tank, A. K., Peterson, T. C., Trewin, B., & Zwiers, F. W. (2011). Indices for monitoring changes in extremes based on daily temperature and precipitation data. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 2(6), 851–870. <https://doi.org/10.1002/wcc.147>

3. Caracterización del área de estudio

La cuenca del río Piedras (14993 Ha), localizada entre los municipios de La Ceja, La Unión y El Carmen de Viboral (Antioquia), es un sistema hídrico estratégico para los municipios del sur del Valle de Aburrá. Sus aguas son bombeadas hasta el embalse La Fe (El Retiro, Antioquia), específicamente cuando disminuye el nivel del embalse en los periodos secos del año. El embalse La Fe es un reservorio de agua para consumo humano que beneficia a aproximadamente 3 millones de personas. Las actividades agrícolas, domésticas e industriales que se realizan en la cuenca, tienen el potencial de aportar POPs al cuerpo hídrico, e incrementar los niveles de riesgo en la salud de los usuarios y de los ecosistemas acuáticos expuestos a estos contaminantes. La cuenca del río Piedras es una cuenca oval oblonga, geomorfológicamente determinada por la unidad geoestratigráfica "cúpula de La Unión" (K2-Pi), localizada en la parte alta de la cuenca, de arcillas caoliníticas resistentes a la erosión. Esta condición geológica divide al sistema en dos regiones: una parte alta de pendientes suaves y dominio de procesos de infiltración, y una parte baja de pendientes inclinadas, con mayor tendencia a la generación de escorrentía. Adicionalmente, las principales coberturas y usos del suelo presentes en el área de estudio son los pastizales (58,4%), bosques (25,4%), áreas agrícolas (8,2%) y el área urbana del municipio de La Unión (74 Ha). El clima en la cuenca del río Piedras presenta un régimen bimodal, caracterizado por dos temporadas lluviosas entre los meses de marzo a mayo y septiembre a noviembre, y dos temporadas secas entre los meses de diciembre a febrero y junio a agosto. El caudal medio del río Piedras es de $6,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Se identificaron dos fuentes potenciales de POPs al río Piedras: El punto de vertimiento de aguas residuales tratadas de la PTAR principal del municipio de La Unión, el cual se realiza directamente sobre el río Piedras ($\text{DQO}=236,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), y el vertimiento de lixiviados del relleno sanitario del municipio ($\text{DQO}=632 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), sobre el cual se han detectado hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) a niveles inferiores al límite de detección. La mediana de la relación DBO_5/DQO en el río (0,23), sugiere la prevalencia de compuestos orgánicos no biodegradables en la materia orgánica presente en el cuerpo hídrico.

Abreviaturas:

<i>A</i> = Área de la cuenca	<i>LOF</i> = Longitud de flujo terrestre
<i>ACP</i> = Acetaminofén	<i>LS</i> = Factor LS
<i>AMX</i> = Amoxicilina	<i>OCPs</i> = Organochlorine Pesticides
<i>C_c</i> = Coeficiente de compacidad	<i>OD</i> = Oxígeno disuelto
<i>CIC</i> = Capacidad de Intercambio Catiónico	<i>PAHs</i> = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
<i>COD</i> = Carbono Orgánico Disuelto	<i>PCBs</i> = Polychlorinated Biphenyls
<i>Cond</i> = Conductividad	<i>POPs</i> = Persistent Organic Pollutants
<i>COT</i> = Carbono Orgánico Total	<i>PTAR</i> = Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
<i>CTL</i> = Clorotalonil	<i>R_c</i> = Razón de Circularidad
<i>DBO5</i> = Demanda Biológica de Oxígeno	<i>RIQ</i> = Rango Intercuartil
<i>D_a</i> = Densidad de drenajes	<i>R_n</i> = Número de robustez
<i>DOC</i> = Dissolved Organic Carbon	<i>SDT</i> = Sólidos Disueltos Totales
<i>DQO</i> = Demanda Química de Oxígeno	<i>SST</i> = Sólidos Suspendedos Totales
<i>ED</i> = Edge Density	<i>ST</i> = Sólidos Totales
<i>FAFA</i> = Filtro Anaerobio de Flujo Ascendente	<i>T</i> = Temperatura
<i>LNG</i> = Levonorgestrel	<i>TI</i> = Índice Topográfico
<i>LOD</i> = Límite de detección	<i>VCA</i> = Variables de Calidad de Agua

3.1. Generalidades del área de estudio:

La cuenca hidrográfica del río Piedras se encuentra localizada entre los municipios de La Ceja, La Unión y el Carmen de Viboral, a 39 km de distancia de la ciudad de Medellín, en la subregión oriente del departamento de Antioquia, como es posible identificar en la figura 2-1. De acuerdo con el decreto 1640 de 2012 (Minambiente, 2012), es clasificada como una microcuenca, al contar con una superficie de 14993 Ha (área menor a 50000 Ha). Posteriormente, el río Piedras confluye con el río Buey, el cual es un tributario de la cuenca del Río Arma, que desemboca posteriormente sobre el Río Cauca. La altura máxima de la microcuenca es de 2829 m.s.n.m., mientras que la altura mínima es de 2022 m.s.n.m., presentando una diferencia altitudinal de 807 m. Es una microcuenca de orden 3 (Literal b, Figura 3-1), con un perímetro de 76,62 km, cuyo cauce principal se extiende a lo largo de 38,93 km. La microcuenca presenta una longitud máxima desde la desembocadura hasta su punto más alejado de 16,9 km, y un tiempo de concentración estimado de 9,26 horas.

La microcuenca del río Piedras es estratégica para la subregión oriente antioqueña y el área metropolitana del Valle de Aburrá, debido a que parte de sus aguas son bombeadas con frecuencia hacia el sistema de abastecimiento del embalse La Fe, un reservorio de agua destinada para el consumo humano ubicado a 19 km al norte de la microcuenca, en el municipio de El Retiro (figura 2-1). El embalse La Fe cuenta con una capacidad total de 12,1 millones de metros cúbicos, y aporta aproximadamente el 58% del agua potable para los municipios del Valle de Aburrá.

El agua almacenada en el embalse se transporta por gravedad hasta la planta de potabilización La Ayurá (Envigado, Antioquia), cuya capacidad es de $9,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Adicionalmente, el embalse alimenta una planta de generación de energía hidroeléctrica con una capacidad instalada de 19 MW a un caudal de $8,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (EPM, 2021; Román, 2011; Salazar, 2017). Este reservorio cuenta con cuatro tributarios naturales (quebradas Las Palmas, Espíritu Santo, Boquerón y San Luis). Cuando el aporte de estos afluentes resulta insuficiente, el embalse es alimentado por bombeo desde el sistema río Buey-Piedras-Pantanillo (Román-Botero et al., 2013). El sistema nombrado comprende el trasvase de agua por gravedad desde el río Buey, ubicado al sur de la cuenca de interés, a una altura de 2045 m.s.n.m., a través de un túnel hasta el sitio de bombeo del río Piedras (2041 m.s.n.m.). En este punto, las aguas del río Buey y del río Piedras ($2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de caudal concesionado por la autoridad ambiental para cada afluente) son trasvasadas por bombeo hasta el río Pantanillo, donde se suman a las aguas de este cuerpo hídrico, y posteriormente se realiza el bombeo de aproximadamente $6,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ hasta el embalse La Fe (2156 m.s.n.m.) en épocas de sequía o bajo caudal de los tributarios naturales (Salazar, 2017; Superservicios, 2018).

A continuación, se describen los elementos principales de los componentes geomorfológicos y de coberturas y usos de suelos, siguiendo la metodología descrita en el capítulo 2 (sección 2.2.1,A).

3.2. Aspectos geomorfológicos:

El componente geológico se presenta en el literal a de la Figura 3-1, en la cual es posible identificar, entre otras, dos unidades cronoestratigráficas principales, relevantes debido a que delimitan dos paisajes geomorfológicos definidos dentro de la microcuenca. La primera de ellas se conoce como Cúpula de La Unión (K2-Pi) (González, 1980), formada en el cretácico superior y conformada por granodioritas, tonalitas y cuarzodioritas. Esta formación se relaciona genéticamente con el afloramiento principal del batolito antioqueño, y se caracteriza por componerse de rocas ígneas, duras, que al meteorizarse forman depósitos de arcillas caoliniticas, materiales aprovechados en el municipio en actividades de extracción y transformación (Gómez et al., 2015; González, 1980). Lo anterior resulta fundamental dado que esta unidad produce sobre la parte alta-media de la microcuenca una geomorfología de meseta ondulada, que afecta de manera directa la dinámica hidrológica de esta área. Hacia la parte baja de la microcuenca aparece la unidad denominada Grupo Cajamarca (T-Mbg3) (González, 1980), formada en el triásico y compuesta por esquistos grafiticos, filitas, cuarcitas, mármoles y serpentinitas, rocas metamórficas más propensas a la erosión fluvial, estrechamente relacionada con los procesos hidrológicos que tienen lugar aguas arriba (Gómez et al., 2015), motivo por el cual en esta parte de la cuenca se forma un paisaje de laderas con mayor dominio de pendientes fuertes, hasta la formación de cañones en los cuales se distinguen afloramientos rocosos.

3.2.1. Análisis hipsométrico:

El análisis hipsométrico es un método que permite describir la relación entre la variación altitudinal y el área de una cuenca hidrográfica, y su implicación para la dinámica de generación de escorrentía y erosión (Florinsky, 2016). En este caso, se realiza el cálculo de la función hipsométrica para la microcuenca del río Piedras (literal d, Figura 3-1) en la cual es posible observar el contraste existente entre la parte alta-media y la parte baja de la microcuenca. Se espera que los drenajes y el transporte de sedimentos y materiales en la parte alta-media de la cuenca presenten una intensidad baja, con una prevalencia de procesos de infiltración y depósito de un porcentaje importante de materiales y sedimentos arrastrados aguas arriba. En contraste, en la parte baja de la microcuenca, se espera un incremento en la intensidad de los procesos de transporte de agua, sedimentos y materiales, y una disminución de procesos deposicionales significativos, debido a que en esta zona se presenta una amplia diferencia altitudinal en un área pequeña (30% del área total), la cual debe drenar cerca del 70% del total de la microcuenca. Adicionalmente, la tendencia de la función hipsométrica se asocia a la fase de equilibrio o fase madura de desarrollo de una cuenca, lo cual indica que la microcuenca del río Piedras aún cuenta con una cantidad importante de material para erosionar.

3.2.2. Análisis morfométrico:

Se realizó el cálculo de variables morfométricas (ver Tabla 3-1), con el objetivo de identificar el efecto que la forma de la microcuenca pueda tener sobre la dinámica hidrológica y el transporte de contaminantes. Los resultados son coherentes con el análisis hipsométrico, indicando que es un sistema en estado maduro de desarrollo y con un potencial erosivo significativo, cuya respuesta hidrológica es moderada a lenta, asociado a cuencas achatadas y ovaladas, en las cuales los caudales pico para eventos de precipitación tienen lugar en la parte media de la cuenca. De igual manera, se observa que la densidad y la frecuencia de drenajes es baja, y que el patrón de la red de drenaje de las corrientes de primer orden se asocia a los procesos de depositación de materiales hacia la parte media de la cuenca, donde la escorrentía debe realizar un recorrido extenso para alcanzar los canales de drenaje (determinado por un valor alto de longitud de flujo terrestre (LOF)), mientras que las corrientes de orden superior, presentes principalmente en la parte baja de la cuenca, dependen de las estructuras geomorfológicas existentes en esa zona, como cañones, escarpes y laderas de alta pendiente.

				oblonga a rectangular oblonga, > 1,75 Rectangular.
Coefficiente de rugosidad (Rn)	0,77	0,43	0,79	Valores altos se relacionan con pendientes pronunciadas y continuas, y potencial de descarga de flujo alta. Valores bajos se asocian a pendientes bajas en un paisaje suavizado.

Analizando diferencias entre los dos paisajes geomorfológicos definidos en la cuenca a partir de parámetros morfométricos (Tabla 3-1), se identifica que la parte alta-media presenta una Dd baja y LOF alta, lo cual representa una dominancia de procesos de infiltración, una forma oval oblonga con respuesta hidrológica moderada a lenta y un valor de Rn bajo, característico de zonas de baja pendiente como las presentadas en el paisaje de meseta ondulada existente en esta región. En contraste, la parte baja de la cuenca presenta una Dd moderada y LOF alta, lo que representa un mayor porcentaje de la escorrentía alcanzando los drenajes, una forma rectangular más propensa a crecidas por su respuesta hidrológica rápida y un Rn alto, propio de zonas de pendientes altas.

3.2.3. Análisis de pendientes:

El cálculo de pendientes complementa el análisis de las dos regiones geomorfológicas identificadas en la microcuenca (literal c, Figura 3-1). Hacia la parte alta-media se encuentran pendientes suavizadas e intermedias, mientras que las pendientes altas se presentan desde la zona central y se extienden hacia la zona sur occidental de la cuenca. En la Tabla 3-2 se presenta la distribución de las pendientes con respecto al área de la cuenca, en el cual se observa una prevalencia de las pendientes entre 25 – 45% que caracterizan un 31,32% del área total de la cuenca, seguido por las pendientes entre 5 -15% y 15 – 25% con un 26,85% y un 24,52% del área, respectivamente.

Tabla 3-2. Área y porcentaje de área de cada uno de los rangos de pendientes contemplados para la cuenca del río piedras.

Rango de pendiente (%)	Área (km ²)	Porcentaje de área
0 - 5	9,75	6,51
5 - 15	40,20	26,85
15 - 25	36,72	24,52
25 - 45	46,90	31,32
<45	16,16	10,79
Total	149,72	100

Lo anterior tiene implicaciones importantes para el régimen hidrológico y el transporte de contaminantes dentro de la cuenca. Si bien los paisajes geomorfológicos son distintos, no son independientes, y lo que suceda en la parte alta-media de la cuenca tendrá repercusiones sobre la parte baja. Por ejemplo, la escorrentía generada por un evento de precipitación en la parte alta-media será de moderada intensidad, y probablemente habrá una prevalencia de encharcamientos y procesos de infiltración al tener una respuesta hidrológica moderada a lenta. Este proceso se espera que suceda en cerca del 70% de la cuenca. Sin embargo, después de un periodo de recarga, el agua acumulada en esta zona tendrá que ser evacuada hacia la parte baja, donde las condiciones de alta pendiente darán lugar a crecientes súbitas potencialmente peligrosas para los asentamientos aguas abajo. Con respecto al transporte de contaminantes, se espera que las condiciones de la parte alta-media favorezcan procesos de acumulación en el suelo o sedimentación sobre el lecho de los drenajes, lo cual daría como resultado una liberación lenta. Este panorama cambiaría una vez alcanzan la parte baja, donde se unirían a los contaminantes provenientes de las laderas inclinadas y serían evacuados a altas velocidades (sin sufrir procesos deposicionales importantes), con lo cual, es posible, que los contaminantes sean transportados fuera de la cuenca hacia los cuerpos de agua alimentados por esta fuente hídrica.

3.3. Suelos, coberturas y usos de suelo:

La distribución de los tipos de suelo dentro del sistema corresponde con la conformación morfológica del mismo, siendo de interés la parte alta de la microcuenca, donde dominan suelos susceptibles a procesos de infiltración debido a sus buenas condiciones de drenaje, y presentan aptitud favorable para actividades agropecuarias (literal a, Figura 3-2) (IGAC, 2007). Los suelos presentes en la cuenca del río piedras tienen un origen litológico diverso, prevaleciendo en un mayor porcentaje el material parental proveniente de rocas metamórficas y rocas ígneas (ver tabla 3-3). Sin embargo, están relacionados estrechamente con el depósito de cenizas volcánicas, característicos de la región andina del departamento de Antioquia (IGAC, 2007). En su mayoría, son suelos profundos a moderadamente profundos, con drenaje natural bueno y texturas medias, lo que se asocia a suelos con un porcentaje significativo de arenas, una respuesta hidrológica favorable y disponibilidad de agua óptima (IGAC, 2007).

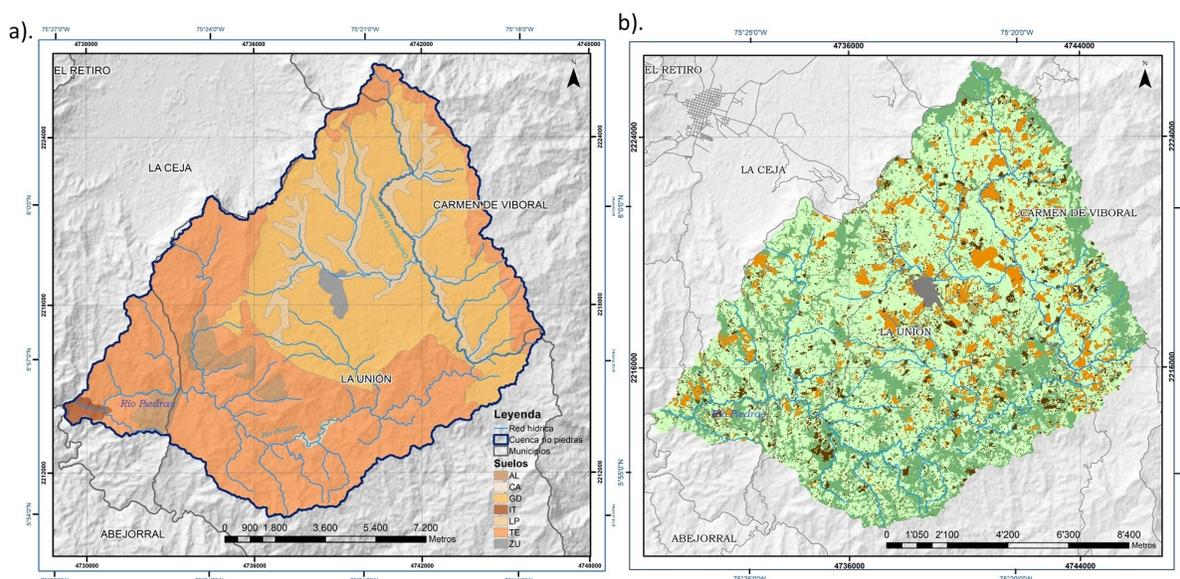


Figura 3-2. Cartografía temática para la microcuenca del río Piedras elaborada mediante el software QGIS 3.10.9 a escala 1:85.000: a). Mapa de asociaciones de suelos (IGAC, 2007). b). Mapa de coberturas y usos del suelo, adaptado de Copernicus (2020). Elaboración propia.

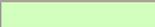
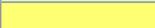
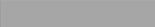
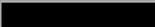
Tabla 3-3. Descripción de los tipos de suelos presentes en la cuenca del río piedras (IGAC, 2007).

Tipo de suelo	Símbolo	Área		Litología	Descripción
		Km2	%		
Asociación Aldana	AL	4,98	3,33	Cenizas volcánicas depositadas sobre coluviones y aluviones heterogéneos	Profundos a moderadamente profundos, drenaje natural bueno, texturas finas a medias, reacción fuertemente ácida, fertilidad moderada, erosión ligera a moderada
Asociación Guadua	GD	55,59	37,13	Rocas ígneas (cuarzodioritas) con cobertura de cenizas volcánicas	Profundos a moderadamente profundos, bien drenados, texturas medias, reacción fuerte a moderadamente ácida, fertilidad baja, erosión ligera a moderada
Asociación Ituango	IT	0,94	0,63	Rocas metamórficas (esquistos)	Profundos, bien drenados, texturas finas a medias, erosión ligera y moderada, fertilidad baja, reacción ligera a fuertemente ácida
Complejo La Pulgarina	LP	13,26	8,86	Depósitos aluviales heterogéneos y cenizas volcánicas	Moderadamente profundos, drenaje natural imperfecto a moderado, texturas medias a moderadamente gruesas, reacción muy fuerte a fuertemente ácida, fertilidad baja
Asociación Tequendamita	TE	73,88	49,35	Rocas metamórficas (esquistos, neisses) con cobertura de cenizas volcánicas	Profundos a moderadamente profundos, bien drenados, texturas medias, reacción muy fuerte a fuertemente ácida, fertilidad baja a moderada, erosión ligera a moderada
Zona Urbana	ZU	1,07	0,71	Zona Urbana	
Total		149,72	100		

Con respecto a las coberturas y usos del suelo actual en la microcuenca del río piedras (literal b, Figura 3-2), predominan las coberturas de pastizales (58,4% del área total) asociada directamente con

actividades ganaderas y de pastoreo, y en segundo lugar las coberturas de bosques (entre plantados y secundarios, cubriendo el 25,3% del área de la cuenca), los cuales se relacionan directamente con las laderas formadas en el divorcio de aguas y el límite de la cuenca alta y con zonas de protección de fuentes hídricas y de áreas de amenazas y riesgos (Tabla 3-4).

Tabla 3-4. Distribución de las coberturas y usos del suelo para la microcuenca del río piedras.

Uso actual Cobertura	Símbolo	Área	
		Ha	%
Bosques		3802,59	25,397
Cultivos		1235,97	8,255
Pastos		8747,1	58,420
Extracción		100,26	0,670
Suelo desnudo		1011,24	6,754
Urbano		74,34	0,497
Relleno sanitario		1,26	0,008
Total		14972,76	100

Las áreas de cultivos y suelo desnudo relacionado principalmente con el arado de la tierra y la rotación de cultivos, representa aproximadamente el 15% del área total de la cuenca, y estaría directamente relacionado con las descargas no puntuales de POPs (específicamente plaguicidas y PAHs generados en procesos de combustión). El producto que se cultiva en mayor medida sobre el área de la cuenca es la papa, a la cual se dedica el 56,9% de las áreas dedicadas a la agricultura, seguida por el aguacate (17,47%), Hortensias tipo exportación (10,9%), fresas (9,4%) y maíz (0,83%), mientras que un 4,3% de estas áreas es dedicada al cultivo bajo invernadero.

La disposición de estas coberturas a lo largo de la cuenca se puede apreciar en las panorámicas aéreas capturadas para los puntos de muestreo. Por ejemplo, un paisaje recurrente en la parte alta y media del sistema se puede identificar en la Figura 3-3, en el cual se observa la influencia de actividades antrópicas, específicamente cultivos de papa que se extienden a ambas orillas del cauce principal, y cultivos aledaños de fresa y de hortensias que, al encontrarse tan cerca del río, pueden aportar contaminantes a través de procesos de escorrentía y pérdidas por irrigación.



Figura 3-3. Panorámica aérea para una matriz de pastos manejados, cultivos de papa, fresa y hortensias y tejido urbano, capturada en las coordenadas 5°58'45,55"N y -75°21'45,6"E, a una altura de 60 m, el día 01 de septiembre de 2020 por Mauricio Escobar (CORNARE). Obtención propia.

De igual manera, se observan áreas dedicadas a la ganadería, y la presencia de pastos en diferentes estados de crecimiento, evidenciando el manejo de rotación de las zonas a las que tiene acceso el ganado para alimentarse. En la parte posterior de la aerofotografía se puede encontrar un depósito a cielo abierto de escombros y materiales, y hacia la parte posterior es posible identificar las construcciones que hacen parte del casco urbano del municipio de La Unión, y el transcurrir del río Piedras a un costado de esta área.

A lo anterior se suma otro de los paisajes característicos del área superior de la cuenca, conformado por pastos limpios con propósitos pecuarios que se extienden por varias hectáreas. La aerofotografía presentada en la Figura 3-4 permite observar las ondulaciones del paisaje geomorfológico propio de esta zona, dominado por pequeñas colinas y depresiones, y la sinuosidad del río en este tramo. Adicionalmente, se puede apreciar el tipo común de cultivo confinado en invernadero que se presenta en la zona y, al fondo, la cobertura boscosa que delimita las laderas presentes en el divorcio de aguas de la cuenca del río Piedras.



Figura 3-4. Panorámica aérea de una matriz de pastos y pastos manejados, capturada en las coordenadas 5°58'26,76"N y -75°19'39"E, a una altura de 60 m, el día 01 de septiembre de 2020 por Mauricio Escobar (CORNARE).

Por otro lado, el paisaje dominante sobre la parte baja de la cuenca, en el cual, a pesar de presentar unas pendientes fuertes, es frecuente encontrar cultivos manejados con técnicas convencionales, por ejemplo, cultivos de papa (cultivos abiertos) y cultivos de fresa (cultivos protegidos con plástico para evitar el contacto de las fresas con la tierra) (ver figura 3-5).

Morfológicamente, la microcuenca realiza una transición de ondulaciones a laderas escarpadas sobre las cuales se realizan estas actividades agrícolas que representan un gran aporte de sedimentos y sustancias contaminantes para el río, dadas las pendientes que pueden superar el 45% en algunos casos. También se identifican pastizales, indicando que la actividad ganadera continúa siendo importante para la economía de estas áreas. Finalmente, es posible apreciar la magnitud que toma el cauce y los afloramientos de roca que ha venido desnudando la fuerza cortante del río y que determinan la forma del cauce sobre este tramo, donde es frecuente encontrar pequeños cañones.

Una de las coberturas del suelo a destacar es aquella relacionada a la extracción tecnificada de arenas, arcillas y de caolinita, que representan el 0,6% del área total de la cuenca. Asociada a estas coberturas se resalta la presencia de una planta de producción de la empresa Sumicol a las afueras del casco

urbano del municipio de La Unión, dedicada a la transformación de este mineral para la producción de materiales cerámicos.



Figura 3-5. Panorámica aérea de una matriz de pastos y cultivos de papa y fresa y en zonas de laderas capturada en las coordenadas 5°55'56,19"N y -75°20'50"E a una altura de 70 m capturada el día 01 de septiembre de 2020 por Mauricio Escobar (CORNARE).

3.4. Caracterización climática del área de estudio:

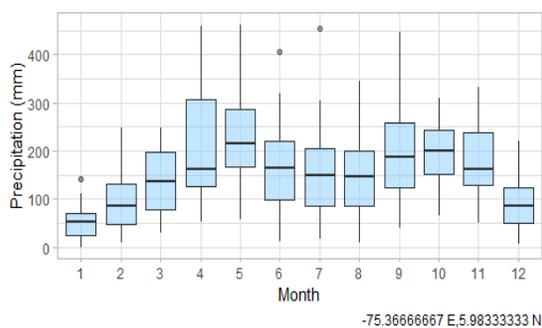


Figura 3-6 Ciclo de la precipitación mensual multianual (2000 - 2019) para la estación pluviométrica Union La, que se encuentra más próxima a la microcuenca del río Piedras.

La caracterización climática fue desarrollada siguiendo la metodología descrita en la sección 2.2.1 (b). Con relación al régimen de precipitación en el área de interés, se observa el comportamiento bimodal en el régimen de las lluvias, típico de la región (IDEAM, 2019), presentando dos periodos lluviosos con picos en los meses de mayo y octubre, en un rango intercuartil de 130 a 310 mm para los meses más lluviosos y alcanzando valores mayores a 400 mm, y dos periodos secos, uno que encuentra su valor mínimo en enero (20 mm dentro del rango intercuartil) y otro entre los meses de junio y agosto, oscilando entre 90 y 210 mm. La precipitación anual es de 1216 mm aproximadamente (Figura 3-6).

La temperatura promedio anual es de 14,5°C. Con relación al ciclo de temperaturas, obtenido de la serie de datos de la estación climatológica Mesopotamia, es posible identificar que las temperaturas máximas promedio mensuales multianuales oscilan entre los 20°C y los 21°C, mientras que las temperaturas mínimas mensuales multianuales lo hacen entre los 9°C y los 11°C. Al igual que sucede con las variables de precipitación, el análisis mensual multianual permite identificar el carácter bimodal del comportamiento de las temperaturas. Finalmente, el comportamiento de la humedad relativa en el periodo de análisis, identificado mediante la estación climatológica Mesopotamia, oscila

entre el 83% y el 87%, sin presentar una tendencia distinta a la evidenciada en las anteriores variables referenciadas. El comportamiento de esta variable a lo largo de los años de interés no obedece a una estacionalidad que pueda ser identificada gráficamente, y se aprecian periodos de 2 a 4 años en los cuales se da un incremento en la humedad, alcanzando magnitudes superiores al 90% con una tendencia constante, que posteriormente no fueron alcanzadas hasta siete años después.

3.5. Régimen de caudales:

El tratamiento de la información de caudales se describe en el capítulo 2 (sección 2.2.1 (b)). El ciclo de caudales medios mensuales multianuales muestra un comportamiento bimodal, coincidente con el comportamiento de la precipitación mensual multianual presentado en el numeral anterior (Figura 3-7, a). Se observan dos periodos de bajo caudal, el primero iniciando en diciembre y extendiéndose hasta los meses de enero y febrero, presentando caudales en un rango intercuartil (RIQ) desde 3 hasta 6 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, y un segundo periodo entre los meses de agosto y septiembre con caudales entre 4 y 9 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para RIQ. Adicionalmente, se presentan dos periodos con valores altos de caudal, entre los meses de abril y junio y los meses de septiembre y noviembre, reportando caudales entre 5 y 12 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y 5 a 10 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en los RIQ para cada periodo, respectivamente.

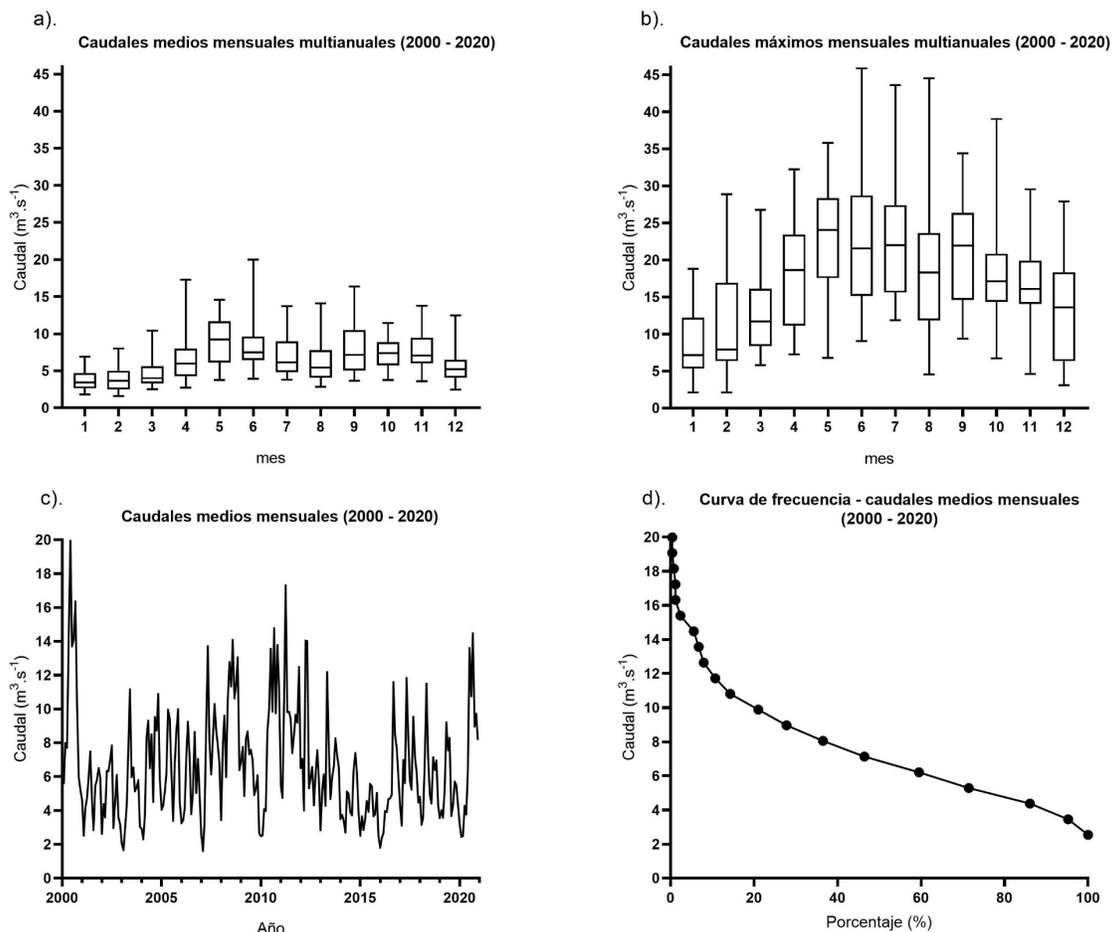


Figura 3-7. a). Ciclo de caudales medios mensuales multianuales, b). Ciclo de caudales máximos mensuales multianuales, c). Caudales medios mensuales y d). curva de frecuencia de caudales medios mensuales para el periodo del año 2000 al año 2020 obtenidos de la estación hidrológica BP-2 Rio Piedras. Elaboración propia basada en datos climáticos de IDEAM

El ciclo de caudales máximos mensuales multianuales puede ser observado en la Figura 3-7, b. Es posible identificar que estos caudales obedecen al comportamiento bimodal característico de los caudales medios mensuales y del régimen de precipitación, indicando que la respuesta hidrológica de

la microcuenca se asocia directamente con las lluvias y la generación de escorrentía. Los caudales máximos reportados alcanzan valores que logran duplicar los caudales medios medidos en la estación hidrológica de interés, lo cual evidencia una tendencia en la parte baja del río Piedras a presentar crecidas, cuya magnitud se intensifica especialmente en los meses de mayo y junio, generando un factor de riesgo para la comunidad asentada en la parte baja de la microcuenca y aguas abajo del punto de cierre de esta. Por otro lado, el análisis gráfico de la serie de datos de caudal permite observar la variabilidad de los picos entre los periodos de altos y bajos caudales a lo largo de la serie de tiempo e identificar lapsos de aproximadamente 10 años para los picos máximos, destacándose principalmente entre los años 2010 y 2011 (IDEAM, 2011), los cuales coinciden con la ocurrencia del fenómeno de La Niña, y de aproximadamente 5 años para los picos mínimos (ver Figura 3-7, c).

Finalmente, mediante la curva de frecuencia de caudales medios mensuales para la estación hidrológica BP Río Piedras se evalúa el porcentaje de ocurrencia de valores de caudal específicos. En este caso, el 40% de los caudales observados se encontraron entre 1.62 y $5.29 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, el 22% entre 5.29 y $7.13 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 22% entre 7.13 y $9.89 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, el 10% entre 9.89 y $13.56 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, y solo el 6 % de los casos superaron valores de $13.56 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. El 50% de los caudales presentados superaron el valor de $6.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, aproximadamente (Figura 3-7, d).

3.6. Posibles fuentes de POPs identificadas en el área de estudio:

3.6.1. Descarga puntual desde PTAR del municipio de La Unión:

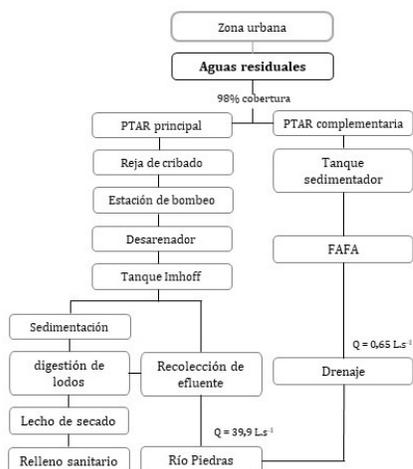


Figura 3-8. Sistema de tratamiento de aguas residuales provenientes del casco urbano del municipio de La Unión. Adaptado desde (La Union E.S.P., 2019)

El vertimiento de POPs en la microcuenca del río Piedras representa un riesgo para la salud de cerca de tres millones de usuarios de este recurso hídrico (Narvaez, 2016). Las fuentes puntuales y no puntuales de este tipo de contaminantes en el área de estudio están asociadas con los asentamientos humanos urbanos, actividades agrícolas y actividades de extracción de materiales. El casco urbano del municipio de La Unión comprende un área total de 58 Ha y se localiza en la parte central de la microcuenca (como fue presentado en el numeral 3.1). Se estima que cerca de 12724 personas habitan en esta cabecera municipal (DANE, 2019). La cobertura del sistema de alcantarillado alcanza el 98%, con un total de 4489 suscriptores (adscritos a la empresa municipal de servicios públicos), y las aguas residuales generadas en la zona urbana son tratadas en dos plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), proceso descrito en la figura 3-8 (La Union E.S.P., 2019).

La PTAR principal se encuentra ubicada a las afueras del casco urbano, en las coordenadas $5^{\circ}58'35,24''$ N y $-75^{\circ}21'15,4$ E, donde el agua residual ingresa al sistema por bombeo y es tratada a través de una reja de cribado, un desarenador y un tanque Imhoff de dos compartimientos, uno dedicado a la sedimentación y digestión de lodos y otro a la recolección del efluente clarificado, que es vertido sobre el río Piedras (figura 3-9) a un caudal de $39,9 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. Los lodos resultantes son secados dentro de la PTAR y dispuestos posteriormente en el relleno sanitario de La Unión, mientras que las aguas tratadas son vertidas al río (CORNARE, 2017; La Union E.S.P., 2019). Cabe destacar que esta PTAR hace el tratamiento de aguas residuales y aguas pluviales combinadas. Por otro lado, la PTAR complementaria, localizada en las coordenadas $5^{\circ}58'04,02''$ N y $-75^{\circ}21'14,39''$ E, realiza el tratamiento de aguas residuales provenientes de 116 viviendas que no están cubiertas por la red de alcantarillado municipal, mediante un filtro anaerobio de flujo ascendente (FAFA), para



Figura 3-9. Punto de descarga de efluente de la PTAR principal sobre el cauce del río Piedras. Fotografía tomada por Jhon Fredy Narváez.

posteriormente realizar el vertido sobre un afluente del río Piedras de $0,65 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ (CORNARE, 2017; La Union E.S.P., 2019). La descarga de aguas residuales tratadas por estas PTAR sobre el río Piedras y sus afluentes representa una posible fuente de POPs, en tanto estos compuestos eluden los sistemas de tratamiento de aguas convencionales, como es descrito a detalle en el numeral 1.2.1 del presente documento.

En la Tabla 3-5 se presentan los valores de Sólidos disueltos, DBO₅, DQO, y DBO₅/DQO y otros parámetros fisicoquímicos caracterizados para las PTAR adscritas al sistema de alcantarilla en el área de estudio:

Tabla 3-5. Principales parámetros fisicoquímicos caracterizados para las PTAR principal y complementaria del municipio de La Unión, y su comparación con valores máximos permisibles para aguas residuales de los prestadores del servicio público de alcantarillado a cuerpos de agua superficiales contemplados en el artículo 8 de la resolución 0631 de 2015 (La Union E.S.P., 2019).

Parámetro	PTAR principal	PTAR complementaria	Valor máximo permisible Res 0631 de 2015
pH	6,91	7,19	6 a 9
Sólidos Suspendidos totales (mg.L ⁻¹)	86	79	90
Hidrocarburos totales (mg.L ⁻¹)	<9	11	Reporte y análisis
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	127,2	169	90
DQO(mg.L ⁻¹)	236,1	496	180
DBO ₅ /DQO	0,53	0,34	No aplica

Los parámetros de DBO₅ y DQO para las descargas de las PTAR identificadas en el área de estudio superan los valores máximos permisibles reglamentados mediante la resolución 0631 de 2015, constituyéndose como una fuente de contaminación con materia orgánica significativa para el río Piedras. La relación DBO₅/DQO para el vertimiento de la PTAR principal indica un dominio de compuestos orgánicos biodegradables, correspondiente a un nivel de contaminación bajo de acuerdo con Metcalf & Eddy et al. (2013), mientras que para la descarga de la PTAR complementaria esta relación corresponde a nivel de contaminación medio, presentando dominio de compuestos orgánicos no biodegradables que requieren tratamientos avanzados para su degradación y remoción. El trabajo realizado por Alharbi y colaboradores (2018), indica que dentro de los contaminantes orgánicos no biodegradables presentes en aguas residuales domésticas es posible identificar la presencia de POPs.

3.6.2. Análisis del vertimiento de lixiviados desde el relleno sanitario del municipio de La Unión:

Hacia el occidente de la microcuenca, se encuentra establecido el relleno sanitario donde la empresa de servicios públicos de La Unión realiza la disposición final de cerca de 2436 toneladas anuales de residuos sólidos generados en el municipio (CORNARE, 2016). Se localiza en las coordenadas $5^{\circ}57'31,8'' \text{ N}$ y $-75^{\circ}19'42'' \text{ E}$, a una distancia de 600 metros del cauce principal del Río Piedras, y a 5.3 km del casco urbano de La Unión. El relleno ocupa un área superficial de 5160 m^2 aproximadamente, y se encuentra en operación desde hace cerca de 30 años.

El relleno sanitario Buenavista, emplea sustratos de suelo excavados desde las laderas circundantes como materiales de cobertura, los cuales se encuentran en contacto con los residuos sólidos

compactados, y de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas, pueden intervenir en el proceso de lixiviación de contaminantes orgánicos desde el relleno (Narvaez et al., 2021).

Los lixiviados generados por el relleno son colectados mediante un canal abierto ubicado en la parte inferior del talud que conforma el relleno, como se puede observar en la Figura 3-10, el cual los transporta hacia un sistema de 3 tanques en los cuales se realiza un tratamiento tipo FAFA, para ser descargado a un caudal promedio de $0,3 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre un campo de infiltración y posteriormente alcanzar un drenaje natural que conduce este efluente hasta el cauce principal del río Piedras (CORNARE, 2021).



Figura 3-10. Condiciones de operación en el relleno sanitario Buena Vista, donde se disponen los residuos sólidos del municipio de La Unión. Fotografías tomadas por Ramiro Ríos.

La caracterización fisicoquímica del lixiviado generado por el relleno sanitario se presenta en la Tabla 3-6. Si bien ninguno de los parámetros reportados sobrepasa los límites máximos permisibles, la descarga de lixiviados del relleno sanitario realiza un aporte de sólidos y de materia orgánica a alta concentración. La relación DBO5/DQO corresponde a nivel medio de contaminación para compuestos que pueden ser tratados mediante procesos biológicos (Metcalf & Eddy et al., 2014).

La caracterización del lixiviado reporta la presencia de PAHs a niveles por debajo de $2000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, indicando que la descarga puntual del relleno sanitario es una fuente de este tipo de POPs. Por otro lado, los operarios del relleno manifiestan que sobre este se realiza la disposición principalmente de materiales plásticos, mobiliarios y textiles, además de la recepción de residuos electrónicos de manera ocasional (Figura 3-10). De acuerdo con Alharbi (2018), Xu (2013) y otros estudios referenciados en el numeral 1.2.1 del presente documento, este tipo de residuos ha sido identificado como una posible fuente de PCBs, retardantes de llama, dioxinas y furanos, y compuestos polifluoroalquilados, entre otros POPs asociados.

Tabla 3-6. Principales parámetros fisicoquímicos caracterizados para la descarga de lixiviados del relleno sanitario del municipio de La Unión y su comparación con límites máximos permisibles para vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas de actividades asociadas al tratamiento y disposición de residuos contemplados en el artículo 14 de la resolución 0631 de 2015 (CORNARE, 2021).

Parámetro	Valor	Valor máximo permisible Res 0631 de 2015
pH	7,2	6 a 9
Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2031,1	No aplica
DBO5 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	321	800

DQO (mg.L ⁻¹)	632	2000
DBO5/DQO	0,5	No aplica
Compuestos orgánicos halogenados absorbibles (AOX) (mg.L ⁻¹)	0,28	Reporte y análisis
PAHs (mg.L ⁻¹)	<0,002	Reporte y análisis
Hidrocarburos totales (mg.L ⁻¹)	8,99	10
Sólidos totales (mg.L ⁻¹)	1494	No aplica
Sólidos suspendidos totales (mg.L ⁻¹)	61	400

3.6.2.1. Análisis de lixiviados del relleno Sanitario Buenavista y del potencial de lixiviación de contaminantes hidrofóbicos:

Con el objetivo de evaluar las características fisicoquímicas de los sustratos de suelo empleados como material de cobertura y su capacidad para retener contaminantes con un amplio rango de polaridad, se realizó el análisis de 3 muestras de sustratos de suelo utilizados como material de cobertura de manera individual (sustrato 1, 2 y 3) y de una muestra compuesta integrando los 3 sustratos (Mix), siguiendo la metodología descrita en el numeral 2.2.1 del capítulo 2. Por lo tanto, se evaluó la lixiviación y absorción de sustancias lipofílicas como Clorotalonil (CTL) y Levonorgestrel (LNG)) e hidrofílicos como acetaminofem (ACP) y amoxicilina (AMX). Muchas sustancias de origen farmacéutico son depositadas como productos vencidos en los residuos sólidos depositados. En la Figura 3-11, se presenta el registro fotográfico de blíster y contenedores de productos farmacéuticos. Algunos contenedores demuestran la disposición de productos farmacéuticos analgésicos, antibióticos y anticonceptivos los cuales representan un riesgo ambiental debido a procesos de lixiviación.



Figura 3-11. Blisters y contenedores de productos farmacéuticos dispuestos en el relleno sanitario Buena vista del municipio de La Unión. Fotografías tomadas por Jhon Fredy Narváez.

Primero, la capacidad de absorción en materiales de cobertura, fue evaluada a partir de la medición de propiedades de los sustratos empleados en el relleno Sanitario Buenavista. En la Tabla 3-7 se presentan los resultados de las características fisicoquímicas de los sustratos de suelo utilizados como materiales de cobertura en el relleno sanitario. En general, los sustratos de suelo analizados presentan texturas francas, con alto contenido de arcillas, y porcentajes variables de limos y arenas. En el caso

de Mix, los limos representan el segundo porcentaje más importante, y se identificaron porcentajes bajos de materia orgánica en los sustratos, con excepción del sustrato 1. Las fracciones arcillosas tienen potencial para adsorber aproximadamente 80% de sustancias lipofílicas (Peng et al., 2014), mientras que el limo presente en los sustratos contiene materia orgánica en procesos avanzados de descomposición, con alta capacidad para absorber compuestos hidrofóbicos (X. T. Chen et al., 2020). Adicionalmente, la materia orgánica presente en los sustratos favorece la partición de compuestos lipofílicos hacia estas fracciones afines, incrementando el potencial de retención (Ligaray et al., 2016). Se espera que sustratos con alto contenido de arcillas y limos presenten un potencial alto de retención de compuestos lipofílicos. Por otro lado, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se asocia principalmente con la capacidad del de retener contaminantes a través de fuerzas electrostáticas iónicas (Y. Xu et al., 2021). En este caso, el sustrato 3 presenta el mayor valor de capacidad de intercambio catiónico (CIC), en contraste con Mix y sustrato 1, que presentan valores bajos.

Tabla 3-7 Características fisicoquímicas de los sustratos de suelo utilizados como materiales de cobertura en el relleno sanitario del municipio de La Unión.

Propiedad	M.C. 1	M.C. 2	M.C. 3	Mix
Textura del suelo	Franco arcilloso	Franco arenoso	Franco	Franco
% Arcillas	50	36	44	40
% Limos	18	26	44	38
% Arenas	32	38	12	22
pH	5,6	5,1	5,1	5,1
Materia Orgánica (%)	4,1	0,15	0,12	0,77
Al ³⁺ (cmol kg ⁻¹)	-	1,4	2	0,7
Ca ²⁺ (cmol kg ⁻¹)	0,2	0,1	0,1	0,1
P	1,0	2,0	8	3,0
CIC (cmol kg ⁻¹)	0,2	1,5	2,1	0,8
Infiltración de agua (%)	75,6	42,6	31	35

El potencial de adsorción de compuestos orgánicos de cada sustrato fue determinado mediante el desarrollo de isothermas de adsorción en laboratorio, utilizando compuestos de referencia lipofílicos (Clorotalonil (CTL) y Levonorgestrel (LNG)) e hidrofílicos (Acetaminofem (ACP) y Amoxicilina (AMX)), para obtener el espectro de sustancias que los materiales de cobertura pueden retener potencialmente (Ver sección 2.2.1). Los resultados indican que los porcentajes de adsorción siguieron la tendencia CTL>LNG>AMX>ACP. La adsorción de ACP y AMX alcanzó valores de 20% aproximadamente, mientras que para el LNG se alcanzó porcentajes entre 30 y 40%, y para CTL del 90%. El sustrato 1 y el Mix presentan el mayor porcentaje de adsorción (figura 3-12). Los tiempos de adsorción media, determinados a partir del análisis matemático de las isothermas de adsorción mediante modelos cinéticos (pseudo primer orden y pseudo segundo orden), son menores para los compuestos lipofílicos LNG y CTL. Por el contrario, AMX y ACP presentaron mayores tiempos de adsorción media, sugiriendo que compuestos hidrofílicos tendrán un mayor potencial de infiltración que los compuestos lipofílicos, especialmente en eventos de precipitación, dado que requieren de mayor tiempo para ser adsorbidos por los sustratos (Narvaez et al., 2021).

En resumen, los resultados de estos análisis indican que las propiedades de los materiales de cobertura utilizados en el relleno sanitario favorecen la retención de compuestos orgánicos lipofílicos presentes en la matriz de residuos. Sin embargo, no existe una retención completa de estos compuestos (como se observó en las cinéticas de adsorción (figura 3-12)), de manera que los materiales de cobertura pueden permitir la lixiviación de estos contaminantes y su transporte hacia fuentes de agua superficiales y subterráneas. En este sentido, en el análisis de una muestra de lixiviado proveniente del relleno sanitario Buenavista, realizado por Ríos y colaboradores (2021), se evidenció la presencia de LNG a una concentración de 315 µg.L⁻¹, confirmando la hipótesis anterior. En este orden de ideas, es recomendable realizar una selección de un material de cobertura con alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos e hidrofílicos, debido a que pueden actuar como una barrera que reduzca el transporte de los contaminantes desde la columna de residuos hacia el agua, disminuyendo el aporte de contaminantes desde rellenos sanitarios y el impacto sobre los ecosistemas

acuáticos. El uso de los sustratos 1 y 3 como material de cobertura sería el más apropiado en el relleno sanitario Buenavista (Narvaez et al., 2021).

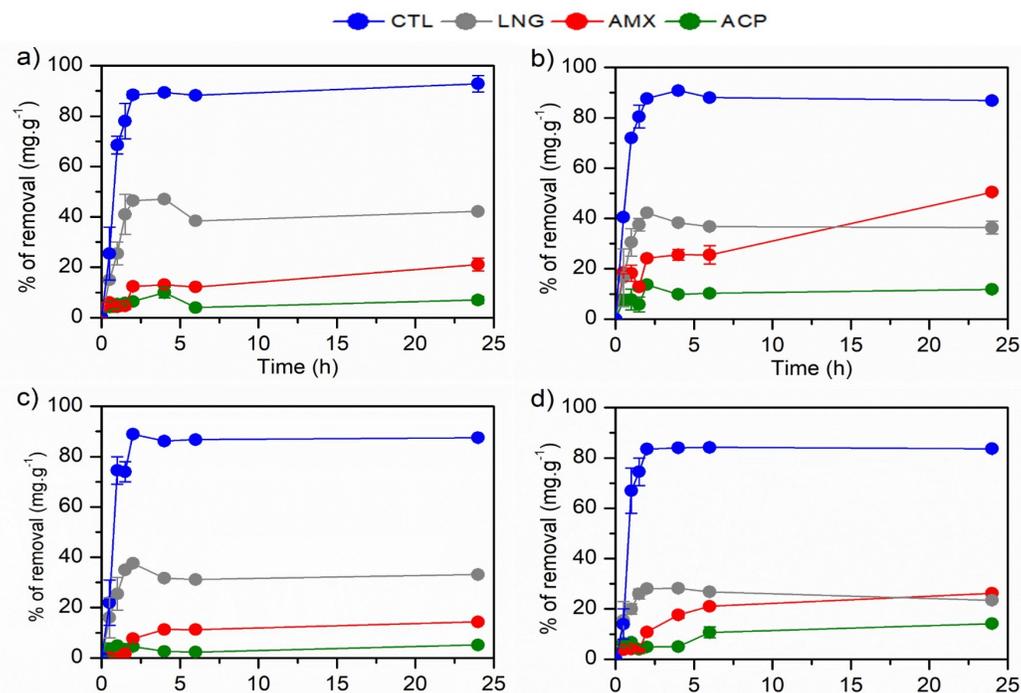


Figura 3-12. Porcentaje de adsorción de AMX, ACP, CTL y LNG en a). Mix b). Sustrato 1 c). Sustrato 2 d). Sustrato 3 durante 24 horas a 15 °C. Datos reportados en Narvaez et al., 2021.

3.6.3. Análisis de las actividades agrícolas realizadas en la microcuenca del río Piedras:



Figura 3-13. Aspersión por bombeo de plaguicidas y agroquímicos sobre un cultivo de papa cercano a un drenaje en la cuenca del río Piedras. Fotografía tomada por el autor.

Dentro de las posibles fuentes de POPs identificadas sobre la cuenca del río Piedras se incluyen las áreas agrícolas, que se caracterizan por la implementación de monocultivos manejados mediante prácticas convencionales, sobre las cuales es frecuente la aspersión de plaguicidas (Figura 3-13 y figura 3-14).

Como resultado de entrevistas realizadas a campesinos de la zona en cultivos de hortensias, fresas y papa, fue posible identificar la aplicación frecuente de fungicidas, bactericidas e insecticidas. Algunos de los productos comerciales utilizados en el área de estudio se presentan en la Figura 3-14. De

igual manera, los principios activos de plaguicidas de amplio uso dentro de la cuenca, relevantes por su toxicidad, persistencia o marco regulatorio, se presentan en la Tabla 3-8. Principios activos de otros plaguicidas de uso típico en la región incluyen mancozeb, glifosato, domethomorph y emamectina.



Figura 3-14. Productos comerciales utilizados para el control de plagas en cultivos de papa, fresa y hortensias realizados en la cuenca del río Piedras. Fotografías tomadas por el autor.

Tabla 3-8. Características fisicoquímicas de interés de los principios activos identificados en cultivos localizados en el área de estudio, obtenidas de la base de datos pubchem (Kim et al., 2021). Las categorías de toxicidad son las proferidas por la OMS, donde Ia= peligrosidad extrema, Ib = peligrosidad alta, II= Peligrosidad moderada, III = peligrosidad leve, U = no presenta peligro por exposición aguda (WHO, 2020). La información sobre la regulación de la Unión Europea y la regulación ICA son obtenidas desde ECHA (2021) e ICA (2021)

Grupo	Principio activo	Toxicidad	Solubilidad mg.L ⁻¹	Log Kow	Tiempo de vida media en suelos	Dosis	Regulación EU No 649/2012	ICA
Estrobilurinas	azoxystrobin	U	6	2,5	56	1,4 L.ha ⁻¹	No regulado	Registrado
Carbamato	methomyl	Ib	58000	0,6	14	0,5 kg.ha ⁻¹	No permitido	Registrado
Organoclorado	clorotalonil	U	0,81	3,05	48	1,35 L.ha ⁻¹	No permitido	Registrado
Organofosforado	malation	III	143	2,36	4	1,5 L.ha ⁻¹	No permitido	Registrado
Piretroide, clorado	permethrin	II	0,006	6,5	30	0,75 L.ha ⁻¹	No permitido	Registrado
Carbamato	thiodicarb	II	19,1	1,62	1,5	1,5 L.ha ⁻¹	No permitido	Registrado
Benzimidazol	carbendazim	U	29	1,52	7	0,4 L.ha ⁻¹	No permitido	Registrado
Organofosforado	acephate	II	818000	-0,85	3	0,5 kg.L ⁻¹	No permitido	Registrado

3.7. Estado de la calidad del agua del río Piedras:

Con el objetivo de evaluar el estado de la calidad del agua del río Piedras se seleccionaron 7 estaciones de muestreo, en las cuales se realizó el análisis de 11 variables de calidad del agua (VCA) en 6 distintas mediciones, distribuidas en dos periodos (transición entre temporada lluviosa a seca y temporada seca). En la sección 2.1.1,D se presenta la metodología detallada de la evaluación del estado de la calidad del agua del río Piedras. La variación espacial de las VCA es presentada en el material suplementario, figura S1. En la Tabla 3-9 se presenta el análisis estadístico de las VCA evaluadas en el río Piedras.

Tabla 3-9. Estadísticos descriptivos para VCA determinadas en el río Piedras y resultados de la prueba de Shapiro-Wilk (p -valor $> 0,05$ para datos normales), análisis de componentes de varianza ($> 30\%$ para contribución significativa en la variabilidad de VCA), prueba de Kruskal-Wallis (p -valor $< 0,05$ para diferencias significativas) y prueba post hoc de Bosferroni (las categorías divergentes se muestran entre paréntesis (NR para resultados no representativos). Los resultados significativos se resaltan en gris. Dado que la mayor parte del VCA no presentan distribución normal, las medianas se presentan como medidas de tendencia central.

Descriptor	pH	Cond	T	OD	ST	SST	SDT	DBO ₅	DQO	COT	COD
Unidades		μs.cm ⁻¹	°C	mg.L ⁻¹							
Shapiro-Wilk (p-valor)	0,07	<0,0003	0,41	0,03	<0,0003	<0,0003	0,003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Mediana	6,7	71,4	17,25	5,68	104	27,6	66,1	4,9	28,8	8,97	5,78
SD	0,37	34,37	0,86	1,41	97,22	110,934	23,86	23,98	52,27	13,89	2,25
Rango	5,72-7,26	34,7-191,5	15,6-18,9	2,75-8,18	67,1-497,9	15-472,5	27,7-160	4-130,4	10-310,2	5,53-65,18	2,55-14,61
Componentes de varianza (%)											
Periodo	0	14,94	0	0	0,03	30,84	0	0	0	7,88	0

Estación	47,53	63,12	13,97	90,64	51,05	6,93	0	43,05	17,34	15,37	20,32
Medición	52,47	21,95	86,13	9,36	48,91	52,22	100	56,95	82,66	76,75	59,95
Prueba de Kruskal-wallis (p-valor)											
Periodo							0,18				
Estación	0,14	0,0001 (C)		<0,0001 (C,D,F,G)	0,005 (B)			0,0008 (C)			
Medición	0,44		0,002 (N,R)		0,14	0,069	0,007 (N,R)	0,95	0,11	0,039 (N,R)	0,82

En general, las VCA no se ajustan a la distribución normal y presentan una variabilidad alta, comportamiento observado frecuentemente en ríos intervenidos (S. Chen et al., 2021; de Souza Pereira et al., 2019; Palma et al., 2020). Las medianas de DQO y COT exceden los valores recomendados para fuentes naturales de agua para consumo humano ($< 20 \text{ mg.L}^{-1}$ para DQO y $< 5 \text{ mg.L}^{-1}$ para COT (Minvivienda, 2010; USEPA, 2021)). La mediana de la relación DBO5/DQO es igual a 0.23, lo cual sugiere la prevalencia de compuestos orgánicos no biodegradables en el cuerpo hídrico (Metcalf & Eddy et al., 2014), teniendo en cuenta los limitantes que la interpretación de este índice puede presentar (Amat et al., 2009; Lai et al., 2011). Lo anterior sugiere que los niveles de contaminantes orgánicos que presenta el cuerpo hídrico demandan la implementación de tecnologías avanzadas para la potabilización de este recurso.

La variación espaciotemporal de las VCA fue analizada por medio de análisis de componentes de varianza y pruebas de Kruskal-Wallis. Los resultados indican que las dos temporalidades contempladas en los análisis no ejercen ningún efecto estadísticamente significativo sobre la variabilidad de los datos. Por el contrario, las estaciones de muestreo seleccionadas representan una fuente de variabilidad significativa, especialmente para Cond, OD, ST y DBO5. La estación C, descriptora de los efectos de la descarga puntual de la PTAR principal del municipio de La Unión, se destaca sobre las demás para Cond, OD y DBO5, denotando que el aporte de materia orgánica biodegradable de este equipamiento, proveniente de actividades domésticas y de labores como el lavado de productos agrícolas realizado en el casco urbano del municipio, genera la mayor afectación sobre la calidad del agua del cuerpo hídrico. La variabilidad generada por las campañas de muestreo sobre SDT y COT, depende de eventos cortos sucedidos antes de los muestreos (e.g. precipitación antecedente), sin embargo, no fue posible diferenciar las campañas divergentes.

3.8. Conclusiones:

La cuenca del río Piedras hace parte del sistema de abastecimiento de agua para consumo humano Buey-Piedras-Pantanillo, el cual suministra agua en periodos de escasez al embalse La Fe, beneficiando a aproximadamente 3 millones de personas. Esta condición posiciona a la cuenca del río Piedras como un sistema estratégico para el oriente antioqueño y para los municipios del sur del Valle de Aburrá, de manera que las actividades agrícolas, industriales y domésticas que se realizan en la cuenca (en algunos casos a la orilla del río), tienen el potencial de afectar a los usuarios de este recurso hídrico. Adicionalmente, cuenta con condiciones geomorfológicas particulares que dividen a la cuenca en dos regiones: una parte alta de pendientes suaves y dominio de procesos de infiltración, y una parte baja de pendientes inclinadas, con mayor tendencia a la generación de escorrentía. Estas condiciones presentan un alto potencial de determinar los mecanismos de transporte de POPs hacia el cauce principal.

Con respecto a las potenciales fuentes de POPs identificadas en el área de estudio, si bien la PTAR principal del municipio de La Unión descarga materia orgánica biodegradable en mayor proporción (superando los niveles máximos permisibles para DBO5 y DQO), existe la posibilidad de que el vertimiento aporte POPs dada su capacidad de eludir los sistemas de tratamiento convencionales. Por otro lado, los análisis realizados sobre el material de cobertura empleado en el relleno sanitario Bella Vista indican que los contaminantes orgánicos hidrofóbicos pueden lixiviarse desde la columna de residuos. En efecto, de acuerdo con los registros de la Autoridad Ambiental, el vertimiento de

lixiviados del relleno sanitario contiene PAHs, los cuales pueden ser transportados hasta las aguas superficiales.

Finalmente, es posible inferir que el mayor impacto sobre la calidad del agua del río piedras es ejercido por la descarga puntual asociada a la PTAR principal de la Unión (Antioquia), representativa para las actividades domésticas del municipio. De igual manera, se observó que la mayor proporción de la materia orgánica presente en el río es no biodegradable, lo cual puede relacionarse con la presencia de POPs en la fuente hídrica.

3.9. Referencias:

- Alharbi, O. M. L., Arsh, A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Amat, A. M., Arques, A., García-Ripoll, A., Santos-Juanes, L., Vicente, R., Oller, I., Maldonado, M. I., & Malato, S. (2009). A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water Research*, 43(3), 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.017>
- Chen, S., Du, Y. X., Das, P., Lamore, A. F., Dimova, N. T., Elliott, M., Broadbent, E. N., Roebuck, J. A., Jaffé, R., & Lu, Y. H. (2021). Agricultural land use changes stream dissolved organic matter via altering soil inputs to streams. *Science of the Total Environment*, 796, 148968. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148968>
- Chen, X. T., Yu, P. F., Xiang, L., Zhao, H. M., Li, Y. W., Li, H., Zhang, X. Y., Cai, Q. Y., Mo, C. H., & Wong, M. H. (2020). Dynamics, thermodynamics, and mechanism of perfluorooctane sulfonate (PFOS) sorption to various soil particle-size fractions of paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 206(August), 111105. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111105>
- Copernicus. (2020). *Sentinel data 2020*. Retrieved from Open Access Hub 21/08/2020. Processed by ESA. <https://scihub.copernicus.eu/>
- CORNARE. (2016). *Referentes ambientales para la construcción de los planes de desarrollo en los municipios del oriente antioqueño*.
- CORNARE. (2017). *Resolución 112-3380 del 18 de agosto de 2017 mediante la cual se otorga un permiso de vertimientos* (p. 8). Corporación Autónoma Regional para las Cuencas de los Ríos Negro y Nare CORNARE.
- CORNARE. (2021). *Respuesta Derecho de petición radicado CE-06260-2021 del 19 de abril de 2021*.
- DANE. (2019). *Resultados Censo Nacional de Población y Vivienda CNPV 2018*.
- de Souza Pereira, M. A., Cavalheri, P. S., de Oliveira, M. Â. C., & Magalhães Filho, F. J. C. (2019). A multivariate statistical approach to the integration of different land-uses, seasons, and water quality as water resources management tool. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(9). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7647-1>
- ECHA. (2021). *Chemicals subject to PIC*. https://echa.europa.eu/es/information-on-chemicals/pic/chemicals?p_p_id=chemicals_WAR_echapicportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=2&p_p_col_count=3&_chemicals_WAR_echapicportlet_javax.portlet.action=search
- EPM. (2021). *Sistema de generación de energía de EPM - Centrales Menores que pertenecen a acueducto*. <https://www.epm.com.co/site/home/nuestra-empresa/nuestras-plantas/energia/centrales-hidroelectricas#undefined>
- Florinsky, I. (2016). *Digital terrain analysis in soil science and geology*. Academic press.
- Gómez, J., Montes, N. E., Nivia, A., & Diederix, H. (2015). *Atlas Geológico de Colombia 2015. Escala 1:500.000*.
- González, H. (1980). *Geología de las planchas 167 (Sonsón) y 187 (Salamina). Escala 1:100.000*. Instituto Colombiano de Geología y Minería INGEOMINAS (Hoy SGC)
- ICA. (2021). *Plaguicidas registrados - marzo de 2021*.
- IDEAM. (2011). *Boletín informativo sobre el monitoreo del fenómeno de “La Niña”. Boletín número 28*.
- IDEAM. (2019). *Estudio Nacional del Agua 2018* (p. 452). Ideam.
- IGAC. (2007). *Estudio general de suelos y zonificación de tierras: Departamento de Antioquia*.
- Kim, S., Chen, J., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B., Thiessen, P., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., & Bolton, E. (2021). PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. *Nucleic Acids Research*, 49(D1), D1388-d1395. <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/nar/gkaa971>
- La Union E.S.P. (2019). *Caracterización de vertimientos - sistema de tratamiento de aguas residuales urbanas*.
- Lai, T. M., Shin, J. K., & Hur, J. (2011). Estimating the biodegradability of treated sewage samples using synchronous fluorescence spectra. *Sensors*, 11(8), 7382–7394. <https://doi.org/10.3390/s110807382>
- Ligaray, M., Soo, S., Kwon, H., Choi, S., & Hwa, K. (2016). Watershed-scale modeling on the fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 320, 442–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.063>
- Metcalf & Eddy, I., Tchobanoglous, G., Stensel, H., Tsuchihashi, R., & Burton, F. (2014). Interrelationships between BOD, COD and TOC. In *Wastewater engineering: Treatment and Resource Recovery* (5th ed., pp. 125–127). McGraw-Hill Education.
- Minambiente. (2012). *Decreto 1640 de 2012. Por medio del cual se reglamentan los instrumentos para la planificación, ordenación y manejo de las cuencas hidrográficas y se dictan otras disposiciones*. Ministerio de Ambiente y

- Desarrollo Sostenible*. <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=49987>
- Minvivienda. (2010). Título C - Sistemas de potabilización. In Ministerio de Vivienda - Republica de Colombia (Ed.), *Reglamento Técnico del Sector de Agua Potable y Saneamiento Básico - RAS* (pp. 64–65).
- Narvaez, J. (2016). *Dinámica y evaluación preliminar de riesgo ambiental de plaguicidas y productos de degradación en los embalses La Fe y Riogrande II - Colombia, por medio de muestreadores pasivos*. Tesis de grado - Doctorado en Ingeniería - Énfasis ambiental. Universidad de Antioquia.
- Narvaez, J., García, J. J., Gil, D., Ríos, R., Gonzales, J., Porras, J., & Agudelo, D. (2021). *Sorption of emerging pollutants in cover material from Buenavista Landfill in Colombia and their implication over waterbody pollution*. [Manuscript in preparation].
- Palma, P., Fialho, S., Lima, A., Mourinha, C., Penha, A., Novais, M. H., Rosado, A., Morais, M., Potes, M., Costa, M. J., & Alvarenga, P. (2020). Land-cover patterns and hydrogeomorphology of tributaries: Are these important stressors for the water quality of reservoirs in the mediterranean region? *Water (Switzerland)*, 12(10), 1–20. <https://doi.org/10.3390/w12102665>
- Peng, X., Ou, W., Wang, C., Wang, Z., Huang, Q., Jin, J., & Tan, J. (2014). Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Science of the Total Environment*, 490, 889–898. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.068>
- Ríos, R., García, J. J., Gil, D., Patiño, A. C., Cardona-Maya, W., Quintana-Castillo, J. C., & Narváez, J. F. (2021). *Assessment of levonorgestrel in leaching of a landfill and their effects over placental cell line and sperm cells* [Manuscript in preparation].
- Román-Botero, R., Gómez-Giraldo, A., & Toro-Botero, M. (2013). Efecto estacional de los afluentes en la estructura térmica de un pequeño embalse neotropical, La Fe - Colombia. *DYNA*, 80(177), 152–161.
- Román, R. (2011). *Caracterización espacio temporal de la estructura térmica de un embalse tropical poco profundo, abastecido parcialmente por bombeo* [Universidad Nacional de Colombia]. https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/9287/712990937_2012_1.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- Salazar, M. P. (2017). Water Distribution and Drainage Systems of Aburrá Valley, Colombia - Empresas Públicas de Medellín E.S.P. *Procedia Engineering*, 186, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.201>
- Superservicios. (2018). *Evaluación integral de prestadores de servicios públicos domiciliarios: Empresas Públicas de Medellín - EE.PP.M. E.S.P.*
- USEPA. (2021). *National Recommended Water Quality Criteria - United States Environmental Protection Agency*. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>
- WHO. (2020). *The WHO recommended classification of pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2019*. World Health Organization.
- Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention : A review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.026>
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., & Guo, X. (2021). Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 753, 141891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141891>

4. Occurrence and spatiotemporal variation of POPs in the Piedras river / Ocurrencia y distribución espaciotemporal de POPs en el río Piedras

Resumen:

La ocurrencia de PAHs, PCBs y OCPs en el río Piedras (Colombia) es un problema ambiental relevante debido a su persistencia, potencial de bioacumulación y propiedades de disrupción endocrina. Estos compuestos pueden representar un riesgo para la biota acuática a través de la exposición directa o la biomagnificación, y para la salud humana a través del consumo de agua y pescado contaminados. Los POPs presentes en el río Piedras pueden representar un riesgo para la salud humana, debido a que las aguas del río son bombeadas a un sistema de suministro de agua para consumo humano que abastece a aproximadamente 3 millones de usuarios. Con el objetivo de medir las concentraciones acuosas (C_w) de PAHs, PCBs y OCPs en el río Piedras, se implementaron membranas de silicona como muestreadores pasivos, desplegadas en dos campañas de muestreo en siete estaciones de muestreo seleccionadas a lo largo del cuerpo de agua. Se empleó el método del coeficiente de riesgo (Risk Quotient (RQ)) para priorizar los POPs que presentan el mayor impacto a la salud ambiental y humana en el área de estudio. Adicionalmente, se evaluó la variación espaciotemporal de los POPs. La C_w de la sumatoria de los PAHs priorizados por la EPA excluyendo el Naftaleno (NAP) (Σ PAHs15) fue detectada en un rango de 1,7 a 10,7 ng.L⁻¹ (mediana=2,9 ng.L⁻¹), y la C_w de la suma de los PAHs cancerígenos (Σ C-PAHs) en un rango de 50 a 240 pg.L⁻¹ (mediana=108 pg.L⁻¹). Se identificaron PAHs con valores de riesgo medio como perileno (PER) (no priorizado por EPA) (48 a 853 pg.L⁻¹, mediana=240 pg.L⁻¹), pireno (PYR) (178 a 1126 pg.L⁻¹, mediana=435 pg.L⁻¹), Benzo[a]pireno (BAP) (3 a 22 pg.L⁻¹, mediana=8 pg.L⁻¹) y Fluoranteno (FLU) (183 a 801 pg.L⁻¹, mediana=408 pg.L⁻¹). El análisis de ANOVA simple no arrojó diferencias significativas entre las campañas de muestreo para PAHs. La estación de muestreo C fue identificada como significativamente diferente a las otras estaciones, lo que indica que la descarga puntual de la PTAR del Municipio de La Unión fue la principal fuente de PAHs sobre el río Piedras. La C_w de la sumatoria de PCBs (Σ PCBs) osciló entre <1 a 6 pg.L⁻¹ (mediana=2 pg.L⁻¹). El RQ estimado para los PCB mostró valores de riesgo nulo, y el análisis ANOVA simple no reveló diferencias entre las campañas de muestreo. Sin embargo, se encontró que las estaciones de muestreo E y F eran significativamente diferentes de las estaciones restantes, lo que sugiere que el vertimiento de lixiviados y su infiltración desde el relleno sanitario de La Unión fueron las principales fuentes de PCBs sobre el cuerpo de agua. En cuanto a los OCP, la suma de la C_w de los isómeros de heptacloro (Σ HHEP) (3 a 47 pg.L⁻¹, mediana=12 pg.L⁻¹) presentó valores altos de RQ, mientras que la C_w de Dieldrin (DIE) (401 a 1919 pg.L⁻¹, mediana=1163 pg.L⁻¹), y la C_w de la suma de isómeros de endosulfán (Σ ENDS) (1 a 9 pg.L⁻¹, mediana=3 pg.L⁻¹) presentaron valores de RQ de riesgo medio. La estación de muestreo A fue identificada como significativamente diferente

para las C_w de OCPs. Sin embargo, no se encontraron tendencias observables para las estaciones de muestreo localizadas aguas abajo. El transporte de OCPs remanentes desde fuentes no puntuales fue identificado como la principal fuente de OCPs sobre el río Piedras. Finalmente, los resultados mostraron que las actividades domésticas y urbanas afectan la calidad del agua del río Piedras con la descarga de PAHs y PCBs, y la contaminación por OCPs está relacionada con su aplicación antecedente en actividades agrícolas en la cuenca.

Nota aclaratoria:

El presente capítulo fue redactado con la valiosa colaboración de Branislav Vrana PhD, investigador principal del grupo de quimodinámica y contaminación ambiental del laboratorio RECETOX (Universidad de Masaryck, República Checa) y coordinador de Aqua-gaps Aquatic Global Passive Sampling Network. Por tal motivo, se presenta la versión final en idioma inglés.

Abstract:

The occurrence of PAHs, PCBs, and OCPs in the Piedras river (Colombia) is a problem of serious concern due to their persistence, bioaccumulation potential, and endocrine-disrupting properties. These compounds may present a risk to aquatic biota via direct exposure or secondary predator poisoning, and to human health via consumption of contaminated water and fish. Those pollutants may pose a risk to human health especially because freshwater from the Piedras river is conducted to a drinking water supply system that serves approximately 3 million users. To monitor PAHs, PCBs, and OCPs and measure their concentrations in water (C_w), we deployed silicone rubber membranes as passive samplers in two sampling campaigns at seven sampling stations selected along the Piedras river. The Risk Quotient (RQ) method was used to prioritize POPs with the highest potential to affect environmental and human health in the study area. Additionally, spatiotemporal variation of POPs was assessed. The C_w of the sum of EPA prioritized PAHs excluding naphthalene (NAP) (Σ PAHs15) were found in a range from 1.7 to 10.7 ng.L⁻¹ (median=2.9 ng.L⁻¹), and the sum of carcinogenic PAHs (Σ C-PAHs) ranged from 50 to 240 pg.L⁻¹ (median=108 pg.L⁻¹). PAHs with medium RQ values were found, including perylene (PER) (not prioritized by EPA) (48 to 853 pg.L⁻¹, median=240 pg.L⁻¹), Pyrene (PYR) (178 to 1126 pg.L⁻¹, median=435 pg.L⁻¹), Benzo[a]pyrene (BAP) (3 to 22 pg.L⁻¹, median=8 pg.L⁻¹) and Fluoranthene (FLU) (183 to 801 pg.L⁻¹, median=408 pg.L⁻¹). One-way ANOVA displayed no significant differences between sampling campaigns for PAHs. The sampling station C was identified as significantly different from the other stations, indicating that punctual discharge of the La Union Municipality WWTP was the main source of PAHs to the Piedras rivers. The C_w of Σ PCBs ranged from <1 to 6 pg.L⁻¹ (median=2 pg.L⁻¹). The estimated RQ for PCBs displayed zero risk values. One-Way ANOVA revealed no differences between sampling campaigns, but sampling stations E and F were found as significantly different from the remaining stations, suggesting that leachate infiltration and discharge from La Union landfill were the main sources of PCBs to the water body. Regarding OCPs, the sum of Heptachlor isomers (Σ HCH) C_w (3 to 47 pg.L⁻¹, median=12 pg.L⁻¹) presented exceedance of RQ , while Dieldrin (DIE) C_w (401 to 1919 pg.L⁻¹, median=1163 pg.L⁻¹), and the sum of endosulfan isomers (Σ ENDS) C_w (1 to 9 pg.L⁻¹, median=3 pg.L⁻¹) presented medium risk RQ values. Sampling station A was identified as significantly different for OCPs C_w . Nevertheless, no observable trends were found for downstream sampling stations. Nonpoint sources of legacy OCPs in rural areas were identified as the main sources of OCPs to the Piedras river. Finally, our results showed that domestic and urban activities affect the water quality of the Piedras river with the discharge of PAHs and PCBs, and OCPs pollution is related to their past application in agricultural activities in the watershed.

Disclaimer:

The chapter 4 was written with the valuable cooperation of Branislav Vrana PhD, PI of the chemodynamics and environmental pollution group of the RECETOX laboratory (Masaryck University, Chec Republic), and coordinator of Aqua-gaps Aquatic Global Passive Sampling Network. Therefore, the final version of the chapter is presented in English.

Abbreviations:

<i>ACE</i> = Acenaphthene	<i>Log K_{ow}</i> = Octanol-Water partition coefficient
<i>ACY</i> = Acenaphthylene	<i>LOQ</i> = Limits of Quantification
<i>ALD</i> = Aldrin	<i>M</i> = Molar mass
<i>ANT</i> = Anthracene	<i>MEXCHL</i> = Methoxychlor
<i>ANTHANT</i> = Anthanthrene	<i>MIREX</i> = Mirex
<i>B</i> = Proportionality constant	<i>m_p</i> = Mass of polymer
<i>BAA</i> = Benzo[a]anthracene	<i>N₀</i> = Initial amount of a compound in a sampler
<i>BAP</i> = Benzo[a]pyrene	<i>NAP</i> = Naphthalene
<i>BbF</i> = Benzo[b]fluoranthene	<i>N_p</i> = Amount of a compound accumulated in a sampler
<i>BBFl</i> = Benzo[b]fluorene	<i>OCPs</i> = Organochlorinated Pesticides
<i>BEP</i> = Benzo[e]pyrene	<i>OXCHL</i> = Oxy-Chlordan
<i>BGF</i> = Benzo[ghi]fluoranthene	<i>PAHs</i> = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
<i>BGHIPE</i> = Benzo[ghi]perylene	<i>PCBs</i> = Polychlorinated Biphenyls
<i>BIP</i> = Biphenyl	<i>PeCB</i> = Pentachlorobenzene
<i>BIP-D10</i> = Biphenyl-d10	<i>PER</i> = Perylene
<i>BjF</i> = Benzo[j]fluoranthene	<i>PHE</i> = Phenanthrene
<i>BkF</i> = Benzo[k]fluoranthene	<i>POPs</i> = Persistent Organic Pollutants
<i>BNT</i> = Benzonaphthothiophene	<i>PRCs</i> = Performance Reference Compounds
<i>CcP</i> = Cyclopenta[cd]pyrene	<i>PYR</i> = Pyrene
<i>CHL</i> = Chlordan	<i>QA/QC</i> = Quality assurance/quality control
<i>CHR</i> = Chrysene	<i>R²</i> = Regression coefficient
<i>CIS_ HEP</i> = cis-Heptachlor epoxide	<i>RET</i> = Retene
<i>COR</i> = Coronene	<i>RIS</i> = Recovery Internal Standards
<i>C_w</i> = Aqueous Concentration	<i>RQ</i> = Risk Quotient
<i>DBACA</i> = Dibenzo[a,c]anthracene	<i>R_s</i> = Sampling rate
<i>DBAHA</i> = Dibenzo[a,h]anthracene	<i>t</i> = Sampler exposure time
<i>DDD</i> = Dichlorodiphenyldichloroethane	<i>TRANS_ HEP</i> = trans-heptachlorepoide
<i>DDE</i> = dichlorodiphenyldichloroethylene	<i>TRP</i> = Triphenylene
<i>DDT</i> = Dichlorodiphenyltrichloroethane	<i>V</i> = Sampled Water Volume
<i>DEQ</i> = Degree of Equilibrium	<i>WBL</i> = Water Boundary Layer
<i>DIE</i> = Dieldrin	<i>WWTP</i> = Waste Water Treatment Plants
<i>END_ AL</i> = Endrin Aldehyde	<i>ΣC-PAHs</i> = Sum of carcinogenic PAHs
<i>END_ KE</i> = Endrin Ketone	<i>ΣDDX</i> = Sum of DDT parental and degradation products
<i>END</i> = Endrin	<i>ΣENDS</i> = Sum of endosulfan parental and degradation products
<i>ENDS_ SUL</i> = Endosulfan sulphate	<i>ΣHeavyPAHs</i> = Sum of heavy PAHs
<i>ENDS</i> = Endosulfan	<i>ΣHEP</i> = Sum of heptachlor parental and degradation products
<i>f</i> = Retained PRCs fraction	<i>ΣLightPAHs</i> = Sum of light PAHs
<i>FLE</i> = Fluorene	<i>ΣOCPs</i> = Sum of OCPs
<i>FLU</i> = Fluoranthene	<i>ΣPAHs₁₅</i> = Sum of EPA prioritized 16 PAHs (excluding NAP)
<i>HCB</i> = Hexachlorobenzene	<i>ΣPCBs</i> = Sum of PCBs
<i>HCH</i> = Lindane	
<i>HEP</i> = Heptachlor	
<i>INP</i> = Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	
<i>IS</i> = Internal Standards	
<i>ISOD</i> = Isodrin	
<i>K_{pw}</i> = Polymer-water partition coefficient	
<i>LOD</i> = Limit of detection	
<i>LOEC</i> = Concentración Mínima que presenta efectos	

4.1. Results:

4.1.1. Quality assurance/quality control (QA/QC):

A set of field blanks, silicone rubber control blanks and procedural blanks were processed as part of the quality assurance monitoring of the deployed silicone rubbers. The blank values used in the correction of the exposed samples values were calculated according to the methodology proposed by Vrana et al. (2020) and described in section 2.1.2.C. Additionally, 13C labeled recovery internal standards (RIS) were added to assess the recovery of the compounds from the samplers. Recoveries of the RIS were quantified in a range of 38.5% ± 3.8 to 90.24% ± 5.5, where 13C-PeCB presented

the lower recovery percentage, while the higher recovery percentage was found for 13C-ppDDD. The complete list with the RIS recovery percentage and blank values of field blanks, silicone rubber control blanks and procedural blanks are available in the supplementary material, table S3 and table S4 respectively.

4.1.2. *In situ* calibration of passive sampling by dissipation of Performance Reference Compounds (PRCs)

The aqueous concentration (C_w) of PAHs, PCBs, and OCPs sampled in the Piedras river was calculated by applying a first-order kinetic model (equation 2-10), which depends on the estimation of the compound-specific sampling rate (R_s). The values of *in situ* R_s were estimated by using the dissipation of PRCs (listed on table S1) from the silicone rubbers to water during exposure. Specifically, R_s is calculated by fitting the model equation 2-9 to retained PRC fractions (f) by unweighted nonlinear least squares estimation, considering $K_{pw}M^{0.47}$ as the independent variable and constant B as the adjustable parameter. Finally, R_s values were determined based on the constant B results by applying equation 2-8. The detailed methodology can be found in section 2.1.2.B. Amounts of PRC measured on samplers and field blanks as well as retained PRC fractions (f) used on the estimation of constant B are presented in table S5 and table S6 (Supplementary material). For illustration, Figure 4-1 shows the model curve obtained by fitting the retained PRC fractions to the independent variables $K_{pw}M^{0.47}$ for the first deployment in sampling station A.

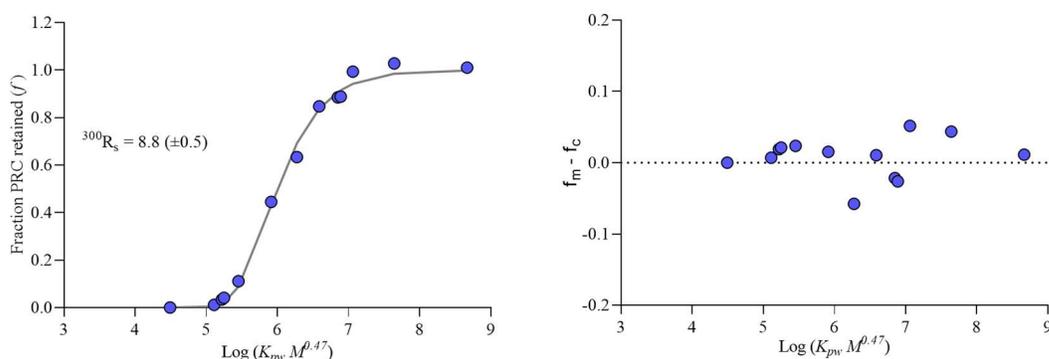


Figure 4-1. Example of retained PRC fractions as a function of $\log(K_{pw}M^{0.47})$ for the first deployment at sampling station A (A1). Blue points represent measured f values and the grey line displays the modeled f values. On the right, differences between measured and calculated PRC fractions are presented. R_s ($L \cdot d^{-1}$) given in the first graph is calculated for a model compound with $M = 300 \text{ g mol}^{-1}$.

Results of curve fitting for the two sampling campaigns at each sampling station are provided in figure S2. In general, all fit models displayed good agreement for PRC with $\log(K_{pw}M^{0.47})$ values from 4.49 to 6.89, which corresponds to $\log K_{ow}$ values ranging from 4.05 to 6.35. PRC with $\log(K_{pw}M^{0.47})$ values from 4.49 to 5.25 (representative for $\log K_{ow}$ ranging from 4.05 to 4.69) were completely released from the samplers ($f < 0.05$), indicating that waterborne compounds with similar hydrophobicity have reached partitioning equilibrium (Vrana et al., 2019). Additionally, very hydrophobic PRC with $\log(K_{pw}M^{0.47})$ from 7.06 to 8.67 (corresponding with $\log K_{ow}$ values > 6.35) showed low dissipation, since compounds with $\log K_{ow} > 6$ usually need longer exposure to achieve sufficient dissipation for accurate quantification (Rusina et al., 2010). Assuming isotropic compound exchange kinetics, compounds with $\log K_{ow} > 6$ should be far from attaining partition equilibrium, and thus in integrative uptake phase. Estimated B values and relevant passive sampling performance characteristics are presented in Table 4-1.

Table 4-1. Mass of the sampler and passive sampling performance characteristics obtained from the PRC release for samplers deployed on Piedras river. Sampling codes include sampling station and sampling campaign number. The deployment time in days for the first campaign was 50 days and for the second campaign was 68 days.

³⁰⁰R_s (L.d⁻¹) is the sampling rate of a compound with M = 300 g mol⁻¹.

³⁰⁰V (L) is the estimate of the maximum sampled water volume for a compound with M = 300 g mol⁻¹.

Sampling code	m _p (g)	B	³⁰⁰ R _s (L.d ⁻¹)	³⁰⁰ V (L)
A1	9.25	128.1±0.1	8.8 (±0.5)	439
B1	8.38	473.9+0.1	32.5 (±2.5)	1623
C1	8.97	155.1+0.1	10.6 (±0.8)	531
D1	8.83	205.7+0.1	14.1 (±0.6)	705
E1	8.72	641.0+0.1	43.9 (±3.7)	2196
F1	8.91	225.7+0.1	15.5 (±1.6)	773
G1	8.58	780.0+0.1	53.4 (±3.6)	2672
A2	8.88	63.1+0.1	4.3 (±0.2)	294
B2	8.98	357.4+0.1	24.5 (±2.2)	1665
C2	8.85	139.1+0.1	9.5 (±1.0)	648
D2	9.11	100.7+0.2	6.9 (±1.2)	469
E2	8.71	201.9+0.1	13.8 (±1.6)	941
F2	8.91	47.2+0.2	3.2 (±0.7)	220
G2	8.98	432.2+0.1	29.6 (±2.8)	2014

Calculation of the R_s for a compound with a molar mass of 300 (³⁰⁰R_s) is regularly used to assess the significance of the obtained B values (Vrana et al., 2020). The ³⁰⁰R_s estimated in the Piedras river ranged from 3.2 (±0.7) to 53.4 (±3.6) L.d⁻¹.

4.1.3. Occurrence and spatiotemporal variation of POPs in the Piedras river:

Specific methodology of C_w calculation was presented in section 2.2.2.D. The amounts of PAHs, PCBs, and OCPs (N_p), the sampling rates (R_s), the aqueous concentrations (C_w), and limits of quantification (LOQ) are presented in tables S7, S8, and S9. The median of POPs C_w was used as an appropriate measure of central tendency because the results did not follow normal distribution. Risk Quotient (RQ) was calculated for each POP C_w to prioritize critical compounds based on their potential impact on environmental and human health (see equation 2-11). Reference Predicted Non-effect concentration (PNEC) values for the assessed compounds used in RQ estimation were obtained from the NORMAN network database and were included in table S1. Additionally, freely dissolved levels of EPA prioritized PAHs excluding naphthalene (ΣPAHs15), ΣPCBs, and ΣOCPs (including high-risk ΣHEP and medium-risk DIE, ΣENDS, and ΣDDX) on each sampling station as well as their location in the Piedras river basin is presented in Figure 4-2.

The values of C_w were normalized by using the box-cox transform method for application of One-way ANOVA specifically. Summarizing, sampling station C showed the highest levels of ΣPAHs15 C_w, while sampling stations E and F presented the highest C_w of ΣPCBs. Lastly, sampling station A was identified as the sampling station with the highest C_w of ΣOCPs. Detailed results and discussion of potential sources and water quality impact could be found in the following sections.

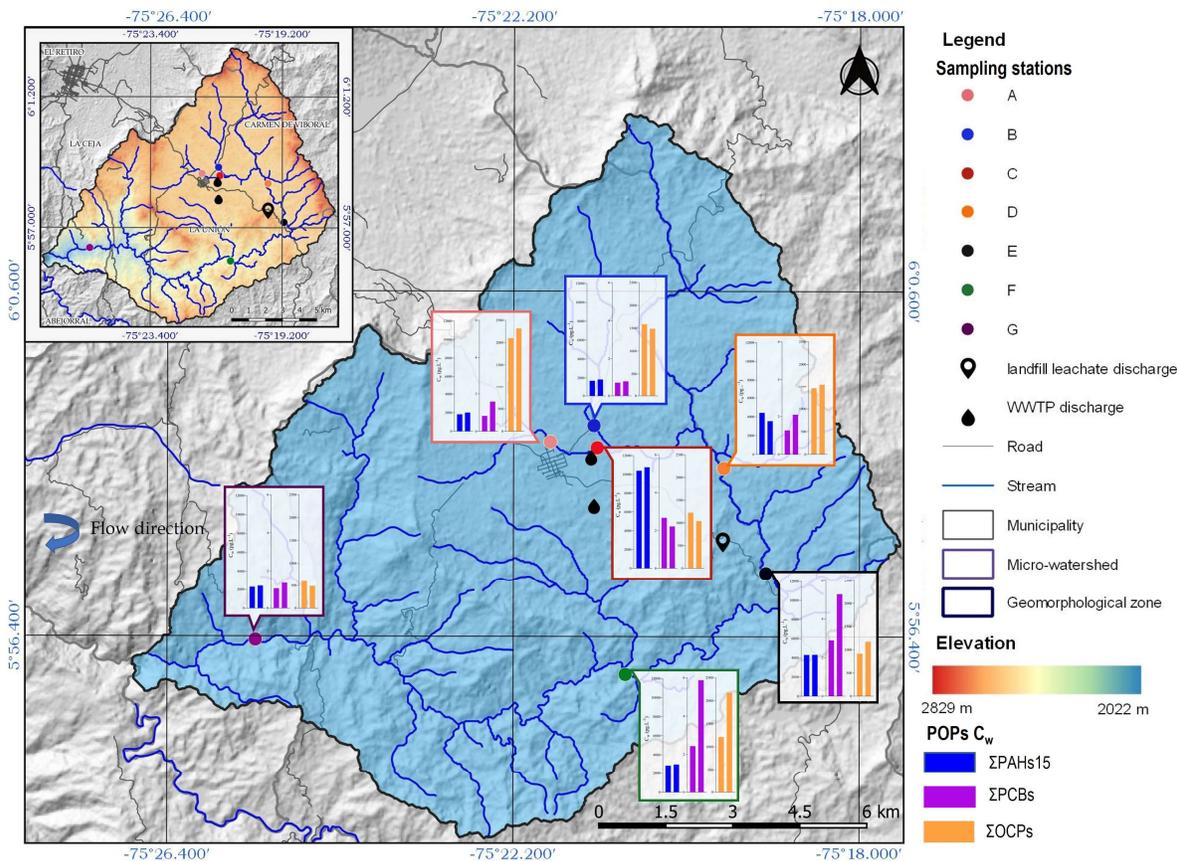


Figure 4-2. Location of sampling stations selected in the Piedras river and results of aqueous concentration of Σ PAHs15, Σ PCBs and Σ OCs (including high-risk Σ HEP and medium-risk DIE, Σ ENDS, and Σ DDT) for each sampling station in the two sampling campaigns. The left bar displays the results of the first campaign, while the right bar refers to the results of the second campaign.

4.1.3.1. Occurrence and spatiotemporal distribution of PAHs:

The results describe levels of 29 PAHs (including PAHs prioritized by USEPA), which were ubiquitously found in the sampling stations selected in the Piedras river. C_w of Σ PAHs29 ranged from 4.2 to 32.8 ng.L⁻¹ (median=6.2 ng.L⁻¹), while C_w of EPA Prioritized PAHs excluding naphthalene (Σ PAHs15) were measured in a range from 1.7 to 10.7 ng.L⁻¹ (median=2.9 ng.L⁻¹). Additionally, the sum of carcinogenic PAHs (Σ C-PAHs), which include Benzo[a]anthracene (BAA), Chrysene (CHR), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]pyrene (BAP), Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (INP) and Dibenzo[a,h]anthracene (DBAHA) (USEPA, 1993), ranged from 50 to 240 pg.L⁻¹ (median=108 pg.L⁻¹). The highest C_w were found for Phenanthrene (PHE) (504 to 3358 pg.L⁻¹, median=902 pg.L⁻¹), Fluorene (FLE) (290 to 2319 pg.L⁻¹, median=439 pg.L⁻¹) and Acenaphthylene (ACY) (294 to 2085 pg.L⁻¹, median=380 pg.L⁻¹). Despite all of the PAHs were measured below of the USEPA and UE maximum contaminant level (EU, 2013; USEPA, 2021), calculated RQ indicates that Perylene (PER) (not prioritized by EPA) (48 to 853 pg.L⁻¹, median=240 pg.L⁻¹), as well as Pyrene (PYR) (178 to 1126 pg.L⁻¹, median=435 pg.L⁻¹), BAP (C-PAH) (3 to 22 pg.L⁻¹, median=9 pg.L⁻¹) and Fluoranthene (FLU) (183 to 801 pg.L⁻¹, median=408 pg.L⁻¹) presented C_w with medium risk ($0.1 \leq RQ < 1$). Figure 4-3 presents variability (log scale) and calculated RQ for C_w of EPA prioritized PAHs (Excluding NAP) measured in the Piedras river, including PER.

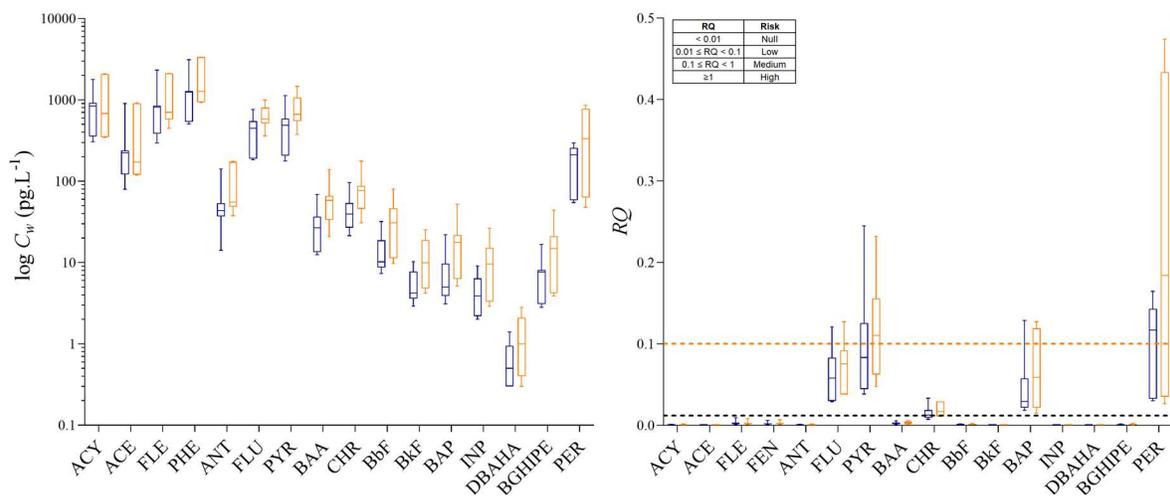
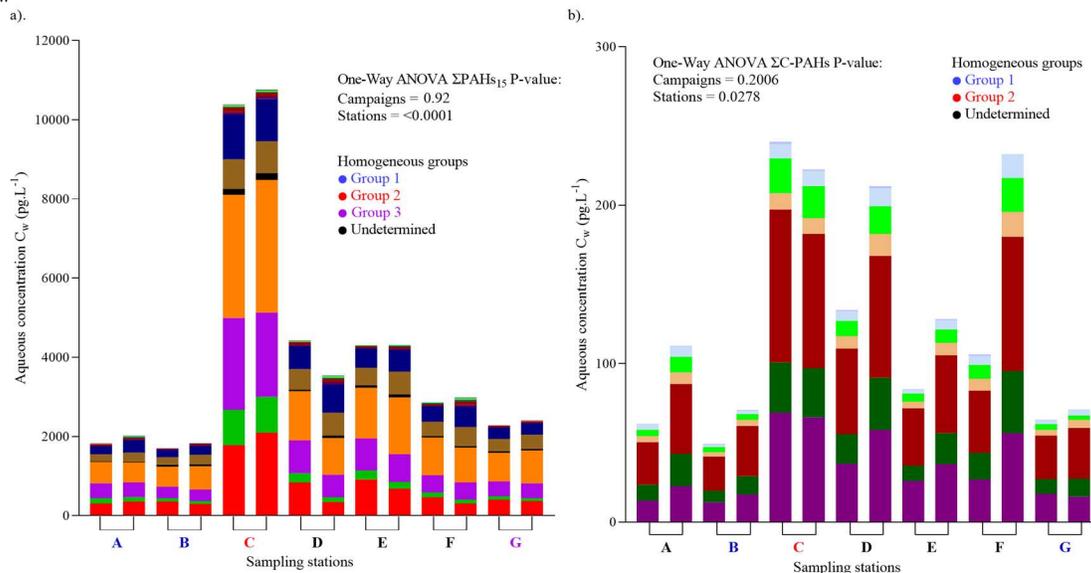


Figure 4-3. Variability (log scale) and RQ of the C_w of EPA prioritized PAHs (excluding NAP and including non-prioritized PER) measured on 7 sampling stations in the first sampling campaign (blue box plots) and in the second sampling campaign (orange box plots). RQ values above the black dotted line represents low risk values, while RQ values above the orange dotted line indicate medium risk values. Abbreviations of compound names are defined in table S1.

The analyzed groups of POPs included Σ PAHs₁₅, Σ C-PAHs, the sum of low molecular weight PAHs (Σ Light PAHs) (compounds with ≤ 3 aromatic rings) and the sum of high molecular weight PAHs (Σ Heavy PAHs) (compounds with ≥ 4 aromatic rings) (Figure 4-4). The applied One-Way ANOVA calculated using sampling campaigns as the categorical factor for the normalized C_w showed no differences between the two sampling campaigns (p-value > 0.05) for all the groups. The mentioned results suggested that the differences of the selected sampling periods did not affect the C_w of PAHs in the Piedras river.



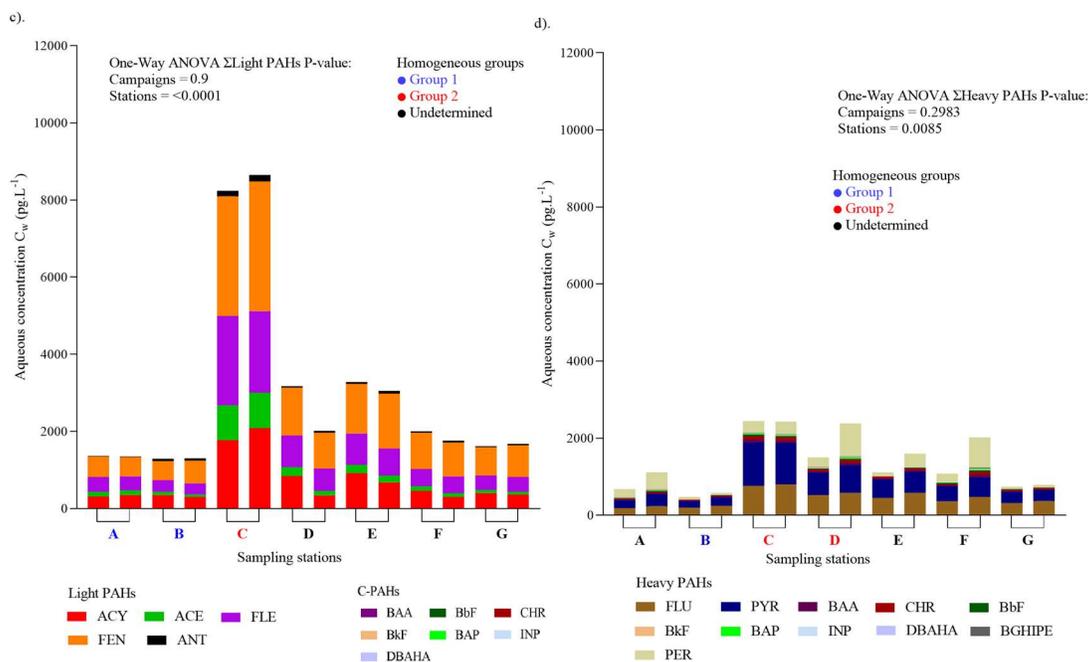


Figure 4-4. Distribution of C_w for a). 15 PAHs, b). C-PAHs, c). Light PAHs, and d). Heavy PAHs on each sampling station in two sampling campaigns. For each sampling station, the left bar displays the results of the first campaign, while the right bar refers to the results of the second campaign. P-values for One-Way ANOVA using sampling campaigns and sampling station as categorical factors for the normalized values of C_w are presented in the graphics (P -value<0.05 indicates significant differences). Additionally, homogeneous groups obtained from the Fisher LSD post hoc test are displayed in colors on the X axis.

The impact of PAHs pollution over station C could be seen in the graphic analysis presented on Figure 4-4. The one-way ANOVA calculated using sampling stations as categorical factor for the normalized C_w of Σ PAHs15 and Σ Light PAHs confirmed significant differences between sampling stations (p -value <0.0001). Furthermore, the Fisher LSD post hoc test for the C_w of Σ PAHs15 and Σ Light PAHs showed that sampling station C was different from the others, suggesting that WWTP punctual discharge may be the principal source of Light PAHs.

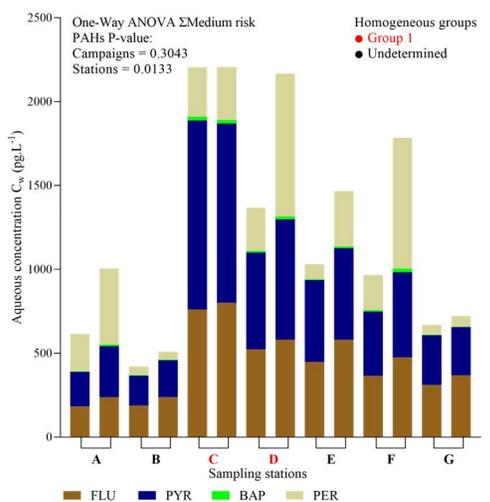


Figure 4-5. Distribution of C_w for medium risk PAHs on each sampling station in two sampling campaigns. For each sampling station, the left bar displays the results of the first campaign, while the right bar refers to the results of the second campaign. P-values for One-Way ANOVA using sampling campaigns and sampling station as categorical factors for the normalized values of C_w are presented in the graphics (P -value<0.05 indicates significant differences). Additionally, homogeneous groups obtained from the Fisher LSD post hoc test are displayed in colors on the X axis.

The graphic analysis of C-PAHs C_w (Figure 4-4, b) and Heavy PAHs C_w (Figure 4-4, d) showed higher levels for sampling stations C, D, and F. Significant differences between sampling stations were identified for C-PAHs C_w (Fig 4-4, b) and Heavy PAHs C_w (Fig. 4-4, d) (One-way ANOVA p -value <0.009 and <0.025). Also, the Fisher LSD post hoc test showed that sampling station C was different from the other stations in both cases.

The differences between C_w of light and heavy PAHs suggested a domain of light PAHs in PAHs freely dissolved concentration in the Piedras river. Nevertheless, RQ values needs to be considered in order to prioritize critical PAHs congeners in the water body. Distribution of C_w for PAHs that presented exceedance of RQ is shown in Figure 4-5. The One-way ANOVA for the sum of medium risk PAHs

displayed significant differences between sampling stations (p -value < 0.02). Also, Fisher LSD post hoc test showed a homogeneous group formed by sampling stations C and D, showing the relation between the mentioned stations and the main sources of medium risk PAHs due to relative high C_w . Additionally, significant differences between sampling stations were identified for individual medium risk PAHs (One-way ANOVA p -value < 0.02), except for PER. According to the results of the Fisher LSD post hoc test, station C was significantly different from the other stations for FLU and PYR. For C_w of BAP different stations were no identified.

4.1.3.2. Occurrence and spatiotemporal distribution of PCBs:

The sum of PCBs C_w (Σ PCBs) ranged from <1 to 6 pg.L^{-1} (median= 2 pg.L^{-1}), and PCBs with the highest concentration were PCB 28 (<1 to 3 pg.L^{-1} , median was found $<1 \text{ pg.L}^{-1}$), PCB 52 (<1 to 2 pg.L^{-1} , median was found $<1 \text{ pg.L}^{-1}$). Due to low PCBs C_w quantified in Piedras river, calculated RQ only showed values of zero risk for environmental and human health ($RQ < 0.01$) (see Figure 4-6).

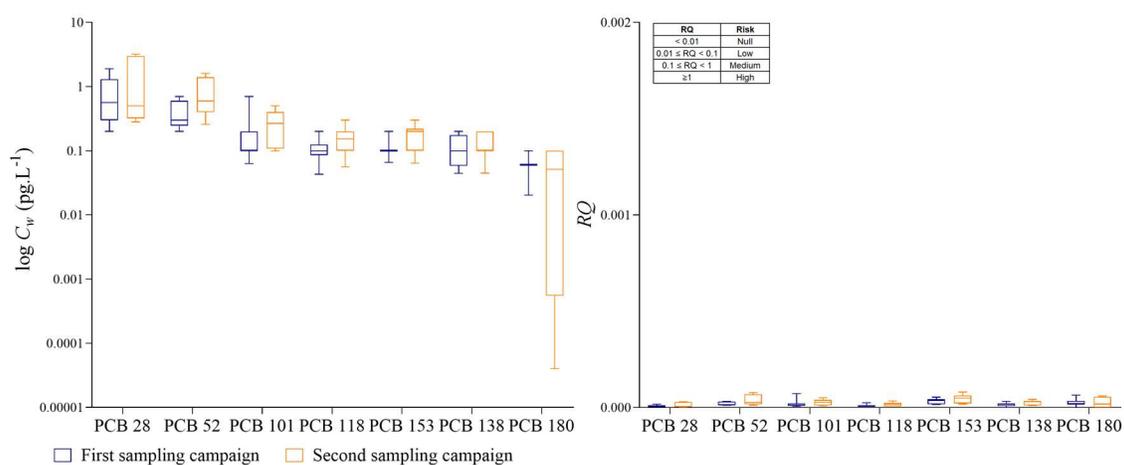


Figure 4-6. Variability (log scale) and RQ of the C_w of 7 PCBs measured on 7 sampling stations in the first sampling campaign (blue box plots) and in the second sampling campaign (orange box plots).

Distribution of Σ PCBs C_w in the sampling stations selected in the Piedras river are presented in Figure 4-7. The one-way ANOVA calculated using sampling campaigns as the categorical factor for the normalized Σ PCBs C_w did not show significant differences between campaigns (p -value > 0.25).

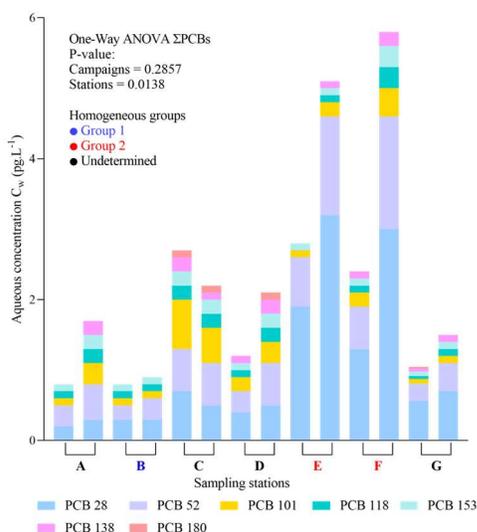


Figure 4-7 Distribution of C_w for 7 PCBs measured PAHs on each sampling station in two sampling campaigns. For each sampling station, the left bar displays the results of the first campaign, while the right bar refers to the results of the second campaign. P -values for One-Way ANOVA using sampling campaigns and sampling station as categorical factors for the normalized values of C_w are presented in the graphics (P -value <0.05 indicates significant differences). Additionally, homogeneous groups obtained from the Fisher LSD post hoc test are displayed in colors on the X axis.

Alternatively, significant differences between sampling stations were identified by applying one-way ANOVA (p -value < 0.015). The results of the Fisher LSD post hoc test showed that stations E and F (sampling stations associated with landfill leachate infiltration and discharge) were different from the other stations, as it can be seen in Figure 4-7. Additionally, for sampling stations E and F it is possible to identify differences of measured C_w between the two sampling campaigns, presenting higher values in the second campaign. Considering only sampling stations E and F, one-Way ANOVA using sampling campaigns as the categorical factor for the normalized values of C_w for Σ PCBs exhibited a P -value of 0.01, supporting the previous observation.

4.1.3.3. Occurrence and spatiotemporal distribution of OCPs:

The C_w of 26 OCPs related compounds (including parental compounds, isomers, and degradation products) were measured below the maximum contaminant levels allowed for drinking water (EU, 2013; USEPA, 2021) in the seven sampling stations selected in the Piedras river. The highest C_w was measured for Dieldrin (DIE) in a range from 401 to 1919 pg.L^{-1} (median=1163 pg.L^{-1}), followed by the sum of lindane isomers (Σ HCH) (34 to 276 pg.L^{-1} , median=133 pg.L^{-1}), the sum of DDE isomers (Σ DDE) (35 to 203 pg.L^{-1} , median=93 pg.L^{-1}) and the sum of DDD isomers (Σ DDD) (44 to 178 pg.L^{-1} , median=90 pg.L^{-1}). In addition, the sum of DDT and degradation products (Σ DDX) ranged from 88 to 396 pg.L^{-1} (median=193 pg.L^{-1}). However, calculated RQ indicates that C_w of the sum of Heptachlor isomers (Σ HEP) (3 to 47 pg.L^{-1} , median=12 pg.L^{-1}) presented high risk ($RQ > 1$), with RQ values higher than 150. Additionally, medium risk levels ($0.1 \leq RQ < 1$) were found for C_w of DIE and the sum of endosulfan isomers (Σ ENDS) (1 to 9 pg.L^{-1} , median=3 pg.L^{-1}). Variability and calculated RQ for C_w of the OCPs measured in the Piedras river are presented in Figure 4-8.

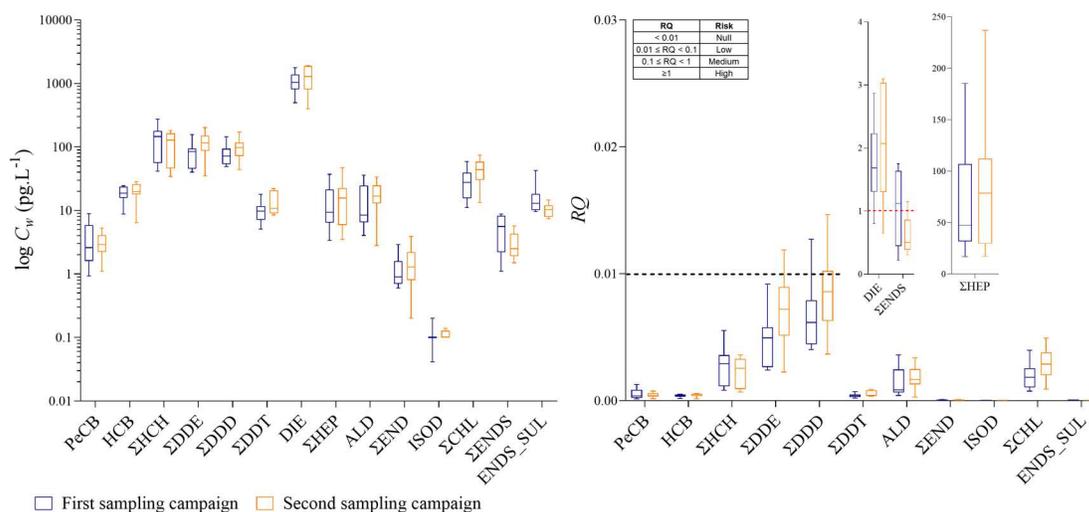


Figure 4-8. Variability (\log scale) and RQ of the C_w for the OCPs measured on 7 sampling stations in the first sampling campaign (blue box plots) and in the second sampling campaign (orange box plots). RQ values above the black dotted line represents low risk values, while RQ values above the red dotted line indicate high risk values.

Results of One-Way ANOVA using sampling campaigns as the categorical factor for the C_w of Σ DDX, Σ HEP, DIE, and Σ ENDS, did not show significant differences between the two sampling campaigns (P -value > 0.15), in agreement with the temporal distribution of the other previously analyzed POPs. On the contrary, the mentioned analysis using sampling stations as categorical factor revealed significant differences between sampling stations for Σ DDX, Σ HEP, DIE (P -value < 0.025), but not for Σ ENDS. Besides, the Fisher LSD post hoc test showed that sampling station A was different from the other stations due to the higher C_w presented at this location, as it can be seen in the graphic analysis of the C_w distribution of Σ HEP, Σ DDX, and DIE on each sampling station

(see figure 4-9, a, b and c). Nevertheless, it is not possible to identify an observable trend in the OCPs C_w .

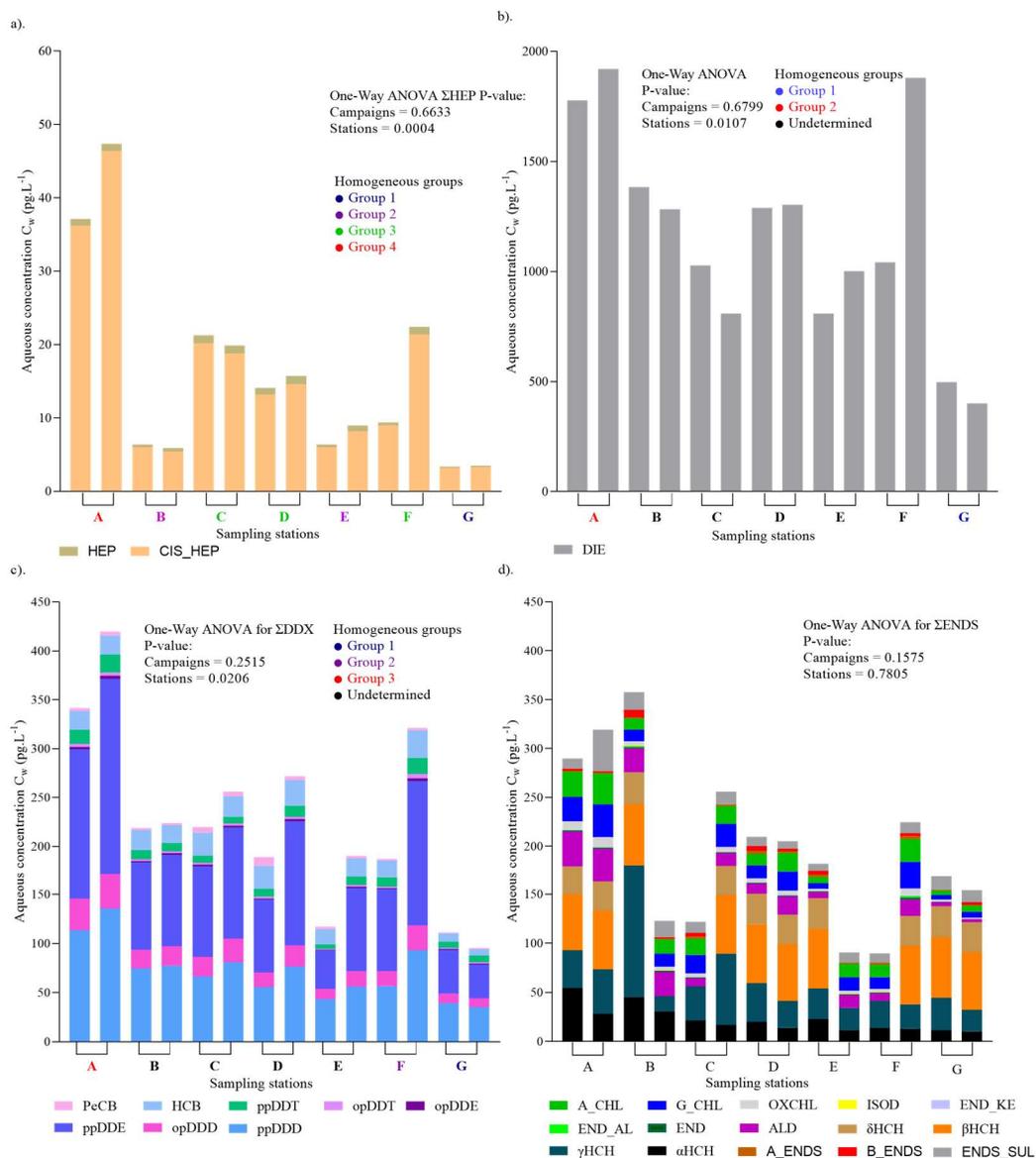


Figure 4-9. Distribution of C_w for a) HEP isomers, b) DIE, c). PeCB, HCB, DDT and degradation products and d). Additional OCPs on each sampling station in two sampling campaigns. For each sampling station, the left bar displays the results of the first campaign, while the right bar refers to the results of the second campaign. P-values for One-Way ANOVA using sampling campaigns and sampling station as categorical factors for the normalized values of C_w are presented in the graphics (P-value<0.05 indicates significant differences). Additionally, homogeneous groups obtained from the Fisher LSD post hoc test are displayed in colors on the X axis.

4.2. Discussion:

4.2.1. Passive sampling performance:

The in situ calibration of passive sampling in the Piedras river showed $^{300}R_s$ in a range of 3.2 (± 0.7) to 53.4 (± 3.6) L.d⁻¹. For comparison, the $^{300}R_s$ obtained in studies developed by Vrana et al. (2018, 2019) using silicone rubbers as passive samplers deployed on running water were 16 L.d⁻¹ on the Danube river (Europe) and 27 L.d⁻¹ on an artificial fish pond effluent. Sobotka et al. (2021)

obtained $^{300}R_s$ in a range from 20.6 (± 6.6) to 29.6 (± 7.7) L.d⁻¹ in marine stationary stations influenced by strong water currents (the Black Sea, Europe) (seawater salinity could affect resulting $^{300}R_s$ by a factor of approximately 1.8). Differences among the estimated $^{300}R_s$ across sampling stations in the Piedras river could be explained by flow conditions and velocity. Values of R_s are expected to be higher when flow rates and turbulence are higher on the sampler surface since faster flow conditions represent thinner water boundary layer (WBL) and, consequently, more effective mass transfer (Vrana et al., 2018). Sampling stations with a dominant turbulent flow and rapid waters, such as stations B and G, showed the highest $^{300}R_s$, in comparison with sampling stations A, C, and F, characterized by lower flow velocity and smoother stream conditions. Furthermore, the ^{300}V ranged from 220 to 2672 L. Higher coefficient of variation of the B estimation may be related to low ^{300}V . In consequence, longer exposure periods would be recommendable to obtain more accurate fit models.

4.2.2. Pollution levels and spatial variation of POPs in the Piedras river:

Overall, the significant PAHs C_w presented medians comparable with means of C_w measured in the Songhua river (Northeast China), a water body impacted by urban settlements and treated wastewater industrial discharges (Yao et al., 2017). By contrast, the medians were higher than means reported for the Liaohe river (Northeast China), a river less intervened by anthropic activities than Songhua river (Yao et al., 2017). On the other hand, the medians of PAHs C_w in the Piedras river were measured 3 to 10 times lower than means of C_w measured in the Danube river (one of the largest river in Europe) (Novák et al., 2018), in the Bosna river (Bosnia and Herzegovina) (Toušová et al., 2019) and in the Sosiani river (Kenya) (Chepchirchir et al., 2017), rivers heavily impacted by agricultural activities and contributions of PAHs from huge cities such as Bratislava, Sarajevo, and Eldoret, respectively. Additionally, the median of PER C_w was higher than means of C_w reported for Sosiani and Songhua rivers. Worldwide comparison of C_w of significant PAHs measured using passive sampling are presented in Table 4-2.

Table 4-2. Range and median of C_w (pg.L⁻¹) of significant PAHs measured in the Piedras River compared with worldwide C_w (pg.L⁻¹) measured in surface waters using passive sampling.

*NAP not included due to poor recoveries and presence in blanks

References	Compound	PER	BAP	PYR	FLU	ΣPAHs15	ΣC-PAHs
This study	Range	48 - 853	3 - 22	178 - 1126	183 - 801	1705 - 10757	50 - 240
	Median	240	8	435	408	2929	108
Bosna river (Bosnia and herzegovina) (Toušová et al., 2019)*	Range		73 - 130	60 - 8300	85 - 8600	1200 - 57000	90 - 2300
	Mean		100	5100	5300	36000	1700
Danube river (East Europa) (Novák et al., 2018)	Range	<66	<46 - 70	1244 - 3292	1463 - 4659	10562 - 45058	272 - 647
	Mean			2004.5	2773.1	21370	382.5
Songhua river (China) (Yao et al., 2017)*	Range	4	3 - 31	71 - 620	110 - 830	1200 - 5900	9 - 67
	Mean		17	178.7	262	3500	28.7
Liaohe river (China) (Yao et al., 2017)*	Range			20 - 120	50 - 270	2700 - 5500	2 - 11
	Mean			67.9	153.3	4416	4.2
Sosiani river (kenya) (Chepchirchir et al., 2017)	Range	40 - 90	40 - 100	140 - 5250	530 - 28200	8540 - 110840	90 - 1070
	Mean	65	72	2260	11390	47350	590

Results of the present study showed that sampling station C (associated with La Union WWTP punctual discharge) presented the highest PAHs C_w in the Piedras river (See section 4.1.2.1). Similar results were reported by Huang et al. (2020) in surface waters of the Taihu basin (China),

where the highest concentrations of ΣPAHs₁₅ were detected in areas close to WWTPs. Indeed, conventional WWTPs have been globally identified as critical long-term sources of PAHs to receiving rivers (Q. Liu et al., 2021).

PAHs could enter WWTP by fuel spillage, runoff and atmospheric deposition to the urban sewage, and domestic and industrial discharge (Z. Liu et al., 2017; Mohammed et al., 2021). In addition, it is necessary to consider non-continuous urban emissions related to stormwater runoff which could transport fractions of POPs available on urban impervious surfaces (Nickel et al., 2021; T. Zhang et al., 2020). Nickel et al. (2021) reported heavy PAHs levels in separate and combine sewer systems 50 to 100 times higher than those measured in urban WWTP discharges in Germany. The mentioned results suggested that urban stormwater runoff significantly contributes to PAHs levels associated with urban wastewater. Recent studies have identified that road runoff is the most important source of PAHs in urban stormwater due to combustion of fossil fuels and brake and tire wear (Gasperi et al., 2014; Wicke et al., 2021). This observation was consistent with the results of

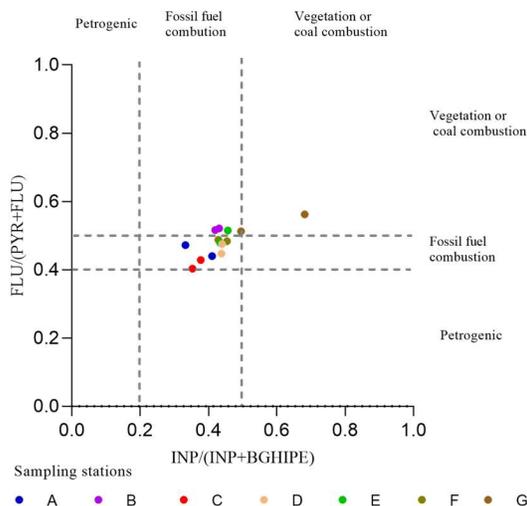


Figure 4-10. Cross plots for PAH diagnostic ratios for PAHs C_w measured in seven sampling stations selected in the Piedras river, including $INP/(INP+BGHIPE)$ and $FLU/(PYR+FLU)$ based on (Tobiszewski & Namie, 2012).

the diagnostic ratios calculated for the measured PAHs C_w (Figure 4-10), which suggested that fossil fuel combustion was the main source of the freely dissolved PAHs detected in the water body. The diagnostic ratios only contribute qualitative information because their use on surface waters is limited (Katsoyiannis & Breivik, 2014). The WWTP of the La Union municipality treats combined domestic wastewater and urban stormwater runoff. Therefore, it is possible to infer that the PAHs C_w presented at sampling station C are representative for the emissions of fossil fuel combustion pollutants in the urban area. In addition, the PAHs levels in the other sampling stations could be attributed to roads located close to the river. Figure 4-10 displays that PAHs sources of the major of the sampling stations could be related to fossil fuel combustion, except for sampling station G more associated with vegetation or coal combustion due to its location

(far from roads and urban area).

The domain of light PAHs C_w over heavy PAHs C_w is related to the higher water solubility and lower $\log K_{ow}$ of light PAHs. By contrast, heavy PAHs are strongly hydrophobic and most likely to accumulate into sediments. Therefore, the spatiotemporal variation of Heavy PAHs C_w is expected to be determined by compound water-sediments partition and sediment resuspension processes. Alternatively, the spatiotemporal variation of Light PAHs C_w would be related to the anthropogenic sources (Y. Wang et al., 2018; Z. Zhao et al., 2021). Medium risk PAHs are potentially contributed by fossil fuel emissions. However, PER C_w could be associated with anaerobic degradation of terrestrial and aquatic organic matter, especially on sediments (Guo & Liao, 2020; Hanke et al., 2019). The absence of significant differences for PER C_w between sampling stations suggested that partition from sediments to the aqueous phase could be the main source of freely dissolved PER in the Piedras river.

On another hand, the median of the measured ΣPCBs C_w was approximately 100 to 250 times lower than the corresponding means reported in surface waters influenced by highly urbanized areas such as the Indus river (Pakistan) (Sohail et al., 2022), the Narragansett Bay (USA) (W. Zhao et al., 2022), the Bosna River (Bosnia and Herzegovina) (Toušová et al., 2019) and the Danube river (East

Europe) (Novák et al., 2018). Also, the obtained median were 500 times lower than means Σ PCBs C_w reported in altered coastal aquatic systems in Costa Rica (see Table 4-3). The presence of PCBs in the Piedras river is critical for aquatic organisms despite the relative low C_w and zero risk RQ due to their extreme bioaccumulation potential (Sobotka et al., 2021).

Table 4-3. Range and median of C_w (pg.L^{-1}) of Σ PCBs measured in the Piedras River compared with C_w (pg.L^{-1}) measured in surface waters worldwide using passive sampling.

References	Compound	Σ PCBS
This study	Range	>1 - 6
	Median	2
Indus river (Pakistán) (Sohail et al., 2022)	Range	3 - 230
	Median	83.65
Narragansett Bay (USA) (W. Zhao et al., 2022)	Range	6.39 - 1088
	Mean	111.9
Bosna river (Bosnia and Herzegovina) (Toušová et al., 2019)	Range	26 - 180
	Mean	110
Coastal aquatic system (Costa Rica) (Rodríguez et al., 2019)	Range	2.5 - 2101
	Mean	495.5
Danube river (East Europa) (Novák et al., 2018)	Range	158 - 369
	Mean	241.5

As expected, higher C_w were found for low $\text{Log } K_{ow}$ low chlorinated PCBs (associated with usage of PCB containing materials). Alternatively, low C_w values for high hydrophobic highly chlorinated PCBs could be explained by PCB-sediment sorption, since PCBs are most likely to partition into sediments and then to be released to the water column (Ndunda & Wandiga, 2020; W. Zhao et al., 2022). Indeed, a study conducted by Belháčová-Minaříková et al. in Danube river (2020) described $\text{Log } K_{ow}$ proportional partitioning of PCBs from sediment to pore water and pore water C_w corresponding to surface water. The highest Σ PCBs C_w were measured in the sampling stations located downstream to the La Unión landfill (section 4.1.2.2). PCBs levels on sampling stations E could be related to PCBs the punctual discharge of leachate, since landfills have been established as important PCBs sources to surface waters, specifically derived from electronics and plastic waste (Arp et al., 2020; Weber et al., 2011).

Alternatively, high Σ PCBs C_w measured in sampling station F could come from infiltration of landfill leachate. Indeed, Gabryszewska & Gworek (2021) measured the abundance of low PCBs in deep soils and groundwater samplers close to a landfill in Poland. Additionally, Narváez et al. (Submitted) reported that fractions of hydrophobic organic pollutants could be leached from waste columns despite the sorption properties of soil layers used as cover material in La Union Landfill. Moreover, mobility of PCBs in soils could be enhanced by the PCBs-hydrophobic soil fraction sorption process (especially for low chlorinated PCB) and consequently increase PCBs transport to surface and groundwater (Garrido et al., 2021; T. Wang et al., 2010). This observation could explain the temporal variation of Σ PCBs C_w between sampling stations E and F in the two campaigns since factors such as precipitation could accelerate the transport of PCBs from soils. Major of the solid waste disposed of in La Union Landfill comes from domestic activities that take part in the urban area. Consequently, main sources of PCBs C_w could be attributed to urban activities.

Low PCBs C_w measured in the remaining sampling stations could be associated with atmospheric deposition of global background PCBs levels. In fact the reported done by Sobotka et al. (2021) of freely dissolved concentration of Σ PCBs (3.44 pg.L^{-1}) in the Atlantic ocean illustrates the background PCBs pollution in marine systems of the southern hemisphere ($<1 - 5 \text{ pg.L}^{-1}$). Nevertheless, studies conducted in Panguipulli lake (Chile) indicates that surface waters could role as secondary source of atmospheric PCBs via volatilization (Luarte et al., 2022). Results presented in Table 4-3 fit on the range of background PCBs C_w . However, some stations did not present similar behavior, indicating local sources as it was presented before. Therefore, further analysis including atmospheric sampling would be needed to identify air-water diffusive processes that take part in the Piedras basin.

Finally, medians and ranges of the prioritized OCPs C_w in the Piedras river were similar to the corresponding OCPs detected in the Indus river, heavily intervened by agricultural and urban

activities in Pakistan. Historical usage of OCPs has been identified as the main source of this pollutants in the Indus river (Sohail et al., 2022). On another hand, detected OCPs medians were lower than means reported in surface waters of the highly urbanized Narragansett Bay (USA), where the main sources were attributed for soil containing OCPs residues (W. Zhao et al., 2022). On the other hand, the present study reported higher C_w medians of DIE, Σ ENDS, and Σ DDX in comparison to means reported for water bodies studied in low intervened subalpine southern and southeastern mountains in Brazil (Meire et al., 2012). Median Σ DDX C_w measured in Piedras river were comparable to mean Σ DDX C_w detected in coastal aquatic systems in Costa Rica (Rodríguez et al., 2019), but relative low taking into consideration mean Σ DDX C_w reported for the Danube river, which presents great dilution capacity (Novák et al., 2018) (see Table 4-4).

Table 4-4. Range and median of C_w ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) of significative OCPs measured in the Piedras River compared with C_w ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) measured in surface waters worldwide using passive sampling.

References	Compound	Σ HEP	DIE	Σ ENDS	Σ DDX
This study	Range	3 - 47	401 - 1919	1 - 9	88- 396
	Median	12	1163	3	193
Indus river (Pakistán) (Sohail et al., 2022)	Range		<LOD – 18.45	<LOD – 12.83	0.84 – 224.24
	Median		1.32	3.53	47.37
Narragansett Bay (USA) (W. Zhao et al., 2022)	Range	5.01 - 726.42		27.81 - 264.98	11.92 - 1926.9
	Mean	85.49		116.6	233.14
Coastal aquatic system (Costa Rica) (Rodríguez et al., 2019)	Range		420		9 - 440
	Mean				128.3
Bosna river (Bosnia and herzegovina) (Toušová et al., 2019)	Range				4 - 44
	Mean				25
Danube river (East Europa) (Novák et al., 2018)	Range				61 – 1240
	Mean				323
South and southeast Brazil (Brazil) (Meire et al., 2012)	Range		15.4 - 30.8	0.1 - 0.8	0.25 - 0.34
	Mean		22.6	0.4	0.3

Measured OCPs C_w could be related with their past application in agricultural and urban activities, since HEP, DIE and DDT were totally banned in Colombia in 1993, and ENDS were partially banned in 1997 (ICA, 2021). In fact, the results of the ratio of Σ DDT/(Σ DEDE + Σ DDDD) (used to estimate recent or past usage of DDT in watersheds (Sohail et al., 2022; Y. Wang et al., 2018)) were < 1 at all sampling stations (median=0.06), suggesting that the Σ DDX C_w measured in the Piedras river potentially comes from past application of DDT in the Piedras basin. Similarly, based on the mentioned analysis, we propose that possible degradation of HEP could be estimated by the ratio of HEP/CIS_{HEP}. The results suggested that Σ HEP C_w comes also from past usage of HEP (median=0.06).

In addition, the ratio between DIE C_w (degradation product) and ALD C_w (parental compound) indicated historical usage of ALD in the watershed (median=0.01). High levels of DIE C_w in the Piedras river could be attributed to the technical application of ALD, which are directly applied to soil. Furthermore, the migration of DIE and ALD to surface and groundwater is very slow since they tend to strongly bind to soil (Karadeniz & Yenisooy-Karakaş, 2015). However, it is necessary to consider possible current use of ALD and also commercial DIE in the study area due to the relatively high DIE C_w (Y. Zhang et al., 2021). In the same way, the results for Σ ENDS/ENDS_{SUL} ratio (median=0.3) and A_{ENDS}/B_{ENDS} ratio (median=0.6) indicated past application of ENDS in agricultural areas (Kim et al., 2020).

The obtained spatial distribution of OCPs C_w displayed no observable trends (Figure 4-9). Therefore, their sources could be associated with distributed non-punctual rural sources strongly related to historical agricultural activities across the watershed, contrary to PAHs and PCBs, which are associated with punctual discharges. Once in the soil, OCPs can be released to streams by surface runoff and erosion. Also, OCPs can reach freely dissolved phase from resuspension and partition from sediments, which are their natural sink on aquatic systems (Karadeniz & Yeniso-Y-Karakaş, 2015; Y. Wang et al., 2018). Transport of organic pollutants from non-point sources is determined by complex factors such as watershed shape, topography, overland flow, erosion process, and LULC structure and distribution pattern (Dai et al., 2017; Q. Wang et al., 2018). It can be seen in high OCPs C_w measured on sampling station A, potentially attributed to the tillage of strawberry, potato, and flowers crops close to the river which could mobilize legacy OCPs accumulated in soil. Indeed, we hypothesize that low-slope characteristics in the upper basin may be generating an OCPs slow dosing effect over the river, posing a serious threat to users of the water resource. The implication of the mentioned factors over the distribution of OCPs and other POPs included in the present study will be discussed in the following chapters.

4.2.3. Temporal distribution of POPs in the Piedras river:

Recent studies have reported the implication of precipitation and temperature over temporal variation of PAHs concentration in surface water (Sarria-Villa et al., 2016). Consequently, the absence of temporal variation in C_w of measured POPs in the Piedras river in the two sampling campaigns could be related to climatic factors that took part in the study area. Specifically, La Niña climatic event (cold phase of El Niño Southern Oscillation (ENSO)) was present from September 2020 to May 2021 (WMO, 2021), potentially inducing extreme rainfall and streamflow in Colombia, usually associated with heavy rains and flooding (Salas et al., 2020). Therefore, the precipitation regime did not follow the expected bimodal seasonality (rainy season between October and November and dry season between December and February (IDEAM, 2019)), and differences between POPs C_w in dry and wet periods could not be assessed in the conducted sampling. The implication of observed precipitation over POPs C_w associated with watershed morphometry, topography, and Land Use/Land Cover are discussed in detail in Chapter 5.

4.3. Conclusions:

Passive sampling of PAHs, PCBs, and OCPs in the 7 sampling stations evaluated in the Piedras river showed good performance for a wide range of target compounds. Despite that POPs C_w were measured below the EPA and UE maximum contamination levels, Risk Quotient analysis was the key to prioritizing significant compounds which could affect environmental and human health in the study area. The main source of the EPA prioritized PAHs was the WWTP of La Union municipality, which discharges combined treated domestic wastewaters and urban stormwater runoff (containing fossil-fuel related PAHs washed off from impervious surfaces) to the Piedras river. Medium risk values of PER C_w were attributed to natural formation in soil and sediments due to anaerobic degradation of organic materials. On another hand, La Union's landfill leachate discharge and infiltration were identified as the principal sources of low-risk PCBs C_w to the Piedras river, potentially from electronic and plastic waste disposed of in the landfill. Therefore, domestic activities that take part in the urban area of the municipality, especially fossil fuel combustion and solid waste generation, are indicated as the anthropic activities that affect most of the Piedras river water quality due to the contribution of PAHs and PCBs. Finally, Spatial distribution and estimated ratios between C_w of parental and degradation products of medium risk OCPs detected in the Piedras river showed that past usage was the main source of legacy OCPs, especially from non-point sources such as crops and agricultural area, which could have pollutants been leached in a slow way due to low-slope topographic conditions of the upper basin. Finally, another source of POPs in the dissolved phase could be related to sediments, frequently found as the natural fate of hydrophobic compounds.

4.4. References:

- Arp, H., Morin, N. A. O., Andersson, P. L., Hale, S. E., Wania, F., Breivik, K., & Breedveld, G. D. (2020). The presence, emission and partitioning behavior of polychlorinated biphenyls in waste, leachate and aerosols from Norwegian waste-handling facilities. *Science of the Total Environment*, 715, 136824. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136824>
- Belháčová-Minaříková, M., Smedes, F., Rusina, T. P., & Vrana, B. (2020). Application of equilibrium passive sampling to profile pore water and accessible concentrations of hydrophobic organic contaminants in Danube sediments. *Environmental Pollution*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115470>
- Chepchirchir, B. S., Paschke, A., & Schüürmann, G. (2017). Passive sampling for spatial and temporal monitoring of organic pollutants in surface water of a rural-urban river in Kenya. *Science of the Total Environment*, 601–602, 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.143>
- Dai, X., Zhou, Y., Ma, W., & Zhou, L. (2017). Influence of spatial variation in land-use patterns and topography on water quality of the rivers inflowing to Fuxian Lake, a large deep lake in the plateau of southwestern China. *Ecological Engineering*, 99, 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.011>
- EU. (2013). *DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 august 2013*.
- Gabryszewska, M., & Gworek, B. (2021). Municipal waste landfill as a source of polychlorinated biphenyls releases to the environment. *Peerj*, 2018. <https://doi.org/10.7717/peerj.10546>
- Garrido, T., Mendoza, J., Varela, P., Mejía, E., & Álvarez, X. (2021). Interaction between polychlorinated biphenyls and dissolved organic matter of different molecular weights from natural and anthropic sources. *Journal of Environmental Management*, 299(September), 113645. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113645>
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M., & others. (2014). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(8), 5267–5281.
- Guo, J., & Liao, H. (2020). In-situ formation of perylene in lacustrine sediments and its geochemical significance. *Acta Geochimica*. <https://doi.org/10.1007/s11631-020-00400-y>
- Hanke, U. M., Lima-braun, A. L., Eglinton, T. I., Donnelly, P., Galy, V., Poussart, P., Huguen, K., McNichol, A. P., Xu, L., & Reddy, C. M. (2019). *Significance of Perylene for Source Allocation of Terrigenous Organic Matter in Aquatic Sediments*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02344>
- Huang, Y., Sui, Q., Lyu, S., Wang, J., & Huang, S. (2020). Tracking emission sources of PAHs in a region with pollution-intensive industries, Taihu Basin: From potential pollution sources to surface. *Environmental Pollution*, 264, 114674. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114674>
- ICA. (2021). *RESTRICCIONES, PROHIBICIONES Y SUSPENSIÓN DE REGISTROS DE PLAGUICIDAS DE USO AGRÍCOLA EN COLOMBIA*.
- IDEAM. (2019). *Estudio Nacional del Agua 2018* (p. 452). Ideam.
- Karadeniz, H., & Yenisoy-Karakaş, S. (2015). Spatial distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides in water and soil samples in Bolu, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(94). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4329-5>
- Katsoyiannis, A., & Breivik, K. (2014). Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental Pollution*, 184, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>
- Kim, L., Jeon, J. W., Son, J. Y., Kim, C. S., Ye, J., Kim, H. J., Lee, C. H., Hwang, S. M., & Choi, S. D. (2020). Nationwide levels and distribution of endosulfan in air, soil, water, and sediment in South Korea. *Environmental Pollution*, 265, 115035. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115035>
- Liu, Q., Xu, X., Lin, L., & Wang, D. (2021). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in the effluents of wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 789(18), 147911. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147911>
- Liu, Z., Li, Q., Wu, Q., Kuo, D. T. F., Chen, S., Hu, X., Deng, M., Zhang, H., & Luo, M. (2017). *Removal Efficiency and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Typical Municipal Wastewater Treatment Facility in Guangzhou, China*. <https://doi.org/10.3390/ijerph14080861>
- Luarte, T., Tucça, F., Nimptsch, J., Woelfl, S., Casas, G., Dachs, J., Chiang, G., Pozo, K., Barra, R., & Galbán-Malagón, C. (2022). Occurrence and air-water diffusive exchange legacy persistent organic pollutants in an oligotrophic north Patagonian lake. *Environmental Research*, 204(September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112042>
- Meire, R. O., Lee, S. C., Yao, Y., Targino, A. C., Torres, J. P. M., & Harner, T. (2012). Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. *Atmospheric Environment*, 59, 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.018>
- Mohammed, R., Zhang, Z., Jiang, C., Hu, Y., Liu, L., & Ma, W. (2021). *Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater Treatment*.
- Ndunda, E. N., & Wandiga, S. O. (2020). Spatial and temporal trends of polychlorinated biphenyls in water and sediment from Nairobi River, Kenya. *Environmental Monitoring and Assessment*, 120(600).
- Nickel, J. P., Sacher, F., & Fuchs, S. (2021). Up-to-date monitoring data of wastewater and stormwater quality in Germany. *Water Research*, 202(July), 117452. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117452>

- Novák, J., Vrana, B., Rusina, T., Okonski, K., Grabic, R., Neale, P. A., Escher, B. I., Macová, M., Ait-aissa, S., Creusot, N., Allan, I., & Hilscherová, K. (2018). Effect-based monitoring of the Danube River using mobile passive sampling. *Science of the Total Environment*, *636*, 1608–1619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.201>
- Rodríguez, C. J., David, S., Šimon, A., Imar, V., Rivera, M., & Lohmann, R. (2019). Passive Sampling of Persistent Organic Pollutants in Four Coastal Aquatic Systems of Puerto Rico: A Pilot Study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *0123456789*. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02731-w>
- Salas, H. D., Poveda, G., Mesa, Ó. J., & Marwan, N. (2020). Generalized Synchronization Between ENSO and Hydrological Variables in Colombia: A Recurrence Quantification Approach. *Frontiers in Applied Mathematics and Statistics*, *6*(March), 1–20. <https://doi.org/10.3389/fams.2020.00003>
- Sarria-Villa, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., & Schuhmacher, M. (2016). Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of the Total Environment*, *540*, 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Sobotka, J., Lammel, G., Slobodník, J., Schink, A., Prokeš, R., & Vrana, B. (2021). Dynamic passive sampling of hydrophobic organic compounds in surface seawater along the South Atlantic Ocean east-to-west transect and across the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, *168*(October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112375>
- Sohail, M., Ali Musstjab Akber Shah Eqani, S., Bokhari, H., Zaffar Hashmi, M., Ali, N., Alamdar, A., Podgorski, J. E., Adelman, D., & Lohmann, R. (2022). Freely dissolved organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) along the Indus River Pakistan: spatial pattern and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(43), 65670–65683. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20418-4>
- Toušová, Z., Vrana, B., Smutná, M., Novák, J., Klučárová, V., Grabic, R., Slobodník, J., Giesy, J. P., & Hilscherová, K. (2019). Analytical and bioanalytical assessments of organic micropollutants in the Bosna River using a combination of passive sampling, bioassays and multi-residue analysis. *Science of the Total Environment*, *650*, 1599–1612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.336>
- USEPA. (1993). Other carcinogenic PAHs. In *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. EPA/600/R-93/089.
- USEPA. (2021). *National Recommended Water Quality Criteria - United States Environmental Protection Agency*. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>
- Vrana, B., Rusina, T., Okonski, K., Prokeš, R., Carlsson, P., Kopp, R., & Smedes, F. (2019). Chasing equilibrium passive sampling of hydrophobic organic compounds in water. *Science of the Total Environment*, *664*, 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.242>
- Vrana, B., Smedes, F., Allan, I., Rusina, T., Okonski, K., Hilscherová, K., Novák, J., Tarábek, P., & Slobodník, J. (2018). Mobile dynamic passive sampling of trace organic compounds: Evaluation of sampler performance in the Danube River. *Science of the Total Environment*, *636*, 1597–1607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.242>
- Vrana, B., Smedes, F., & Hilscherová, K. (2020). Passive Sampling of Waterborne Contaminants. In T. Seiler & M. Brinkmann (Eds.), *In Situ Bioavailability and Toxicity of Organic Chemicals in Aquatic Systems*. Methods in Pharmacology and Toxicology. https://doi.org/10.1007/7653_2020_43
- Wang, Q., Liu, R., Men, C., & Guo, L. (2018). Application of genetic algorithm to land use optimization for non-point source pollution control based on CLUE-S and SWAT. *Journal of Hydrology*, *560*, 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.03.022>
- Wang, T., Wang, Y., Fu, J., Wang, P., Li, Y., Zhang, Q., & Jiang, G. (2010). Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands. *Chemosphere*, *81*(8), 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.045>
- Wang, Y., Zhang, S., Cui, W., Meng, X., & Tang, X. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River basin, China: Seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Science of the Total Environment*, *618*, 419–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.066>
- Weber, R., Watson, A., Forter, M., & Oliaei, F. (2011). Persistent organic pollutants and landfills – a review of past experiences and future challenges. *Journal of Environmental Management*, *299*, 113654. <https://doi.org/10.1177/0734242X10390730>
- Wicke, D., Matzinger, A., Sonnenberg, H., Caradot, N., Schubert, R. L., Dick, R., Heinzmann, B., Dünbier, U., von Seggern, D., & Rouault, P. (2021). Micropollutants in urban stormwater runoff of different land uses. *Water (Switzerland)*, *13*(9). <https://doi.org/10.3390/w13091312>
- WMO. (2021). *El Niño/La Niña Update - May 2021* (pp. 1–5). World Meteorological Organization. <https://doi.org/10.46883/onc.3505>
- Yao, Y., Huang, C. L., Wang, J. Z., Ni, H. G., Yang, Z. Y., Huang, Z. Y., Bao, L. J., & Zeng, E. Y. (2017). Significance of Anthropogenic Factors to Freely Dissolved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Freshwater of China. *Environmental Science and Technology*, *51*(15), 8304–8312. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02008>
- Zhang, T., Xiao, Y., Liang, D., Tang, H., Yuan, S., & Luan, B. (2020). Rainfall Runoff and Dissolved Pollutant Transport Processes Over Idealized Urban Catchments. *Frontiers in Earth Science*, *8*(July), 1–14. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00305>
- Zhang, Y., Zhang, H., & Yang, M. (2021). Profiles and risk assessment of legacy and current use pesticides in urban rivers in Beijing, China. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(29), 39423–39431. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13140-0>
- Zhao, W., Cai, M., Adelman, D., Khairy, M., Lin, Y., Li, Z., Liu, H., & Lohmann, R. (2022). Legacy halogenated organic

contaminants in urban-influenced waters using passive polyethylene samplers: Emerging evidence of anthropogenic land-use-based sources and ecological risks. *Environmental Pollution*, 298(January), 118854. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118854>

Zhao, Z., Gong, X., Zhang, L., Jin, M., Cai, Y., & Wang, X. (2021). *Riverine transport and water-sediment exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the middle-lower Yangtze River , China*. 403(May 2020).

5. Efecto de la precipitación y el paisaje sobre las concentraciones acuosas de OCPs detectadas en el río Piedras.

La cuenca del río Piedras presenta condiciones geomorfológicas y de configuración de coberturas y usos del suelo (CyUS) particulares que determinan la dinámica hidrológica de la cuenca y tienen el potencial de influir sobre las concentraciones acuosas (C_w) de POPs generados en fuentes no puntuales en el río Piedras. A lo anterior se suma el efecto que puede generar la variabilidad de la precipitación sobre los aportes de estos contaminantes desde las fuentes mencionadas. En este orden de ideas, se realizó el cálculo de parámetros de precipitación, morfometría, geomorfología y configuración de CyUS tomando como referencia las áreas de drenaje correspondientes a las estaciones de muestreo pasivo seleccionadas en el río Piedras, y mediante análisis de regresión múltiple de paso hacia atrás, se identificó que en conjunto estos parámetros explican aproximadamente el 83% de la variabilidad de las C_w de OCPs residuales detectados en el cuerpo hídrico. Factores como la Longitud de Flujo Terrestres (LOF) y el índice topográfico (TI) son los que generan la mayor influencia sobre los niveles de estos contaminantes en el agua, sugiriendo que el mayor aporte de OCPs residuales al río Piedras se genera desde regiones de pendientes bajas, a través de procesos de escorrentía e infiltración y por la vocación agrícola de este sector. Adicionalmente, la configuración de las coberturas agrícolas y la precipitación también presentan un efecto significativo sobre la variabilidad de las C_w de OCPs en el cuerpo hídrico. De manera complementaria, se plantearon escenarios futuros de CyUS para la cuenca del río Piedras contemplando escenarios de uso sostenible, intensivo y tendencial, y mediante el cálculo de los parámetros mencionados, se evidenció que el escenario de uso intensivo sería el más crítico para el aumento de C_w de POPs en el río Piedras. Además, se identificó la existencia de un conflicto de uso del suelo por subutilización de áreas con vocación agrícola, sugiriendo que el aprovechamiento sostenible de la cuenca requerirá de la implementación de medidas de manejo necesarias para disminuir el aporte de POPs desde fuentes no puntuales sobre el cuerpo hídrico.

Abreviaturas:

C_w= Concentración acuosa

CyUS= Coberturas y Usos del Suelo

D_a= Densidad de drenajes

ED= Edge Density

LOF= Longitud de flujo terrestre

LS= Factor LS

LSI= Landscape Index

SDII= Simple Daily Intensity Index

ETCCDI= Expert Team on Climate Change Detection and Index

POPs= Persistent Organic Pollutants

TI= Topographic Index

EDA= ED agricultura

EDP= ED pastizales

LSIL= LSI paisaje

LSIA= LSI agricultura

LSIP= LSI pastizales

ΣR-OCPs= sumatoria de OCPs con niveles de riesgo medio y alto

PAHs= Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PCBs= Polychlorinated Biphenyls

OCPs= Organochlorine pesticides

PBOT= Plan Básico de Ordenamiento Territorial

POMCA= Plan de Ordenamiento y Manejo de Cuenca

DDD= Dichlorodiphenyldichloroethane

DDE= dichlorodiphenyldichloroethylene

DDT= Dichlorodiphenyltrichloroethane

DIE= Dieldrin

ENDS= Endosulfan

HEP= Heptachlor

5.1. Resultados:

5.1.1. Variables de precipitación, topográficas, morfométricas y de configuración de CyUS:

En primer lugar, se realizó la delimitación de las áreas de drenaje correspondientes a cada una de las estaciones de muestreo seleccionadas sobre el río Piedras, empleando la metodología descrita en la sección 2.1.3.A del capítulo 2. Este método, ha sido empleado en investigaciones orientadas a evaluar relaciones entre parámetros físicoquímicos de calidad del agua y variables geomorfológicas y de configuración de CyUS (Mainali & Chang, 2020; Tu, 2013). Posteriormente, se evaluaron las diferencias en la precipitación entre las dos campañas de muestreo pasivo realizadas a lo largo del río Piedras, mediante el cálculo del índice de intensidad diaria de la precipitación (SDII, por sus siglas en inglés) (mm/día), propuesto por la ETCCDI (Zhang et al., 2011), conforme a la metodología descrita en la sección 2.3.1.). Los resultados indican, un comportamiento de intensidad de las lluvias similar para ambos períodos. En la Figura 5-1 se presenta el mapa de SDII calculado para las dos campañas de muestreo y los valores promedios respectivos para cada área de drenaje delimitada en la cuenca del río Piedras.

En general, las diferencias en los valores de SDII son mínimas (orden de 0,2 a 0,4 mm/día) para los dos períodos de muestreo pasivo realizados en el río Piedras. Los escenarios de precipitación encontrados evidencian un comportamiento diferente al contemplado inicialmente durante el diseño experimental, que se esperaba correspondiera a un escenario de transición de temporada lluviosa a seca en el primer periodo de muestreo (septiembre a noviembre) y una temporada seca en el segundo periodo (noviembre a enero) (ver sección 3.4). Estos escenarios, se relacionan con la ocurrencia de la fase fría del fenómeno del Niño Oscilación del Sur (fenómeno de La Niña) entre los meses de septiembre de 2020 a mayo de 2021 (WMO, 2021), el cual puede inducir lluvias más intensas (Salas et al., 2020).

Adicionalmente, se realizó el cálculo de variables topográficas, morfométricas y de configuración de CyUS para las áreas de drenaje, con el objetivo de identificar el efecto ejercido por las condiciones paisajísticas de la cuenca hidrográfica sobre las concentraciones libres disueltas de POPS detectadas en el río Piedras (Ver capítulo 4). En la tabla 5-1, se presentan los resultados obtenidos para las variables paisajísticas calculadas para cada área de drenaje.

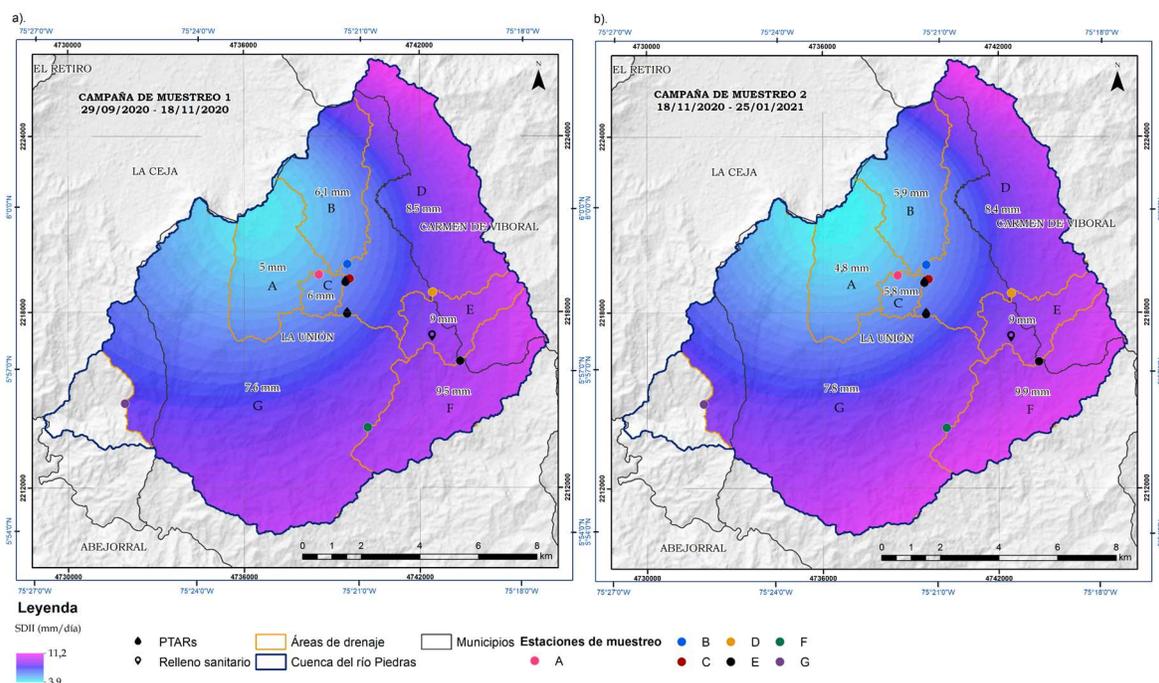


Figura 5-1. Valores de SDII (Simple Daily Intensity Index) (mm/día) calculados para la primera campaña de muestreo (a) y para la segunda campaña de muestreo (b) sobre la cuenca del río Piedras. Los valores incluidos dentro de las áreas de drenaje corresponden a la SDII media calculada para cada una de estas áreas.

Los valores bajos del factor LS obtenidos para las áreas de drenaje A, B, C y D presentados en la Tabla 5-1, se relacionan con un bajo potencial de pérdida de suelo debido a pendientes suaves, mientras que para las áreas de drenaje E, F y G los valores altos del factor LS indican una prevalencia de procesos erosivos debido a las mayores pendientes en estas zonas. De igual manera, los resultados para TI en las áreas de drenaje de la cuenca alta corresponden a áreas con una mayor tendencia de acumulación de agua con respecto a las áreas de la cuenca baja, donde la tendencia dominante es el flujo rápido de la escorrentía. Los valores obtenidos para LOF que indican que las aguas de escorrentía deberán recorrer una mayor extensión de terreno para alcanzar los drenajes en las áreas de drenaje A, B C y D, en contraste con las áreas de drenaje E, F y G, donde las aguas de escorrentía deben recorrer una menor distancia para incorporarse a los drenajes.

Tabla 5-1. Resultados de las variables topográficas, morfométricas y de configuración de CyUS en las áreas de drenaje delimitadas sobre la cuenca del río Piedras. Descripción detallada de las variables puede ser encontrada en la sección 2.3.1., donde TI = Topographic Index, LOF= Longitud de Flujo Terrestre, CyUS= Coberturas y Usos del suelo, ED = Densidad de bordes, LSI= Landscape Shape Index. (Detalles metodológicos en el capítulo 2, sección 2.1.3.A)

Componente	Variable	Área de drenaje						
		A	B	C	D	E	F	G
Topográfico	Factor LS	0,73	0,69	0,39	0,86	1,13	1,45	1,84
	TI	6,88	6,83	7,21	6,68	6,52	6,15	6,01
Morfométrico	LOF	0,9	0,65	0,79	0,59	0,55	0,44	0,47
Configuración de CyUS	ED (m/Ha)							
	Agricultura (EDA)	14,18	15,14	27,08	21,27	17,89	12,85	8,62
	Pastizales (EDP)	29,35	27,29	41,88	38,55	39,48	53,54	44,99
	LSI							
	Paisaje (LSIL)	4,26	4,18	3,21	7,56	4,66	7,88	11,44
	Agricultura (LSIA)	4,76	5,33	2,87	8,81	4,48	5,99	8,86
Pastizales (LSIP)	3,94	3,81	3,79	7,65	4,39	8,45	11,73	

Los resultados obtenidos para la variable EDA (asociada con extensión y nivel de segmentación de coberturas agrícolas), indican que en las áreas de drenaje C y D se presenta la mayor densidad de bordes para parches agrícolas, mientras que las áreas de drenaje F y G presentan una menor densidad de bordes. Con relación a la variable EDP (asociada con extensión y nivel de segmentación de pastizales), la mayor densidad de bordes se presenta en las áreas de drenaje F y G, en comparación con las áreas de drenaje A y B, donde se presenta una menor densidad. Lo anterior representa que el centro de la cuenca contará con un dominio de coberturas agrícolas, mientras que la parte baja de la cuenca se caracterizará por presentar extensiones de pastizales.

De manera complementaria, se cuantificó el nivel de agregación de las coberturas agrícolas (LSIA) y pastizales (LSIP). Concretamente, las coberturas agrícolas se encuentran más dispersas en las áreas de drenaje G y D, mientras que en el área de drenaje C estas coberturas se encuentran concentradas, como sucede también con los pastizales, presentando los valores más bajos de LSIP. Sin embargo, los pastizales presentes en las áreas de drenaje F y G presentan la mayor dispersión. Esta tendencia se ve confirmada por los valores obtenidos de LSI contemplando la totalidad de las coberturas presentes en cada área de drenaje (LSIL), los cuales indican que las áreas A, B y C presentaron un alto nivel de agregación de las coberturas. En contraste, las estaciones D, F y G presentan una configuración de CyUS dispersas y de mayor complejidad.

5.1.2. Análisis de regresión múltiple:

Las concentraciones acuosas de los plaguicidas organoclorados (OCPs) fue correlacionada con variables tales como intensidad de la precipitación geomorfología y onfiguración de las CyUS mediante un análisis de regresión múltiple de paso hacia atrás. En el análisis, solo fue considerada como variable respuesta la suma de las C_w de OCPs con niveles de riesgo medio y alto (ΣR -OCPs), dado que los niveles de PAHs y PCBs provienen de fuentes puntuales, como son los vertimientos de la PTAR principal y del relleno sanitario del municipio de La Unión (ver capítulo 4, sección 4.2). Como resultado del análisis de regresión múltiple, se obtuvo la siguiente expresión (tabla 5.2):

Tabla 5-2. Resultados de análisis de regresión múltiple de paso hacia atrás para las C_w de ΣR -OCPs detectados en el río Piedras y variables de precipitación, geomorfológicas y de configuración de CyUS. P-valor<0,05 para ANOVA representa significancia estadística del modelo. P-valor>0,05 para Durbin-Watson indica ausencia de autocorrelación entre los datos.

Variable respuesta	Ecuación de regresión	R ²	R ² ajustado	ANOVA	Durbin – Watson
ΣR -OCPs	$-73027,8 + 1102,8 \text{ SDII} + 10175,1 \text{ TI} + 3363,8 \text{ LOF} - 438,7 \text{ EDA} + 61,9 \text{ EDP} + 292,4 \text{ LSIL}$	0,91	0,83	0,0023	0,1974

Las variables explicativas seleccionadas mediante el análisis de regresión múltiple de paso hacia atrás (SDII, TI, LOF, EDA, EDP y LSIL), explican el 83% de la variabilidad de las C_w de ΣR -OCPs. Las variables de mayor influencia sobre los niveles de ΣR -OCPs son LOF, SDII y TI, las cuales se asocian de forma positiva con la variable respuesta. Lo anterior indica que factores relacionados con la forma de la cuenca, tales como recorridos extensos de la escorrentía, pendientes suaves con potencial para acumular agua y episodios de alta intensidad de precipitación se relacionan con mayores niveles de C_w de los OCPs residuales (fracciones restantes de plaguicidas aplicados años antes de su prohibición) en la cuenca del río Piedras. Estos resultados reflejan la magnitud del impacto que tiene la forma de la cuenca sobre el transporte de POPs provenientes de fuentes no puntuales hacia la fuente hídrica.

En contraste, las variables de configuración de CyUS presentan menor peso sobre la variabilidad de las concentraciones acuosas de ΣR -OCPs. Se destaca la relación inversa presentada por la variable EDA, la cual puede atribuirse al nivel de segmentación de estas coberturas, teniendo en cuenta que el porcentaje de áreas agrícolas es similar en cada área de drenaje. Lo anterior sugiere que las C_w de los OCPs priorizados tenderán a ser mayores si las áreas de drenaje presentan mayores extensiones dedicadas exclusivamente a áreas agrícolas. De igual manera, los resultados para las variables EDP y LSIL indican que la presencia de parches dispersos de pastizales y demás coberturas incrementarán los niveles de OCPs en el cuerpo hídrico.

5.1.3. Escenarios de CyUS sostenible, intensivo y tendencial:

Con el objetivo de evaluar escenarios futuros de CyUS y su potencial influencia sobre el transporte e ingreso de POPs en el cuerpo de agua, se plantearon los siguientes escenarios para el área de estudio: escenario actual, escenario sostenible, escenario de uso intensivo y escenario tendencial, tomando como referencia instrumentos de planificación territorial (PBOTs y POMCA) y tendencias históricas de cambio en las CyUS (ver Tabla 5-3 y Figura 5-2).

Tabla 5-3. Descripción de los escenarios de CyUS planteados para la cuenca del río Piedras. La metodología empleada para cada escenario se describe en el capítulo 2, sección 2.1.3.B.

Escenario	Descripción
Uso actual	Estado actual de las CyUS en la cuenca del río Piedras, obtenido a partir de análisis de imágenes satelitales.
Uso sostenible	Construido a partir de la zonificación ambiental de los PBOTs y el POMCA del río Piedras, empleando los usos permitidos que garantizan el uso sostenible de los suelos de la cuenca a partir de su vocación.
Uso intensivo	Construido a partir de las categorías de uso del suelo rural, suelo urbano y suelo de expansión urbana presentados en los PBOTs, asignando el uso principal de cada categoría.
Uso tendencial	Elaborado a partir de la simulación de los potenciales cambios en las CyUS a partir del análisis de cambios presentados en un periodo de 8 años (2013 – 2020).

El escenario de uso sostenible propone una dominancia de coberturas de protección (bosques 42,5%), localizada principalmente en zonas de amenaza y rondas hídricas, seguida por pastizales (41,38%) distribuidos a lo largo de toda la cuenca y por áreas de cultivos (11,17%), que corresponderían a un incremento de 2,92% con respecto al escenario actual, pero concentradas hacia la parte alta-media de la cuenca. Lo anterior indica que actualmente existe un conflicto de uso del suelo por subutilización de áreas con vocación agrícola en esta zona, el cual contrasta con el patrón de cultivos dispersos establecidos en áreas que deberían ser dedicadas a actividades de menor impacto y de protección en la parte baja de la cuenca.

Por otro lado, el escenario de uso intensivo establece a los pastos como cobertura dominante (42,8%), seguido por las áreas de cultivo (37,7%) totalmente dispersas sobre la cuenca y representando 29,46% de incremento con respecto a las áreas dedicadas a esta actividad en la actualidad. De igual manera, se plantea un incremento del suelo urbano de cerca de 0,76%, al igual que las áreas de extracción de materiales, las cuales incrementarían 1,12% aproximadamente, mientras que las áreas de protección contarían con un 13,19%, una reducción de 12,21% con respecto al escenario actual. En contraste, el escenario tendencial obtenido propone una reducción de área de cultivo significativo, hasta un 0,81% del área total, siendo desplazadas principalmente por pastos (73,71%). De igual manera, se presentaría una reducción de las coberturas de protección (22,33%) e incluso a las zonas de extracción de materiales (0,49%), mientras que la zona urbana no presentaría un incremento significativo.

Una vez obtenidos los escenarios de CyUS, con el objetivo de contar con índices que permitan identificar sus implicaciones sobre las C_w de POPs en el río Piedras, se calcularon las variables de configuración de CyUS incluidas en el análisis de regresión múltiple (ver tabla 5-2), como se presenta en la Tabla 5-4.

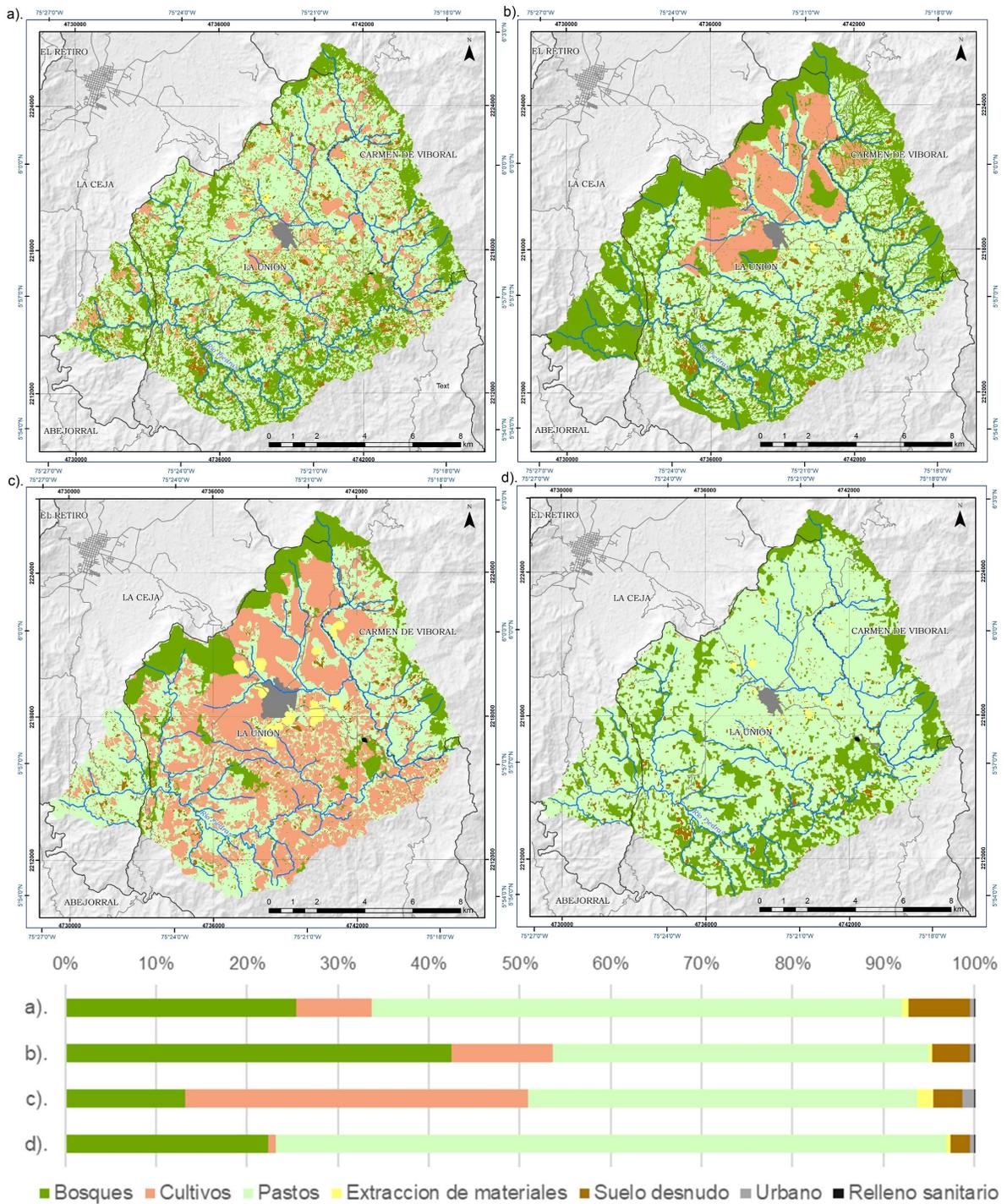


Figura 5-2. Planos y gráfico de porcentaje de área para las categorías de coberturas y usos del suelo para los escenarios a). actual, b). sostenible, c). intensivo, y d). tendencial, propuestos para la cuenca del río Piedras.

Tabla 5-4. Variables de configuración de CyUS incluidas en el análisis de regresión múltiple calculadas para cada uno de los escenarios de CyUS.

Uso sostenible Parámetro	Áreas de drenaje						
	A	B	C	D	E	F	G
EDA	43,84	43,59	26,29	21,7	0	0	1,69
EDP	49,04	48,62	60,77	111,44	136,92	148,45	111,15
LSIL	8,36	8,23	4,68	20,98	11,65	18,76	25,96

Uso intensivo	Áreas de drenaje						
Parámetro	A	B	C	D	E	F	G
EDA	41,69	33,42	13,86	42,21	74,02	96,54	85,95
EDP	45,63	45,09	12,44	75,39	107,34	111,67	103,46
LSIL	6,53	6,15	2,64	13,45	9,8	15,07	24,96
Uso tendencial	Áreas de drenaje						
Parámetro	A	B	C	D	E	F	G
EDA	7,17	4,8	16,52	10,7	6,84	7,43	7,6
EDP	39,86	30,1	58,23	43,58	50,35	77,39	70,97
LSIL	5,35	4,48	3,99	8,48	5,44	10,6	17,01

Cabe destacar que, en el escenario de uso sostenible, se presentó la mayor agregación de coberturas (variable LSIL), pero se observó un incremento considerable de la variable EDA hacia las áreas de drenaje de la parte alta de la cuenca, mientras que la variable EDP presentó incrementos hacia la parte baja de la cuenca. Con relación al escenario de uso intensivo, se observó un incremento de las variables EDA y EDP a lo largo de toda la cuenca, y la variable LSIL presentó valores similares a los obtenidos en el escenario de uso sostenible. Finalmente, el escenario de uso tendencial presenta una disminución considerable de las variables EDA y LSIL con respecto a los demás escenarios.

5.2. Discusión:

5.2.1. Efecto de la precipitación, la topografía, la morfometría y la configuración de CyUS sobre las C_w de OCPs detectadas en el río Piedras:

Los resultados de la regresión múltiple evidencian el efecto generado por la precipitación y la geomorfología de la cuenca hidrográfica (ver numerales 3.2 y 5.1.1) sobre las C_w de los OCPs priorizados en el río Piedras. La relación directa entre la variable LOF y las C_w de OCPs puede atribuirse a que valores altos de LOF se asocian con tiempos extensos de retención de escorrentía sobre la superficie, favoreciendo la interacción entre el agua y los compuestos orgánicos disueltos presentes en el suelo (J. Chen & Lu, 2014). Lo anterior es consistente con la relación directa presentada entre TI y las C_w de OCPs, dado que valores altos de esta variable indican mayor potencial de acumulación de agua en la superficie relacionados con bajas pendientes (Marthews et al., 2015). De igual manera, las condiciones de relieve llano correspondiente a los valores altos de LOF y TI se asocian con el dominio de procesos de infiltración. Investigaciones realizadas en regiones tropicales con suelos conformados por cenizas volcánicas, similares a los presentados en la cuenca del río Piedras, concluyeron que los flujos subterráneos relacionados con la infiltración y lixiviación de OCPs acumulados en suelos contaminados determinan el transporte de estos contaminantes hasta las aguas superficiales (Della Rossa et al., 2017; Mottes et al., 2015). Futuras investigaciones son requeridas para evaluar el nivel de contaminación por POPs de las aguas subterráneas presentes en la cuenca del río Piedras y su potencial para transportar estos compuestos hasta el cuerpo hídrico.

De manera complementaria, el análisis de regresión múltiple indica que el aumento en la intensidad de la precipitación conduce a mayores C_w de OCPs en el río Piedras. De acuerdo con Zhu et al. (2021), las lluvias intensas, inducen la liberación de POPs previamente acumulados en el suelo. Posteriormente, los POPs son transportados hasta las fuentes hídricas a través de procesos de escorrentía, que facilitan la transferencia de estos compuestos desde los sedimentos hasta la fase acuosa por la alteración de los regímenes de flujo. Al respecto, estudios recientes han reportado mayores concentraciones en aguas superficiales de OCPs como DDE, DDT y DDD y otros plaguicidas luego de episodios de lluvias extremas (Didoné et al., 2021; Grinham et al., 2021; Jidauna et al., 2020).

Con respecto a los resultados obtenidos para la variable EDA, la presencia de grandes extensiones de áreas agrícolas promueve el movimiento mecánico del suelo que finalmente favorecen la liberación de OCPs acumulados en los suelos. En consecuencia, este proceso aumenta posibilidades de partición suelo- fase acuosa, lo que podría explicar las C_w de OCPs en cuerpos de agua (S. Chen et al., 2021).

Por otro lado, los pastizales representan coberturas asociadas a suelos compactados con bajas tasas de infiltración, que intervienen en los procesos de transporte de sedimentos y compuestos orgánicos provenientes de regiones más altas (S. Chen et al., 2021). En este orden de ideas, la agregación y disposición de estas coberturas tendrá un efecto sobre el transporte de los OCPs priorizados en la cuenca, teniendo en cuenta que las áreas con grandes extensiones de cultivos y parches dispersos de pastizales aportarán una mayor cantidad de contaminantes en comparación con las áreas con mayor extensión de pastizales. Cabe destacar que estudios realizados en la región han reportado los mayores valores de OCPs residuales en áreas históricamente empleadas para el desarrollo de cultivos, debido a su aplicación antecedente. Usualmente, estas áreas coinciden con zonas de baja pendiente, debido a las ventajas que proporcionan en el manejo de los cultivos (Barizon et al., 2020; Montory et al., 2017). Finalmente, es importante mencionar que la relación inversa entre la agregación de las coberturas y los niveles de OCPs puede asociarse a que, las coberturas de protección como bosques, se encuentran dispersas hacia el centro y la parte baja de la cuenca, favoreciendo el transporte de estos contaminantes. De acuerdo con Fernandes et al. (2021), la integración de mayores extensiones de coberturas boscosas en los patrones de CyUS, puede generar un efecto de barrera sobre el transporte de compuestos orgánicos hacia las fuentes hídricas.

5.2.2. Dinámica de POPs en la cuenca del río Piedras:

A manera de síntesis de los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5 del presente proyecto, se desarrolló el modelo conceptual presentado en la Figura 5-3, el cual representa los procesos que determinan las C_w de POPs en la cuenca del río Piedras. Con relación a los OCPs residuales detectados en el cuerpo hídrico, el análisis de regresión múltiple plantea que, en conjunto, las variables de precipitación, geomorfológicas y de configuración de CyUS, determinan las dinámicas de transporte de estos compuestos en la cuenca. Las áreas de drenaje localizadas en la parte alta de la cuenca (A, B y C) cuentan con los valores más altos de las variables LOF y TI, presentando un paisaje de bajas pendientes y parches extensos de áreas agrícolas poco segmentados. Estas condiciones sugieren que en esta área de la cuenca predomina la liberación lenta desde fuentes no puntuales de OCPs aplicados en un periodo anterior y acumulados en el suelo. Adicionalmente, es posible inferir que en la parte baja de la cuenca los procesos de transporte y liberación de los OCPs residuales se encuentren avanzados debido a las condiciones de alta pendiente y la prevalencia de procesos erosivos y generación de escorrentía.

Por otro lado, La PTAR principal del municipio de La Unión, es la principal fuente de PAHs sobre el río Piedras, dado que estas sustancias, son arrastradas por escorrentía urbana y conducidos hasta la planta a través del sistema de alcantarillado combinado presente en el municipio. De igual manera, de acuerdo con nuestros resultados, la descarga e infiltración de lixiviados provenientes del relleno sanitario del municipio es la fuente principal de PCBs para el río Piedras. Finalmente, los procesos erosivos en la parte baja de la cuenca, sugieren su efecto como fuente de los OCPs, los cuales son acumulados en el suelo y posteriormente liberados al cuerpo hídrico. Cabe mencionar que las C_w bajas encontradas para los POPs, está estrechamente asociada con los niveles globales de contaminación, que alcanzan todo el planeta por sus características persistentes y rangos de transporte a largas distancias (Badmus et al., 2018).

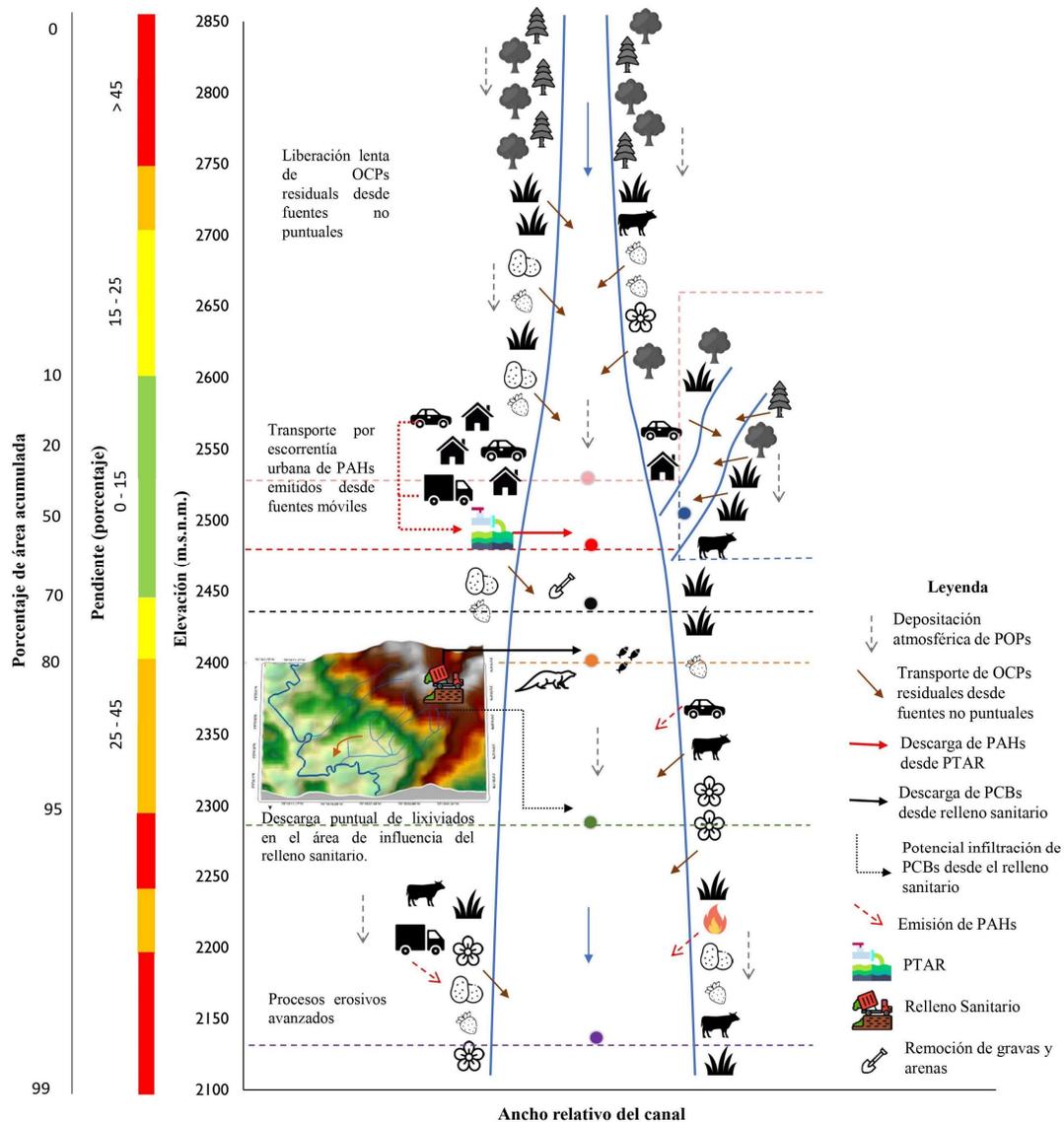


Figura 5-3. Modelo conceptual de los factores que afectan las C_w de POPs detectados en el río Piedras. Adaptado del modelo el río como un continuo (Vannote et al., 1980). Las líneas punteadas representan las áreas de drenaje asociadas a cada estación de muestreo.

5.2.3. Implicaciones de los cambios en las CyUS sobre la contaminación del río Piedras por POPs:

El escenario de uso sostenible presentó un incremento de las áreas agrícolas, concentrado hacia la parte alta de la cuenca. La liberación de OCPs residuales, acumulados en los suelos de esta zona y que son emitidos de manera gradual hacia el cuerpo hídrico, se vería acelerada por el incremento de actividades como el arado y la irrigación de los cultivos. Por este motivo, será fundamental implementar medidas de manejo, entre ellas las buenas prácticas agrícolas y medidas de protección de los drenajes y cuerpos hídricos en caso de que se decida impulsar el uso vocacional del suelo en estas áreas. En contraste, en la parte baja de la cuenca habría un incremento de coberturas boscosas, favoreciendo la agregación de coberturas en zonas de alto riesgo, representando una potencial disminución de los aportes de OCPs desde estas áreas.

Con relación al escenario de uso intensivo, el incremento del casco urbano representa una intensificación de las actividades antrópicas que tienen lugar en estas áreas. Por consiguiente, se espera una mayor demanda de capacidad tanto de la PTAR principal como del relleno sanitario del

municipio de La Unión. Estas condiciones se verían reflejadas en un incremento de las C_w puntuales de PAHs y PCBs en el río Piedras. Al respecto, un estudio conducido por Li et al. (2022) en zonas costeras urbanizadas de China reportó que el crecimiento de las áreas urbanas representa un incremento en la depositación de “Heavy PAHs” (PAHs con ≥ 4 anillos aromáticos) en las aguas superficiales. Esta condición representaría un aumento en el riesgo para los beneficiarios de las aguas del río Piedras, considerando los niveles altos de toxicidad de este tipo de PAHs y su difícil remoción en las plantas de potabilización. Adicionalmente, los valores de EDA indican que a lo largo de toda la cuenca se presentarán parches extensos de áreas agrícolas, y los valores de LSIL sugieren patrones de agregación de coberturas menores, reduciendo sustancialmente el porcentaje de coberturas de protección. Estos factores favorecerían el transporte de OCPs residuales desde las fuentes no puntuales hacia el cuerpo hídrico.

Finalmente, el escenario de uso tendencial, caracterizado por una baja agregación de coberturas, la ausencia de coberturas de protección y la presencia de parches extensos de pastizales, reduciría la liberación de OCPs acumulados en suelo desde la parte alta de la cuenca, al igual que la reducción de las áreas agrícolas en la parte alta y baja de la cuenca conllevaría a una disminución de los aportes de estos contaminantes desde fuentes no puntuales hacia el río Piedras. Debido a que el casco urbano del municipio de La Unión presentaría cambios menores, se esperaría que las descargas puntuales de PAHs y PCBs se mantengan en los mismos niveles que en el escenario actual. La síntesis de los posibles efectos generados por los escenarios de CyUS propuestos para la cuenca del río Piedras es presentado en la Tabla 5-5:

Tabla 5-5. Síntesis de los posibles efectos de los escenarios de CyUS sobre las concentraciones acuosas de los grupos de POPs detectados en el río Piedras. Convenciones: = sin variaciones, \uparrow incremento, \downarrow disminución.

Escenario	PAHs	PCBs	OCPs	Justificación
Uso sostenible	=	=	\uparrow	El Casco urbano del municipio conservaría el área actual. Se activarían los usos agrícolas de áreas subutilizadas por su vocación agrícola
Uso intensivo	\uparrow	\uparrow	\uparrow	Expansión del caso urbano intensificaría actividades domésticas. Se activarían usos agrícolas en áreas subutilizadas y en áreas donde su uso sería permitido.
Uso tendencial	=	=	\downarrow	El casco urbano del municipio conservaría el área actual, las áreas agrícolas serían reemplazadas por grandes extensiones de pastizales.

5.3. Conclusiones:

En conjunto, variables como la intensidad de la precipitación, la geomorfología y la distribución de las CyUS de la cuenca del río Piedras pueden explicar aproximadamente un 83% de la variabilidad de las C_w de los OCPs residuales detectados en el cuerpo de agua del río Piedras, como indicó el análisis de regresión múltiple desarrollado. Las variables geomorfológicas como LOF y TI, relacionadas con la acumulación de la escorrentía en la superficie del suelo, presentan la mayor influencia sobre las C_w de los plaguicidas organoclorados lo cual indica que el mayor aporte de OCPs residuales al río Piedras se genera desde regiones de pendientes bajas, a través de procesos de escorrentía e infiltración y por la vocación agrícola de este sector. Por otro lado, la relación directa entre la intensidad de la precipitación y las C_w de los OCPs residuales indica que fenómenos como la removilización del suelo y los sedimentos pueden representar un incremento en el transporte y la transferencia de estos contaminantes hasta las aguas superficiales. Finalmente, si bien la configuración de CyUS tuvo un menor peso sobre la variabilidad de en la C_w de los POPs, se evidenció que la disposición de las áreas agrícolas y los pastizales en la cuenca puede ejercer un efecto significativo sobre los aportes de OCPs residuales al río Piedras. Por ejemplo, la presencia de grandes extensiones de suelos dedicados a usos agrícolas sumado a parches dispersos de pastizales conduciría a un incremento en las concentraciones acuosas de estos contaminantes. Estos resultados señalan que en la parte alta de la cuenca ocurre un proceso de liberación lenta de OCPs residuales acumulados en el suelo hacia el cuerpo hídrico, mientras que en la parte baja el alto potencial de

erosión sugiere que la liberación de los contaminantes orgánicos acumulados en esta región se encuentra ya avanzada.

Finalmente, la evaluación de escenarios futuros de CyUS evidenció que el escenario de uso intensivo sería el más crítico para el aumento de C_w de POPs en el río Piedras debido al incremento del casco urbano y la intensificación de los usos agrícolas en el municipio de La Unión. En contraste, el escenario de uso tendencial representa el escenario de menor impacto sobre la calidad del agua del río Piedras, dada la disminución de las áreas agrícolas a lo largo de toda la cuenca, mientras que el incremento de estas áreas en la parte alta de la cuenca, en el escenario de uso sostenible, requerirá de la implementación de medidas de manejo necesarias para disminuir el aporte de POPs desde fuentes no puntuales sobre el cuerpo hídrico.

5.4. Referencias:

- Badmus, K. O., Tijani, J. O., Massima, E., & Petrik, L. (2018). Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7299–7314.
- Barizon, R. R. M., Figueiredo, R. de O., de Souza Dutra, D. R. C., Regitano, J. B., & Ferracini, V. L. (2020). Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 55(3), 283–292. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1693835>
- Chen, J., & Lu, J. (2014). Effects of land use, topography and socio-economic factors on river water quality in a mountainous watershed with intensive agricultural production in East China. *PLoS ONE*, 9(8), 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0102714>
- Chen, S., Du, Y. X., Das, P., Lamore, A. F., Dimova, N. T., Elliott, M., Broadbent, E. N., Roebuck, J. A., Jaffé, R., & Lu, Y. H. (2021). Agricultural land use changes stream dissolved organic matter via altering soil inputs to streams. *Science of the Total Environment*, 796, 148968. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148968>
- Della Rossa, P., Jannoyer, M., Mottes, C., Plet, J., Bazizi, A., Arnaud, L., Jestin, A., Woignier, T., Gaude, J. M., & Cattani, P. (2017). Linking current river pollution to historical pesticide use: Insights for territorial management? *Science of the Total Environment*, 574, 1232–1242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.065>
- Didoné, E. J., Minella, J. P. G., Tiecher, T., Zanella, R., Prestes, O. D., & Evrard, O. (2021). Mobilization and transport of pesticides with runoff and suspended sediment during flooding events in an agricultural catchment of Southern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(29), 39370–39386. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13303-z>
- Fernandes, P., Maria, L., & Martins, D. O. (2021). *Land Use Policy The consequences for stream water quality of long-term changes in landscape patterns: Implications for land use management and policies*. 109(July). <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2021.105679>
- Grinham, A., Deering, N., Beecroft, R., Rudd, J., Heatherington, C., Cossu, R., Linde, M., Richardson, D., Wilson, C., Hutley, N., & Albert, S. (2021). Event loading drives distribution of the organochlorine pesticide metabolite DDE in a sub-tropical river system, Brisbane River, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 170(June), 112671. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112671>
- Jidauna, S. B., Edziye, R., & Champion, B. B. (2020). Spatio-temporal distribution of organochlorine pesticide residues in water and sediments of tropical reservoirs: a case study of Bui Reservoir, Ghana. *African Journal of Aquatic Science*, 421–430. <https://doi.org/10.2989/16085914.2019.1707430>
- Li, X., Lu, Y., Shi, Y., Wang, P., Cao, X., Cui, H., Zhang, M., & Du, D. (2022). Effects of urbanization on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in China's estuarine rivers. *Environmental Pollution*, 301(February). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119001>
- Mainali, J., & Chang, H. (2020). Putting space into modeling landscape and water quality relationships in the Han River basin, South Korea. *Computers, Environment and Urban Systems*, 81.
- Marthews, T. R., Dadson, S. J., Lehner, B., Abele, S., & Gedney, N. (2015). High-resolution global topographic index values for use in large-scale hydrological modelling. *Hydrology and Earth System Sciences*, 19, 91–104.
- Montory, M., Grimalt, J. O., Ferrer, J., & Villouta, M. V. (2017). First report on organochlorine pesticides in water in a highly productive agro-industrial basin of the Central Valley, Chile. *Chemosphere*, 174, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.125>
- Mottes, C., Lesueur-Jannoyer, M., Charlier, J. B., Carles, C., Guéné, M., Le Bail, M., & Malézieux, E. (2015). Hydrological and pesticide transfer modeling in a tropical volcanic watershed with the WATPPASS model. *Journal of Hydrology*, 529, 909–927. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.09.007>
- Salas, H. D., Poveda, G., Mesa, Ó. J., & Marwan, N. (2020). Generalized Synchronization Between ENSO and Hydrological Variables in Colombia: A Recurrence Quantification Approach. *Frontiers in Applied Mathematics and Statistics*, 6(March), 1–20. <https://doi.org/10.3389/fams.2020.00003>
- Tu, J. (2013). Spatial variations in the relationships between land use and water quality across an urbanization gradient in the watersheds of northern Georgia, USA. *Environmental Management*, 51(1), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00267-011-9738-9>

- Vannote, R. L., Minshall, G. W., Cummins, K. W., Sedell, J. R., & Cushing, C. E. (1980). The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 37(1), 130–137.
- WMO. (2021). *El Niño/La Niña Update - May 2021* (pp. 1–5). World Meteorological Organization. <https://doi.org/10.46883/onc.3505>
- Zhang, X., Alexander, L., Hegerl, G. C., Jones, P., Tank, A. K., Peterson, T. C., Trewin, B., & Zwiers, F. W. (2011). Indices for monitoring changes in extremes based on daily temperature and precipitation data. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 2(6), 851–870. <https://doi.org/10.1002/wcc.147>
- Zhu, L., Jiang, C., Panthi, S., Allard, S. M., Sapkota, A. R., & Sapkota, A. (2021). Impact of high precipitation and temperature events on the distribution of emerging contaminants in surface water in the Mid-Atlantic, United States. *Science of the Total Environment*, 755, 142552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142552>

6. Evaluación del efecto de los cambios de CyUS sobre las concentraciones acuosas (C_w) de OCPs en la cuenca del río Piedras.

Tanto los usuarios de las aguas del río Piedras (oriente antioqueño) como los ecosistemas acuáticos asociados a este cuerpo hídrico se encuentran expuestos a concentraciones acuosas (C_w) de plaguicidas organoclorados (OCPs) residuales a niveles suficientes para generar condiciones de riesgo alto sobre su salud. Por este motivo, la evaluación del efecto de los cambios de Coberturas y Usos de Suelo (CyUS) en la cuenca del río Piedras sobre las C_w de OCPs residuales permite analizar las tendencias de incremento o disminución de los valores de riesgo ambiental (RQ) asociados a estas C_w e identificar posibles medidas de manejo necesarias para reducir el impacto generado por estos contaminantes sobre la calidad del agua del río. Con este objetivo, se realizó la configuración de los componentes hidrodinámico y de transporte de plaguicidas del modelo SWAT, ampliamente utilizado en el mundo para este tipo de análisis, contemplando los escenarios de CyUS planteados en el capítulo 5 (uso sostenible, intensivo y tendencial) y tomando como referencia el OCP dieldrin (DIE). Los resultados obtenidos señalaron las limitantes presentadas por el modelo para representar caudales bajos y caudales máximos y mínimos relacionados con eventos ENSO (Fenómeno Del Niño y fenómeno de La Niña), incrementando los niveles de incertidumbre del modelo de plaguicidas. Pese a ello, los resultados de la modelación de OCPs realizada para los diferentes escenarios de CyUS evidenciaron la alta dependencia de las C_w de DIE al incremento o disminución de las áreas agrícolas en la cuenca, con lo cual, el cambio de CyUS hacia escenarios de tipo sostenible y tendencial en los cuales incrementan las áreas agrícolas, representaría un incremento en los niveles de DIE en el río Piedras, generando condiciones de RQ altas. En contraste, el cambio de CyUS hacia un escenario de uso tendencial disminuiría las C_w de DIE y los valores de RQ se encontrarían en riesgo bajo y nulo, debido a la sustitución de áreas agrícolas por pastizales. Los resultados anteriores sugieren que el desarrollo sostenible de la cuenca debe incluir el aprovechamiento de áreas con vocación agrícola, para lo cual, resulta fundamental que se implementen las medidas de manejo ambiental necesarias para minimizar los aportes de OCPs residuales al cuerpo hídrico, en caso de que las autoridades impulsen el desarrollo de las áreas rurales en el río Piedras.

Abreviaturas:

DIE= Dieldrin
 NSE= Nash-Sutcliffe Efficient coefficient
 OCPs= Organochlorine Pesticides
 PBIAS= Percent bias
 R^2 = Regression coefficient
 SUFI-2= Sequential Uncertainty Fitting
 SWAT= Soil and Water Assessment Tool

C_w = Concentración acuosa
 RQ= Risk Quotient
 ENDS= Endosulfan
 HCH= Lindane
 HEP= Heptachlor
 DDT= Dichlorodiphenyltrichloroethane
 PAHs= Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
 PCBs= Polychlorinated Biphenyls

6.1. Resultados:

6.1.1. Modelación hidrológica:

El análisis de sensibilidad global, calibración, validación y análisis de incertidumbre del componente hidrológico en el modelo SWAT arrojó un total de 7 parámetros significativos (p -value < 0,05), los cuales fueron empleados en el proceso de calibración del componente hidrológico, siendo los más significativos el factor de compensación de evaporación del suelo (ESCO.hru), parámetro que determina la pérdida de agua del suelo por efecto de la evaporación y su impacto sobre la estructura del suelo, y el factor alfa de flujo base (ALPHA_BF.gw), coeficiente que describe la respuesta de los flujos de aguas subterráneas a cambios en la tasa de infiltración (Arnold et al., 2013). Los resultados de calibración son presentados en la Tabla 6-1. Es importante mencionar que los parámetros de calibración, se obtuvieron aplicando el algoritmo SUFI-2, disponible en el software SWAT-CUP V5.2.1.1 (Abbaspour, 2013). La metodología empleada para el desarrollo del componente hidrológico es presentada en el numeral 2.1.4, C del capítulo 2.

Tabla 6-1. Parámetros seleccionados para la calibración, p -valor resultante del análisis de sensibilidad y rangos obtenidos en la calibración del componente hidrológico del modelo.

v: (Replace) el valor del parámetro es reemplazado por el valor del rango correspondiente.

r: (Relative) el valor del parámetro es multiplicado por el valor del rango correspondiente.

Parámetro (unidad)	Código SWAT	Método	p-Valor	Rango		Valor de mejor ajuste
				Min	Max	
Factor de compensación de evaporación del suelo	ESCO.hru	v	<0,0001	0,01	0,5873	0,1745
Factor alfa de flujo base (1.día-1)	ALPHA_BF.gw	v	<0,0001	0,01	0,3304	0,3
Factor de percolación al acuífero	RCHRG_DP.gw	v	<0,0001	0,206	1,0187	0,6124
Conductividad hidráulica del canal principal (mm.h-1)	CH_K2.rte	v	<0,0001	0,01	89,62	27,2079
Número de curva de escorrentía	CN2.mgt	r	<0,0001	-0,8739	-0,1245	-0,4992
Densidad aparente del suelo (mg.m-3)	SOL_BD.sol	r	<0,0001	1,3822	2,3473	1,8648
Factor de compensación de consumo de la vegetación	EPCO.bsn	v	0,006	0,01	1,5	0,351

Posterior al proceso de calibración y validación, el modelo demostró resultados satisfactorios para los estadísticos recomendados por Moriasi et al. (2015) empleados para evaluar el desempeño de modelos hidrológicos, con excepción del coeficiente NSE obtenido para la simulación realizada en el periodo de validación (ver Tabla 6-2). Adicionalmente, los factores seleccionados para evaluar el nivel de incertidumbre de las simulaciones presentaron valores aproximados a los sugeridos por Abbaspour et al. (2017) (p -factor ~ 1 y r -factor ~ 1), indicando que la modelación hidrológica para cada periodo representó de manera satisfactoria ($>90\%$) los caudales mensuales registrados en la estación hidrológica de Empresas públicas de Medellín localizada en el río Piedras (Codificada como BP-2). Los caudales mensuales en los periodos de calibración (2002 – 2011) y validación (2012 – 2020) en la cuenca del río Piedras son presentados en la Figura 6-1. Los caudales observados que se encuentran dentro de la banda 95 PPU fueron simulados de forma adecuada por el modelo SWAT (Abbaspour et al., 2017).

Tabla 6-2. Estadísticos seleccionados para la evaluación del desempeño del modelo SWAT para el componente hidrológico en los periodos de validación y calibración (Abbaspour et al., 2017; D. N. Moriasi et al., 2015). NSE = Coeficiente de eficiencia Nash-Sutcliffe, PBIAS= Percent bias y R^2 = Coeficiente de regresión.

Periodo simulado	p-factor	r-factor	NSE	PBIAS	R^2	Clasificación
Calibración (2002-2011)	0,99	2,44	0,59	6,1	0,74	Satisfactorio
Validación (2012 – 2020)	0,9	2,47	0,22	13,9	0,62	Satisfactorio (Excepto para NSE)

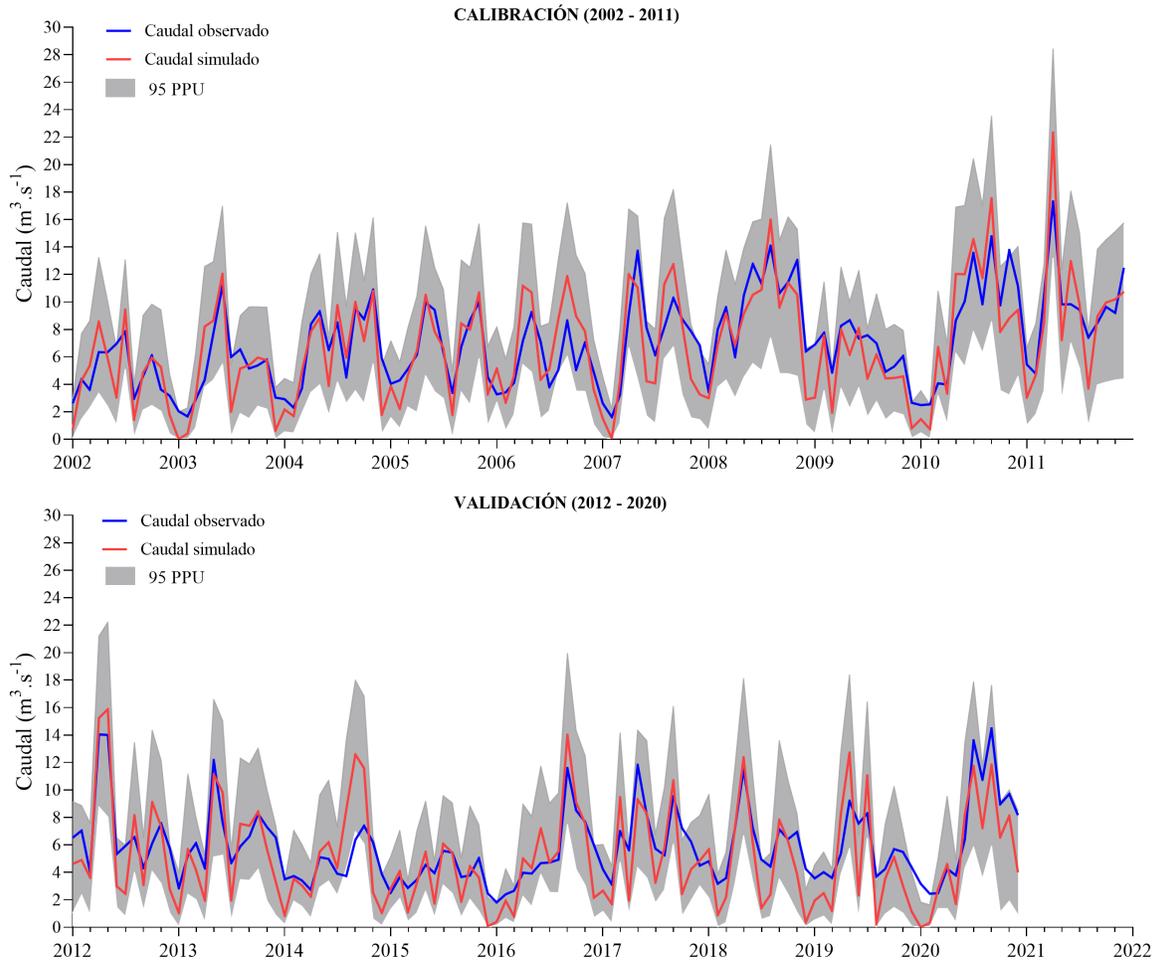


Figura 6-1. Resultados obtenidos para la simulación del componente hidrológico del modelo SWAT para los periodos de calibración (2002 – 2011) y validación (2012 – 2020) tomando como referencia los caudales mensuales registrados en la estación hidrológica BP-2 Río Piedras (EPM, 2021). La banda 95 PPU representa el porcentaje de incertidumbre de la predicción.

El modelo hidrológico desarrollado para la cuenca del río Piedras se ajustó correctamente a la tendencia y variabilidad de los niveles de caudal registrados en la serie de datos, simulando apropiadamente los caudales altos y caudales medios observados en la estación hidrológica de referencia. Sin embargo, se presentó una mayor dificultad para simular los niveles bajos de caudal, subestimándolos principalmente en el periodo de validación, así como la simulación de los picos máximos de caudal, los cuales fueron sobreestimados por el modelo. Adicionalmente, la simulación de los niveles de caudal para los periodos representativos de las campañas de muestreo pasivo (octubre y diciembre de 2020) dio como resultado valores de caudal inferiores a los registrados en el río Piedras. Las inconsistencias presentadas por el modelo SWAT y sus implicaciones sobre la

modelación del componente de transporte de plaguicidas serán discutidas en la sección 6.2.1 del presente capítulo.

6.1.2. Modelación de la concentración acuosa (C_w) promedio mensual de Dieldrin:

La modelación del transporte de plaguicidas organoclorados (OCPs), se realizó tomando como referencia el plaguicida dieldrin (DIE). Esta sustancia, presentó las C_w más elevadas y una distribución espacial representativa con respecto a los OCPs detectados mediante muestreo pasivo en el río Piedras (Ver capítulo 4). El desempeño del componente de plaguicidas del modelo SWAT fue evaluado mediante el coeficiente R^2 , obteniendo un buen ajuste para el primer periodo simulado, asociado a la primera campaña de muestreo ejecutado en octubre de 2020 ($R^2= 0,82$). Sin embargo, la segunda campaña de muestreo (diciembre de 2020) no presentó un buen ajuste ($R^2= 0,26$). La Figura 6-2 describe los resultados de la modelación de las C_w mensuales de DIE en la cuenca del río Piedras.

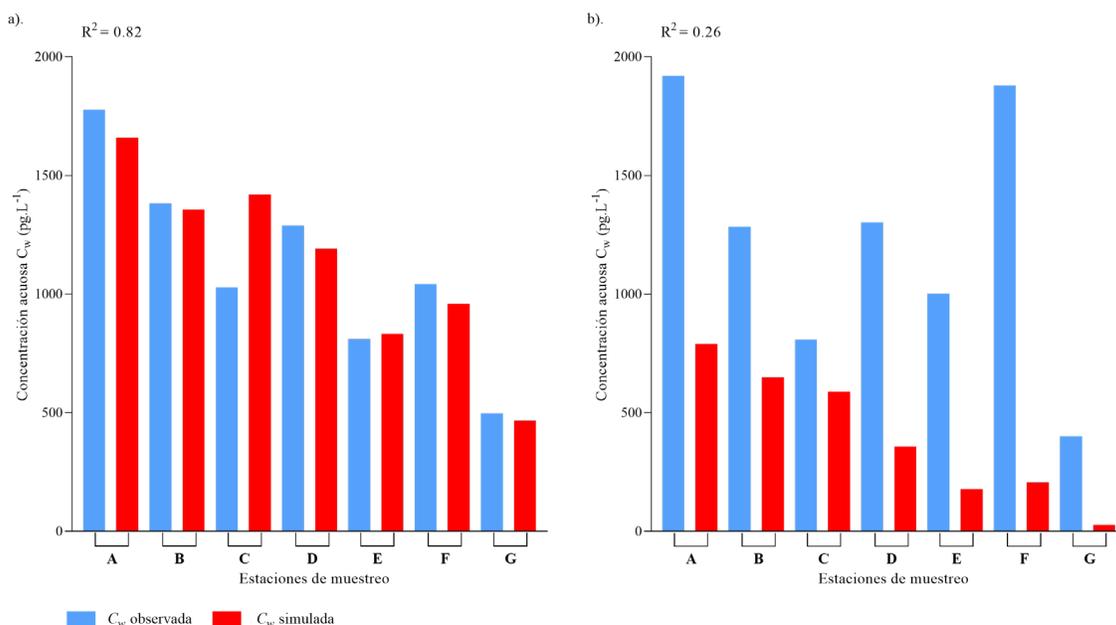


Figura 6-2. Resultados de la modelación de C_w promedio mensual del OCP Dieldrin para los periodos de análisis a). Octubre de 2020 (representativo para la primera campaña de muestreo pasivo) y b). Diciembre de 2020 (representativo para la segunda campaña de muestreo pasivo). Las estaciones de muestreo presentadas en el eje x son las mismas empleadas en el muestreo pasivo (ver capítulo 2, sección 2.1.2.A). Se empleó el coeficiente R^2 para evaluar el ajuste de las C_w simuladas con respecto a las obtenidas a través de muestreo pasivo.

El análisis gráfico de la figura 6-2 permite identificar para la primera campaña de muestreo el correcto ajuste de la distribución espacial de las C_w de DIE simuladas y observadas en las estaciones de muestreo, exceptuando la estación C, en la cual se presentó la mayor diferencia entre las C_w . En contraste, la simulación realizada para el periodo representativo de la segunda campaña de muestreo no logra aproximarse a la tendencia presentada por las C_w observadas en las estaciones de muestreo, indicando la limitación del modelo configurado para representar el periodo mencionado.

Es importante mencionar que el modelo fue configurado para simular la carga potencial de DIE acumulada en los suelos de la cuenca, teniendo en cuenta que el análisis de las C_w obtenidas a través de muestreo pasivo demostró que el origen de los OCPs presentes en el río Piedras son de carácter residual (ver capítulo 4, numeral 4.1.3.3.). La calibración del componente del plaguicida DIE del modelo SWAT fue realizada de forma manual para el periodo de 2016 a 2020, tomando como referencia las C_w detectadas en las siete estaciones seleccionadas para las dos campañas de muestreo pasivo. La descripción detallada del procedimiento empleado para realizar la calibración es presentada en el numeral 2.1.4, C. Teniendo en cuenta que la mayoría de los parámetros contemplados

por SWAT para la modelación de plaguicidas depende sus propiedades fisicoquímicas tales como tiempo de vida media en suelo y hojas de las plantas (HLIFE_S y HLIFE_F respectivamente), la calibración se enfocó en la modificación manual de los valores de carga y profundidad inicial de DIE en el suelo, y la eficiencia de la aplicación, hasta obtener el mejor ajuste posible de las C_w de DIE en el periodo de muestreo pasivo.

6.1.3. Modelación de escenarios de CyUS:

Para la simulación de escenario d CyUS, se seleccionó el primer periodo de muestreo pasivo (octubre 2020), debido a que presentó el mejor ajuste R^2 . Los resultados indican que, el escenario actual presenta C_w de DIE asociadas a niveles de riesgo ambiental alto ($RQ > 1$) en la mayoría de las sub-cuencas delimitadas en la cuenca del río Piedras, con excepción de la sub-cuenca localizada en la parte baja de esta cuenca, en la cual se obtuvo C_w de DIE correspondientes a niveles de RQ medio ($0,1 < RQ < 1$). Lo anterior sugiere que las aguas del río Piedras que se integran al sistema de abastecimiento de agua para consumo humano de los ríos Buey-Piedras-Pantaniillo presentarían C_w de OCPs con efectos adversos potenciales para la salud humana y ambiental. En la Figura 6-3 se presentan los resultados de las simulaciones realizadas para cada uno de los escenarios de CyUS, incluyendo los niveles de riesgo ambiental (RQ) correspondientes a cada resultado, tomando como referencia las estaciones de muestreo pasivo seleccionadas en el río Piedras. De igual manera, la Figura 6-4 presenta la distribución espacial de las C_w de DIE obtenidas en cada simulación, tomando como referencia las 14 subcuencas delimitadas por el modelo SWAT.

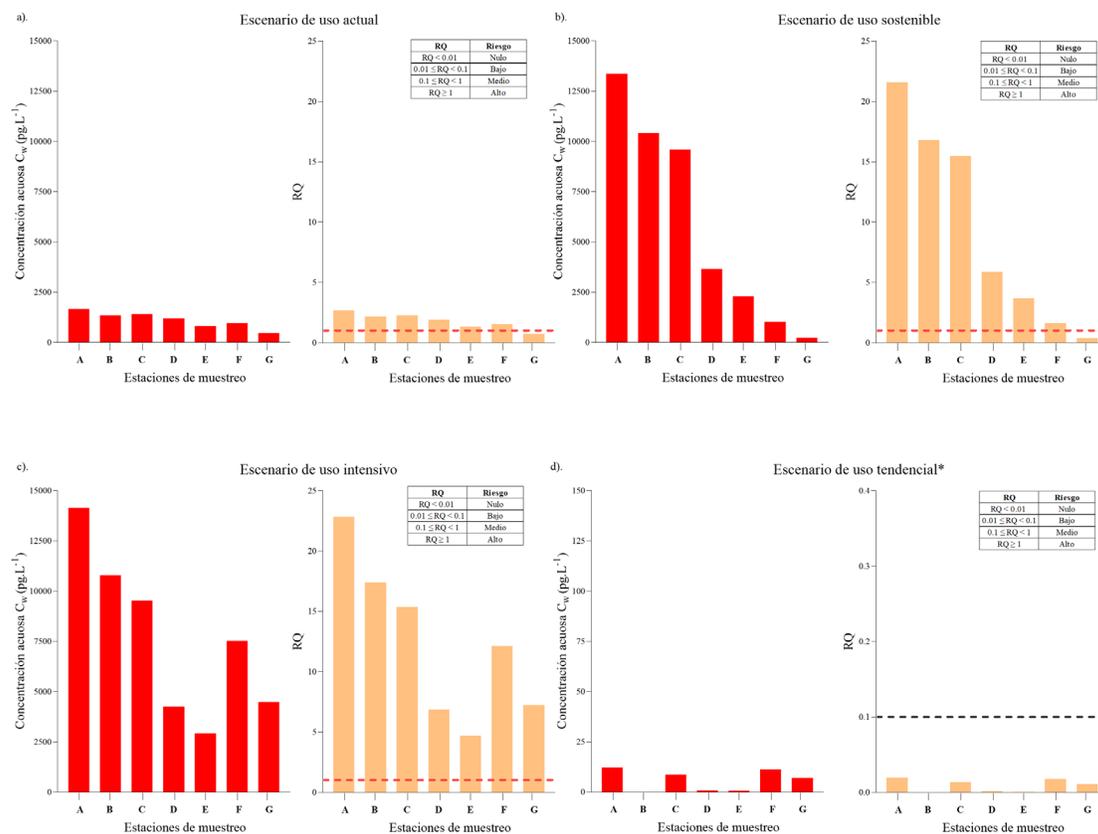


Figura 6-3. Distribución de las C_w del OCP dieldrin simuladas en el modelo SWAT y niveles de riesgo ambiental (RQ) correspondientes para el periodo de octubre de 2020 (representativo para la primera campaña de muestreo pasivo) en las estaciones de muestreo pasivo para cada uno de los escenarios de CyUS: a). escenario de uso actual, b). escenario de uso sostenible, c). escenario de uso intensivo y d). escenario de uso tendencial. Los valores de RQ ubicados por encima de la línea punteada roja representan niveles de riesgo ambiental alto ($RQ > 1$). Los valores de RQ ubicados debajo de la línea punteada negra representan niveles de riesgo ambiental bajo ($RQ < 0,01$).

*Se realiza un cambio en la escala del eje y para presentar de manera efectiva los resultados obtenidos para el escenario de uso tendencial.

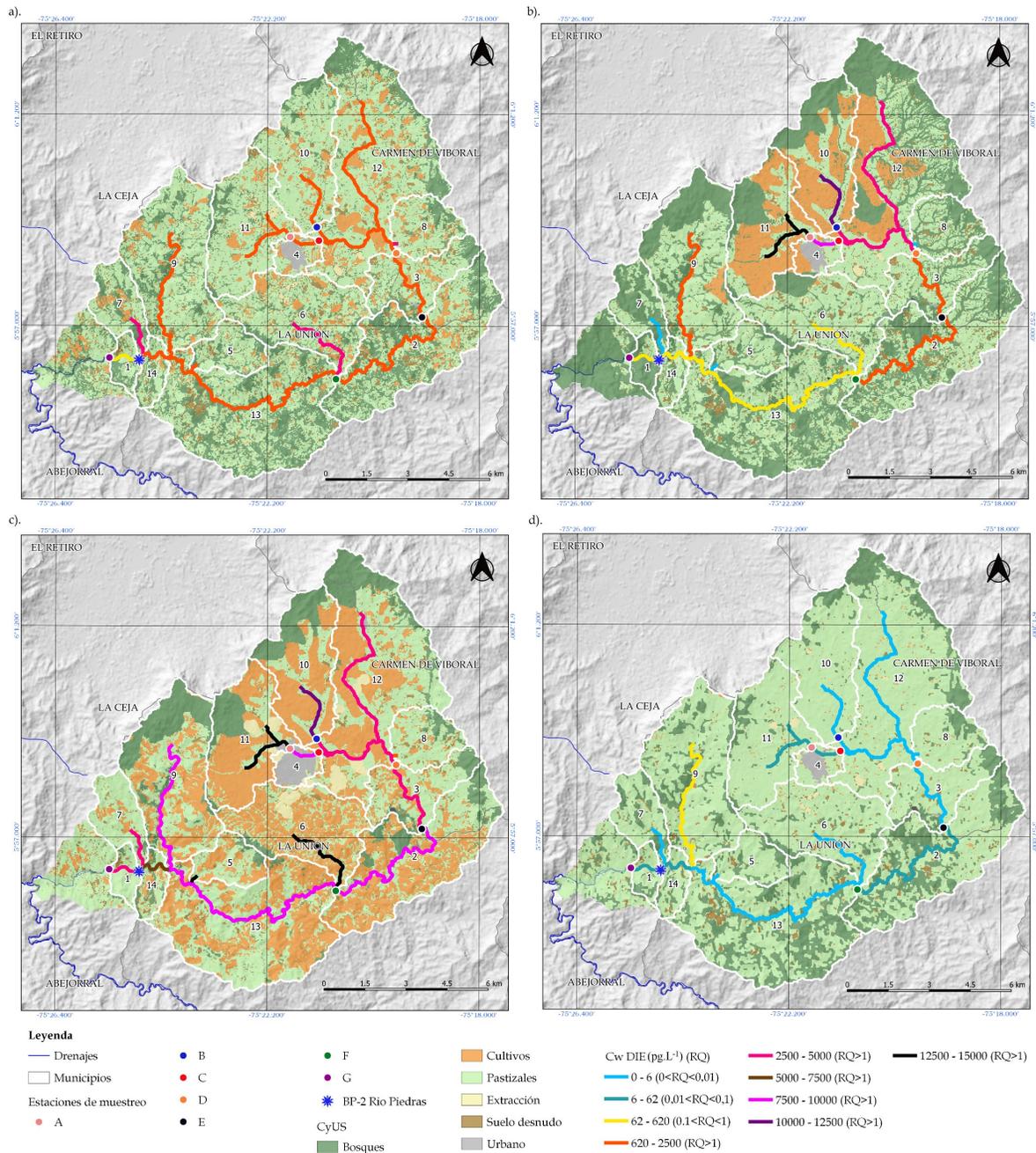


Figura 6-4. Distribución espacial de las C_w de dielrin simuladas a través del modelo SWAT y niveles de riesgo ambiental (RQ) correspondiente para el periodo de octubre de 2020 (representativo para la primera campaña de muestreo pasivo) en las estaciones de muestreo pasivo para cada uno de los escenarios de CyUS: a). escenario de uso actual, b). escenario de uso sostenible, c). escenario de uso intensivo y d). escenario de uso tendencial.

La configuración del modelo SWAT para simular las C_w de DIE para los escenarios de CyUS de uso sostenible, uso intensivo y uso tendencial, propuestos para la cuenca del río Piedras (Presentados en figura 6-3), se realizó mediante la aplicación SWAT-LUT (Daniel N. Moriasi et al., 2019). Esta herramienta permite activar el módulo LUP.dat (landuse update), el cual actualiza de manera secuencial las unidades de respuesta hidrológica (HRU) del modelo SWAT, tomando como base un escenario de CyUS inicial (escenario actual en el caso del presente proyecto) y modificándolo hacia

un escenario de CyUS futuro (escenarios de uso sostenible, uso intensivo y uso tendencial, respectivamente) en un periodo específico. Se seleccionó el periodo entre 2016 y 2020 para simular los cambios en las CyUS y el mes de octubre de 2020 (representativo para la primera campaña de muestreo pasivo realizada en el área de estudio) para evaluar los niveles potenciales de C_w de DIE que pueden presentarse en los diferentes escenarios de CyUS. En la sección 2.1.4, D del capítulo 2, se describe el procedimiento empleado para la simulación de las C_w mensuales en los escenarios de CyUS seleccionados.

Comparado con el escenario de uso actual, los resultados de la modelación para los escenarios de uso sostenible y uso intensivo demuestran un incremento significativo de las C_w de DIE en el río Piedras, generando niveles de riesgo ambiental altos ($RQ > 1$) y medios ($0,1 < RQ < 1$). En el caso del escenario de uso sostenible, las C_w asociadas a niveles de RQ alto presentan incrementos de 8 a 3 veces las C_w presentadas en el escenario de uso actual. Como se observa en la Figura 6-3, b, el nivel más alto de C_w se presenta en la estación de muestreo A, mientras que en las estaciones aguas abajo se observa una disminución secuencial de las C_w hasta presentar un nivel de RQ medio en la estación G. En la Figura 6-4, b, es posible identificar como las subcuencas ubicadas en la parte alta de la cuenca presentaron las C_w de DIE más altas, coincidentes principalmente con las áreas en las cuales aumenta la presencia de coberturas agrícolas, mientras que las subcuencas localizadas en la parte baja de la cuenca presentaron menores C_w de DIE, resultando incluso en un tramo entre las subcuencas 13 y 14 en el cual el RQ pasó a ser medio, mejorando las condiciones de estas subcuencas con respecto al escenario de uso actual, en el cual se presentaron C_w asociadas a RQ alto.

La modelación de la C_w de DIE en el escenario de uso intensivo arrojó resultados similares a los obtenidos para el escenario de uso sostenible en la parte alta de la cuenca, especialmente para las estaciones de muestreo A, B y C, las cuales presentaron incrementos de 8 a 5 veces las C_w simuladas para el escenario de uso actual. Si bien se observa una tendencia a la disminución de las C_w en las estaciones D y E, la intensificación de las coberturas agrícolas en la parte baja de la cuenca conlleva a que las estaciones F y G presenten C_w de DIE más altas, con lo cual el RQ alto se mantiene constante a lo largo de toda la cuenca del río Piedras. Como se presenta la Figura 6-4, las C_w más altas se localizaron en las subcuencas más altas de la cuenca. Sumado a los resultados obtenidos para el uso sostenible, se infiere que esta zona representaría un área crítica para los aportes de OCPs en caso de que se intensifiquen las actividades agrícolas permitidas en esta región, teniendo en cuenta que representan la principal vocación de los suelos presentes allí. Por otro lado, se observa como las condiciones de RQ no mejoran en las subcuencas localizadas en la parte baja de la cuenca, dadas las altas C_w de DIE simuladas en este tramo del río, siendo la subcuenca 6 la más crítica, y presentándose en estas áreas la principal diferencia con respecto al escenario de uso sostenible. Lo anterior representa que, en la parte final de la cuenca delimitada por el modelo SWAT, el RQ sea alto, en contraste con los escenarios de uso actual y de uso intensivo en los cuales el último tramo de la cuenca presentó RQ medio.

Finalmente, los resultados obtenidos para el escenario de uso tendencial presentaron RQ medios ($0,1 < RQ < 1$), bajos ($0,01 < RQ < 0,1$) y nulos ($RQ < 0,01$), relacionados principalmente con la disminución significativa de las coberturas agrícolas que propone este escenario en la cuenca del río Piedras. Con respecto a las C_w de DIE simuladas para las estaciones de muestreo, es la estación A la que continúa presentando el valor más alto, seguida por la estación F, sugiriendo una distribución espacial distinta a la obtenida en los escenarios anteriormente mencionados, sin presentar una tendencia clara con respecto a la variación de las C_w de DIE en las estaciones localizadas en la parte alta y en la parte de la cuenca. De acuerdo con la Figura 6-4, d, los aportes de OCP desde las subcuencas localizadas en la parte alta varían entre niveles asociados a riesgo bajo y nulo, según el número de parches remanentes de coberturas agrícolas presentes en cada subcuenca, mientras que en la parte baja de la cuenca las C_w de DIE se asociaron con valores de RQ nulo, con excepción de la subcuenca 9, la cual presentó C_w más críticas para este escenario, y con el tramo final de la cuenca, en la cual se presentarían RQ bajos.

6.2. Discusión:

6.2.1. Desempeño del modelo SWAT:

Los resultados satisfactorios de las simulaciones de caudales mensuales en la cuenca del río Piedras indican la eficiencia del modelo SWAT para simular las dinámicas hidrológicas presentadas en la cuenca del río Piedras a escala mensual en el periodo de muestreo. En efecto, el modelo SWAT ha demostrado presentar buenos resultados para las simulaciones realizadas a escala mensual, presentando incluso un mejor desempeño en comparación con las simulaciones realizadas a escala diaria (Abbasi et al., 2019). Sin embargo, el modelo SWAT no se ajustó completamente a los niveles de caudal bajos registrados en el periodo de calibración y validación, como lo demuestra el valor positivo del estadístico PBIAS para los dos periodos, asociado con subestimación de los niveles de flujo (Moriassi et al., 2007). Esto puede atribuirse a la alta sensibilidad presentada por el parámetro factor de compensación de evaporación del suelo (ESCO.hru), debido a que valores bajos de este parámetro ($< 0,7$) se asocian con una alta extracción de agua del suelo por efecto de la evaporación (Arnold et al., 2013), lo que implica que en periodos de baja precipitación el suelo no alcance un nivel de saturación suficiente para generar los niveles de escorrentía de manera correcta (Neitsch et al., 2011). Similarmente, aplicaciones del modelo SWAT en otros estudios, han señalado la tendencia del modelo a subestimar los caudales bajos en periodos secos, especialmente en cuencas hidrográficas donde los flujos de agua subterránea representa una fuente de recarga significativa para los cauces principales (Asurza-Véliz & Lavado-Casimiro, 2020). En el caso del río Piedras, la sensibilidad presentada por los parámetros Factor alfa de flujo base (ALPHA_BF.gw) y Factor de percolación al acuífero (RCHRG_DP.gw) sugiere que el régimen de flujo presentado en el cuerpo hídrico depende significativamente de la dinámica de las aguas subterráneas, motivo por el cual es posible que se presenten las inconsistencias mencionadas en los periodos de bajo caudal (Arnold et al., 2013; Asurza-Véliz & Lavado-Casimiro, 2020).

Por otro lado, el modelo SWAT subestimó los caudales registrados en los periodos correspondientes a las dos campañas de muestreo pasivo (septiembre a noviembre de 2020 y diciembre de 2020 a enero de 2021). Como fue mencionado en los capítulos 4 (sección 4.2.3) y 5 (sección 5.1.1.), este periodo estuvo caracterizado por la ocurrencia del fenómeno de la Niña, relacionado principalmente con la ocurrencia de lluvias y caudales extremos (Salas et al., 2020). En la aplicación del modelo SWAT realizada por Sanchez (2021) en la cuenca del río Chico (Antioquia), el modelo presentó dificultades para simular los caudales diarios registrados en los periodos con eventos ENSO (fenómeno del Niño y fenómeno de la Niña) en los años de 2010, 2011, 2015 y 2016, subestimando y sobreestimando los caudales máximos y mínimos, como ocurre de manera similar en el modelo SWAT configurado para la cuenca del río Piedras. Lo anterior demostraría la limitación que presenta el modelo SWAT para simular con precisión los caudales presentados en periodos con eventos extremos climáticos en la región.

Con relación al componente de transporte de plaguicidas, el éxito de la simulación de las concentraciones de estos compuestos en los cuerpos hídricos mediante el modelo SWAT depende de la correcta calibración y validación del componente hidrológico. De igual manera, obtener simulaciones precisas para los plaguicidas depende de la calidad de los datos de entrada y de la disponibilidad de series de datos registrados en periodos de tiempo extensos (Abbasi et al., 2019). En este caso, debido a la limitación de los datos de concentraciones acuosas de DIE y los demás OCPs para la cuenca del río Piedras, la incertidumbre del modelo configurado es alta y el tratamiento de los resultados obtenidos debe enfocarse en el análisis de tendencias, en lugar de predicción del C_w . Lo anterior, puede explicar las limitaciones presentadas en el modelo SWAT para simular las C_w de DIE en el segundo periodo de análisis (diciembre de 2020), debido a que el componente hidrológico subestimó los niveles de caudal en este periodo, por los motivos descritos anteriormente.

Otra de las limitaciones adicionales encontradas para el modelo SWAT fue su configuración para representar los niveles de DIE residual acumulados en el suelo. El modelo SWAT, recibe la información de las cargas de plaguicida en el módulo de prácticas de manejo (.mgt) y posteriormente simula su transporte hasta el cuerpo de agua contemplando procesos de partición y mecanismos de difusión y advección (Neitsch et al., 2011). Por este motivo, en el proceso de calibración fue necesario asignar una carga de plaguicida residual a una profundidad del suelo específica para cada categoría de CyUS de manera manual, incrementando el nivel de incertidumbre del modelo (ver sección 2.1.4,C). Con el objetivo de mejorar el desempeño del modelo en futuras aplicaciones, se recomienda realizar el muestreo de las cargas de plaguicidas acumulados en el suelo para las diferentes categorías de CyUS presentes en la cuenca, para contar con condiciones iniciales apropiadas que reduzcan la incertidumbre de las simulaciones realizadas. Tomando como referencia las anteriores consideraciones, se seleccionó el periodo de octubre de 2020 para simular el impacto de los cambios en las CyUS sobre las C_w de DIE en el río Piedras, de acuerdo con el R^2 aceptable (0,82) obtenido para el periodo mencionado.

Como se ha indicado en el presente capítulo, el plaguicida DIE fue seleccionado como el compuesto de referencia para analizar el efecto de los cambios en las CyUS sobre las C_w de OCPs detectados en la cuenca del río Piedras. Sin embargo, es necesario considerar que la dinámica de las C_w de los plaguicidas residuales detectados en la cuenca depende de las características fisicoquímicas de estos compuestos, entre ellos, la solubilidad (Abbasi et al., 2019; Bannwarth et al., 2014). Por ejemplo, se espera que plaguicidas con coeficientes $\log K_{ow}$ más altos que DIE ($>5,13$) como el heptacloro (HEP) y el DDT presenten una menor tendencia a ser transportados desde el suelo hasta el río Piedras por mecanismos como la escorrentía y el flujo lateral. Por otro lado, plaguicidas residuales acumulados en el suelo con coeficientes $\log K_{ow}$ menores que DIE ($<5,13$), entre ellos Lindano (HCH) y endosulfán (ENDS), serán más susceptibles a ser transportados hasta el cuerpo hídrico, presentando una mayor probabilidad de presentar picos altos de C_w .

6.2.2.Efecto de los cambios en las CyUS sobre las C_w de OCPs en la cuenca del río Piedras:

Las simulaciones de las C_w de DIE realizadas para los diferentes escenarios de CyUS (Figura 6-4) sugieren que el porcentaje de áreas agrícolas presentes en la cuenca del río Piedras impactaría de manera determinante sobre las C_w de los plaguicidas residuales en el río Piedras. Cabe destacar nuevamente que los OCPs detectados en la cuenca provienen de su aplicación en periodos anteriores al periodo de muestreo, y que se encuentran prohibidos en Colombia desde 1993 (ver capítulo 4). De acuerdo con Chen et al. (2021), actividades como la labranza y el movimiento de tierras, asociados al manejo de los cultivos, tienen el potencial de alterar la estructura de los suelos y posibilitar el transporte de los compuestos orgánicos acumulados en él. Adicionalmente, los resultados de las simulaciones son coherentes con los resultados obtenidos en el análisis de regresión múltiple de paso hacia atrás realizado en el capítulo 5, sección 5.1.2., los cuales sugerían la tendencia de las C_w de los OCPs a incrementar con relación al aumento de la extensión de las áreas dedicadas exclusivamente a los usos agrícolas.

Con respecto al escenario de uso sostenible, la intensificación y concentración de las coberturas agrícolas tiene lugar en la parte alta de la cuenca, generando que en esta área se presenten C_w de DIE altas, asociadas a niveles de RQ alto. Esto representaría una amenaza a la salud de los usuarios del recurso hídrico en el casco urbano del municipio de La Unión y en las zonas rurales aledañas, y para los ecosistemas acuáticos presentes en esta área. En contraste, en las subcuencas delimitadas en la parte baja de la cuenca se observó una disminución de las C_w de DIE, las cuales alcanzan RQ medio. Esto representaría un mejoramiento de las condiciones de RQ en comparación con el escenario de uso actual para este tramo de la cuenca. Lo anterior, puede atribuirse a la sustitución de las áreas agrícolas realizadas en zonas de riesgo o de uso restringido por coberturas de protección como bosques y por pastizales, disminuyendo el impacto sobre los suelos y la posible liberación de los

plaguicidas residuales. Fernandes et al. (2021) menciona que la integración de coberturas boscosas dentro de la configuración de las CyUS tiene el potencial de generar un efecto de barrera sobre el transporte de los compuestos orgánicos provenientes de áreas agrícolas hacia los cuerpos hídricos. En síntesis, el cambio de CyUS en la cuenca del río Piedras hacia un escenario de uso sostenible, representaría un incremento de los RQ en la parte alta de la cuenca, con un alto potencial para afectar la salud ambiental de los usuarios y los ecosistemas acuáticos localizados en esta zona, mientras que en la parte baja de la cuenca se presentaría un cambio de RQ alto a RQ medio, reduciendo las amenazas a la salud ambiental en esta área de la cuenca del río Piedras.

Por otro lado, las C_w de DIE obtenidas en la simulación del escenario de uso intensivo indican un incremento en los RQ en toda el área de la cuenca. Como se observó en la Figura 6-4, c, los cambios de las CyUS para el escenario de uso intensivo se expresan en el incremento de áreas agrícolas, extendidas a lo largo de toda la cuenca, en reemplazo de coberturas como pastizales y bosques, lo cual favorecería el aumento de los aportes de plaguicidas residuales acumulados en los suelos al cuerpo hídrico. En este orden de ideas, los valores de RQ más altos se presentarían en el escenario de uso intensivo, generando una afectación significativa a la salud de los usuarios y los ecosistemas acuáticos expuestos a altas C_w de OCPs a lo largo de toda la cuenca. Lo anterior, sumado a las consideraciones realizadas en la sección 5.1.2. del capítulo 5, acerca del impacto generado por el incremento del casco urbano del municipio de La Unión sobre la descarga de PAHs y PCBs desde las fuentes puntuales identificadas en la cuenca del río Piedras, indicaría que la intensificación de las actividades domésticas y productivas en el área de estudio conllevaría al aumento de los niveles de riesgo por exposición a POPs de los usuarios de este recurso hídrico.

Finalmente, el escenario de uso tendencial plantea una reducción significativa de las coberturas agrícolas para ser reemplazadas por grandes extensiones de pastizales. De acuerdo con los resultados de la regresión múltiple de paso hacia atrás (ver numeral 5.1.2.), las C_w de los OCPs residuales presentan una tendencia a incrementar en la medida en que los parches de pastizales presentes en la cuenca se encuentren más dispersos y segmentados. En el caso del escenario de uso tendencial, la configuración de la cobertura de pastos se relaciona con la agregación de grandes extensiones dedicadas únicamente a esta actividad, por lo cual resulta coherente que ocurra una disminución de las C_w de DIE y de los niveles de riesgo ambiental en toda la cuenca. Los pastizales son coberturas asociadas a suelos altamente compactados con bajas tasas de infiltración, las cuales limitan el transporte de los compuestos orgánicos acumulados en los suelos (Chen et al., 2021).

Si bien los resultados sugieren que la reducción de los valores de RQ asociados a las C_w de plaguicidas residuales dependería principalmente de la disminución de áreas agrícolas en la cuenca del río Piedras, como sucede en el escenario de uso tendencial, es necesario considerar que en el área de estudio se presenta un conflicto de usos de suelo por subutilización de áreas con vocación agrícola (ver sección 5.1.3.). Lo anterior implica que el desarrollo sostenible de la cuenca debe incluir el aprovechamiento de estas áreas, como lo plantea el escenario de uso sostenible propuesto en la Figura 6-4, b. En este orden de ideas, resulta fundamental que, en las áreas agrícolas existentes y en los cultivos que se instalen posteriormente en las áreas con vocación agrícola de la cuenca, se implementen las medidas de manejo ambiental necesarias para minimizar los aportes de plaguicidas residuales al cuerpo hídrico.

Entre las medidas de manejo destacadas para el control de transporte de plaguicidas en áreas agrícolas, se encuentran la instalación de canales, zanjas y estanques para la retención de aguas de escorrentía y trampas de sedimentos alrededor de los cultivos, filtros de carbón activado y carbón vegetal para retener estos compuestos (Cahn & Phillips, 2019), la construcción de humedales artificiales para el tratamiento de las aguas residuales agrícolas (Tang et al., 2021), la instalación de cultivos en terrazas en las zonas de mayor pendiente, entre otras prácticas que permiten armonizar el desarrollo sostenible de la cuenca con la protección de los ecosistemas acuáticos y la salud de los usuarios del recurso hídrico. Adicionalmente, estrategias como la plantación y establecimiento de bosque ripario (bosque

de protección) en la franja de protección del río Piedras y sus afluentes tiene el potencial de reducir los aportes de plaguicidas a las aguas superficiales de la cuenca desde fuentes no puntuales (Stutter et al., 2021; Yorlano et al., 2022).

6.3. Conclusiones:

En el presente capítulo se empleó el modelo SWAT para simular el efecto de los cambios en las CyUS sobre las C_w de OCPs en la cuenca del río Piedras, tomando como referencia el plaguicida DIE. La simulación del componente hidrológico permitió identificar que los parámetros más sensibles para el área de estudio se relacionan con la evaporación de agua desde el suelo (ESCO.hru) y la regulación de los flujos de agua subterráneos (ALPHA_BF.gw y RCHRG_DP.gw). En general, la simulación arrojó resultados satisfactorios para los caudales mensuales simulados en los periodos de calibración (2002-2011) y validación (2012-2020), sin embargo, se encontraron limitaciones en el modelo SWAT para simular con precisión los caudales extremos ocurridos en periodos con eventos ENSO (Fenómenos del Niño y de la Niña), como ocurrió con los caudales mensuales presentados en los periodos representativos para las campañas de muestreo pasivo de POPs realizada en la cuenca (octubre de 2020 y diciembre de 2020). Otra limitación adicional encontrada para el modelo fue su configuración para representar las cargas del plaguicida DIE acumuladas en el suelo. Por este motivo, fue necesario simular un periodo de recarga del suelo y posteriormente realizar la calibración manual de los parámetros determinantes de las C_w de DIE registradas mediante muestreo pasivo en las siete estaciones de muestreo, obteniendo resultados satisfactorios únicamente para el periodo representativo a la primera campaña de muestreo (octubre de 2020).

Adicionalmente, se realizó la modelación de las C_w de DIE bajo escenarios de CyUS de tipo sostenible, intensivo y tendencial, tomando como referencia el periodo de octubre de 2020, con el objetivo de analizar tendencias en torno a los niveles de riesgo que se podrían presentar en cada uno de los escenarios. Los resultados señalaron la alta dependencia de las C_w de DIE al incremento o disminución de las áreas agrícolas en la cuenca. En este marco, el escenario de uso intensivo representó un incremento de las C_w de DIE y sus valores de riesgo ambiental correspondientes en la parte alta de la cuenca, con un potencial alto de generar efectos adversos en la salud de los usuarios y de los ecosistemas acuáticos presentes en esta área. En contraste, hacia la parte baja de la cuenca se esperaría una disminución de las C_w del plaguicida y una reducción del nivel de riesgo ambiental. Por otro lado, el escenario de uso intensivo representa un aumento de las C_w de DIE para toda la cuenca, asociados principalmente al establecimiento de áreas agrícolas tanto en la parte alta como en la parte baja del área de estudio. Lo anterior representa un incremento en los niveles de riesgo ambiental que podría generar consecuencias graves para los ecosistemas acuáticos y los beneficiarios del recurso hídrico.

Por último, se observó que en el escenario de uso tendencial habría una reducción importante de las C_w del plaguicida DIE, favoreciendo la reducción del riesgo ambiental hasta niveles bajos y nulos en toda la cuenca. Si bien estos resultados se atribuyen a la sustitución de las áreas agrícolas por pastizales, es importante mencionar que en el área de estudio se cuenta con conflictos de uso del suelo relacionados con la subutilización de áreas con vocación agrícola, con lo cual el desarrollo sostenible de la cuenca depende del aprovechamiento de estas áreas implementando medidas de manejo apropiadas para minimizar el transporte de plaguicidas residuales acumulados en los suelos hacia el río Piedras.

6.4. Referencias:

- Abbasi, Y., Mannaerts, C. M., & Makau, W. (2019). Modeling pesticide and sediment transport in the Malewa River Basin (Kenya) using SWAT. *Water (Switzerland)*, 11(1), 1–20. <https://doi.org/10.3390/w11010087>
- Abbaspour, K. C. (2013). *SWAT Calibration and uncertainty program - a user manual*.
- Abbaspour, K. C., Vaghefi, S. A., & Srinivasan, R. (2017). A guideline for successful calibration and uncertainty analysis

- for soil and water assessment: A review of papers from the 2016 international SWAT conference. *Water (Switzerland)*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/w10010006>
- Arnold, J. G., Kiniry, J. ., Srinivasan, R., Williams, J. ., Haney, E. B., & Neitsch, S. . (2013). *SWAT 2012 input/output documentation*. Texas Water Resources Institute.
- Asurza-Véliz, F. A., & Lavado-Casimiro, W. S. (2020). Regional parameter estimation of the SWAT model: Methodology and application to river basins in the Peruvian pacific drainage. *Water (Switzerland)*, 12(11), 1–25. <https://doi.org/10.3390/w12113198>
- Bannwarth, M. A., Sangchan, W., Hugenschmidt, C., Lamers, M., Ingwersen, J., Ziegler, A. D., & Streck, T. (2014). Pesticide transport simulation in a tropical catchment by SWAT. *Environmental Pollution*, 191, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.011>
- Cahn, M. D., & Phillips, B. (2019). Best Management Practices for Mitigating Pesticides in Runoff from Vegetable Systems in California. *ACS Symposium Series*, 1308, 519–539. <https://doi.org/10.1021/bk-2019-1308.ch026>
- Chen, S., Du, Y. X., Das, P., Lamore, A. F., Dimova, N. T., Elliott, M., Broadbent, E. N., Roebuck, J. A., Jaffé, R., & Lu, Y. H. (2021). Agricultural land use changes stream dissolved organic matter via altering soil inputs to streams. *Science of the Total Environment*, 796, 148968. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148968>
- EPM. (2021). *Caudales diarios periodo 2000 - 2021, estación hidrológica BP-2 Río Piedras*.
- Fernandes, A. C. P., de Oliveira Martins, L. M., Pacheco, F. A. L., & Fernandes, L. F. S. (2021). The consequences for stream water quality of long-term changes in landscape patterns: Implications for land use management and policies. *Land Use Policy*, 109(July). <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2021.105679>
- Moriasi, D. N., Gitau, M. W., Pai, N., & Daggupati, P. (2015). Hydrologic and water quality models: Performance measures and evaluation criteria. *Transactions of the ASABE*, 58(6), 1763–1785. <https://doi.org/10.13031/trans.58.10715>
- Moriasi, D.N., Arnold, J. G., van Liew, M. W., Bingner, R. L., Harmel, R. D., & Veith, T. L. (2007). Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Transactions of the ASABE*, 50(3), 885–900.
- Moriasi, Daniel N., Pai, N., Steiner, J. L., Gowda, P. H., Winchell, M., Rathjens, H., Starks, P. J., & Verser, J. A. (2019). SWAT-LUT: A Desktop Graphical User Interface for Updating Land Use in SWAT. *Journal of the American Water Resources Association*, 55(5), 1102–1115. <https://doi.org/10.1111/1752-1688.12789>
- Neitsch, S. ., Arnold, J. ., Kiniry, J. ., & Williams, J. . (2011). Soil & Water Assessment Tool Theoretical Documentation Version 2009. *Texas Water Resources Institute*, 1–647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.063>
- Salas, H. D., Poveda, G., Mesa, Ó. J., & Marwan, N. (2020). Generalized Synchronization Between ENSO and Hydrological Variables in Colombia: A Recurrence Quantification Approach. *Frontiers in Applied Mathematics and Statistics*, 6(March), 1–20. <https://doi.org/10.3389/fams.2020.00003>
- Sanchez, J. (2021). *El uso del modelo hidrológico SWAT mejora la representación espacial de la función de regulación hidrológica en el protocolo ECOSER*. Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería, Escuela Ambiental.
- Stutter, M., Baggaley, N., Ó hUallacháin, D., & Wang, C. (2021). The utility of spatial data to delineate river riparian functions and management zones: A review. *Science of the Total Environment*, 757, 143982. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143982>
- Tang, Z., Wood, J., Smith, D., Thapa, A., & Aryal, N. (2021). A review on constructed treatment wetlands for removal of pollutants in the agricultural runoff. *Sustainability (Switzerland)*, 13(24). <https://doi.org/10.3390/su132413578>
- Yorlano, M. F., Demetrio, P. M., & Rimoldi, F. (2022). Riparian strips as attenuation zones for the toxicity of pesticides in agricultural surface runoff: Relative influence of herbaceous vegetation and terrain slope on toxicity attenuation of 2,4-D. *Science of the Total Environment*, 807. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150655>

7. Conclusiones, implicaciones y perspectivas del proyecto de investigación:

7.1. Conclusiones:

Para dar respuesta al objetivo A del presente estudio, mediante la técnica de muestreo pasivo se detectaron concentraciones acuosas (C_w) de 29 PAHs, 7 PCBs y 26 OCPs (entre compuestos parentales, isómeros y productos de degradación) en 7 estaciones de muestreo seleccionadas en el río Piedras, varias de ellas asociadas a niveles de riesgo ambiental (RQ) medio y alto. La principal fuente de PAHs sobre el río Piedras fue la descarga puntual de aguas residuales tratadas de la PTAR principal del municipio de La Unión, localizada en la parte alta de la cuenca. En la PTAR se realiza el tratamiento de aguas residuales domésticas y aguas de escorrentía urbana, siendo esta última la fuente determinante del transporte de PAHs asociados al uso de combustibles fósiles proveniente del lavado de superficies impermeables en el casco urbano del municipio de la Unión. Por otro lado, se encontró que el relleno sanitario Buenavista localizado en la parte alta del municipio de La Unión realiza el principal aporte de PCBs sobre el río Piedras, a través de la descarga puntual de lixiviados y la potencial infiltración de estas sustancias. En este orden de ideas, las actividades domésticas que se realizan en el casco urbano del municipio de La Unión, especialmente la combustión de fósiles y la generación de residuos sólidos, son las actividades antrópicas que generan el mayor impacto sobre el río Piedras debido al aporte de PAHs y PCBs.

En contraste, la distribución espacial y los resultados de los coeficientes entre los compuestos-parentales/productos-de-degradación de las C_w de OCPs detectados en el cuerpo hídrico, indican que estos plaguicidas provienen de fuentes no puntuales, aplicados en periodos anteriores al periodo de muestreo, lo cual sugiere que estos plaguicidas son de tipo residual y se encuentran acumulados en los suelos de la cuenca. Adicionalmente, en respuesta al objetivo B de este trabajo de investigación, la evaluación de la influencia de la precipitación, la geomorfología y la configuración de las CyUS de la cuenca, indicó que las C_w de los OCPs se relacionan principalmente con factores como la acumulación de la escorrentía en la superficie del suelo. Este resultado es coherente con las altas C_w de OCPs residuales observadas en la parte alta de la cuenca, donde además localizan grandes extensiones de suelos dedicados a usos agrícolas y parches dispersos de pastizales.

Finalmente, en respuesta al objetivo específico C, se realizó la configuración del modelo SWAT para simular el efecto de los cambios en las Coberturas y Usos del Suelo (CyUS) sobre las C_w de OCPs en la cuenca, tomando como referencia el plaguicida dieldrin. Si bien se encontraron limitantes en el modelo para simular escenarios extremos asociados a eventos ENSO (fenómeno del Niño y de La Niña) y para representar las cargas de OCPs residuales acumuladas en los suelos de la cuenca, se evidenció una alta dependencia de las C_w de dieldrin a la variación de las áreas agrícolas presentes en el área de estudio. Por este motivo, escenarios futuros como el de uso sostenible, en el cual se intensifican las áreas agrícolas, especialmente en la parte alta de la cuenca, representan un incremento de los niveles de riesgo ambiental asociados a C_w de plaguicidas residuales en la cuenca. Caso opuesto ocurriría con el escenario de uso tendencial, que implicaría la sustitución de áreas agrícolas por pastizales, reduciendo el aporte de OCPs al cuerpo hídrico generado por esta actividad y disminuyendo los niveles de riesgo ambiental correspondientes.

7.2. Implicaciones y perspectivas del proyecto de investigación:

La detección de C_w de POPs asociados a niveles de riesgo ambiental medio y alto en el río Piedras, representa un llamado de alerta a las autoridades y a la sociedad colombiana para garantizar la protección de los cuerpos hídricos y mitigar el riesgo para la salud de los usuarios y de los ecosistemas acuáticos expuestos a estos contaminantes. En Colombia, la mayoría de las ciudades intermedias localizadas entre los 1500 y 2500 m.s.n.m. se abastecen de agua para consumo humano de cuencas hidrográficas usualmente intervenidas por actividades domésticas, agrícolas e industriales, con potencial de presentar C_w de POPs suficientes para generar efectos adversos en la salud, como es el caso de la cuenca del río Piedras. Al respecto, es necesario adelantar campañas de muestreo orientadas a cuantificar los niveles de riesgo asociados a la presencia de estos contaminantes en las cuencas abastecedoras del país, para lo cual resulta pertinente emplear técnicas de muestreo de

vanguardia, como el muestreo pasivo. En el caso concreto del presente proyecto de investigación, la principal recomendación sería realizar la evaluación periódica mediante muestreo pasivo en la presa sobre el río Pantanillo donde se capta el agua para realizar el bombeo hacia el embalse La Fe. Sin embargo, ante la gran ausencia de programas de monitoreo e información actualizada sobre los niveles de POPs en los cuerpos hídricos del país, es importante implementar las medidas ambientales necesarias para garantizar el mejoramiento de la calidad del agua de estas fuentes hídricas, aplicando el principio de prevención.

Ahora bien, estas medidas no pueden consistir únicamente en la modernización de los sistemas de tratamiento de aguas residuales y de potabilización de agua para consumo humano, sino que implican un conjunto de medidas simultáneas y complementarias que abarcan tanto las políticas de ordenamiento territorial como la implementación de estrategias de movilidad sostenible, sustitución de combustibles fósiles, etc. Cómo fue constatado en el presente estudio, la configuración de las CyUS (integrando coberturas de protección como bosques) puede influir en los mecanismos de transporte de OCPs residuales acumulados en los suelos, así como la implementación de buenas prácticas agrícolas que disminuyan la intervención y transformación de los suelos, el manejo de las aguas de escorrentía y el control de la erosión en los cultivos, entre otros. De igual manera, desincentivar el uso de combustibles fósiles y posibilitar su sustitución por otras fuentes de energía más limpias como parte de una estrategia de transición energética tendría el potencial para reducir los aportes de PAHs provenientes de estas fuentes hacia cuerpos hídricos como el río Piedras. Por último, el desarrollo de estrategias de manejo eficiente de residuos sólidos, separación en la fuente y tecnificación de los rellenos sanitarios podría disminuir la contaminación de las aguas superficiales por PCBs, mejorando las condiciones de calidad de agua de los ecosistemas acuáticos.

Finalmente, se sugiere que futuros proyectos profundicen en el análisis de la variabilidad temporal en las C_w de los POPs en los cuerpos hídricos, y se incluya su muestreo y/o monitoreo en diferentes matrices ambientales como el suelo, las aguas subterráneas, el aire y en los organismos, con el objetivo de obtener un panorama completo de la dinámica de estos contaminantes en el ambiente. Con respecto a la utilización de modelos matemáticos para el análisis de POPs en cuencas hidrográficas, resulta fundamental contar con registros de contaminantes en un periodo más extenso, para garantizar la correcta calibración y validación de los modelos; además de una rigurosa obtención de información de entrada que permita incrementar el nivel de precisión de las simulaciones y la configuración de las condiciones iniciales del modelo. Adicionalmente, otro factor a contemplar sería la tasa de agotamiento de los OCPs residuales en los suelos según los escenarios de CyUS propuestos, teniendo en cuenta que estos OCPs se encuentran vetados en Colombia, por lo cual los aportes de este tipo de contaminantes al suelo serían mínimos.

Material suplementario

Tabla S1. Lista de PRCs, PAHs, PCBs y OCPs analizados en el procesamiento analítico de los muestreadores pasivos e información de referencia, incluyendo valores de LogKow y LogKpw (calculados por Smedes (2019)), y la concentración mínima predicha sin efecto (PNEC), obtenida desde NOMAN network database (<https://www.normannetwork.com/nds/ecotox>), empleada en el cálculo de coeficiente de riesgo (RQ). Se incluyen los Recovery Internal Standards (RIS) e Internal Standards (IS) empleados en el análisis instrumental.

† PAHs priorizados por la EPA.

* Valores de LogK_{pw} calculados para membranas de silicona Altesil calculados por Smedes (2009). Se emplean debido a la ausencia de valores LogK_{pw} calculados para membranas de silicona SSP (Vrana et al., 2020).

° Valores de LogK_{ow} empleados como valores de LogK_{pw} debido a la ausencia de valores calculados para estos compuestos (Smedes & Booi, 2012).

• OCPs evaluados en la fracción del 70% de la muestra.

◊ OCPs evaluados en la fracción del 30% de la muestra.

Type	Abreviatura	Compound	IUPAC	CAS	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow}	Log K _{pw}	PNEC (µg.L ⁻¹)
PRCs	BIP-D10	Biphenyl-d10	1,2,3,4,5-pentadeuterio-6-(2,3,4,5,6-pentadeuteriophenyl)benzene	1486-01-7	164,3	4,05	3,45	N.A.
	PCB 1	PCB 1	1-chloro-2-phenylbenzene	2051-60-7	188,7	4,46	4,04	N.A.
	PCB 2	PCB 2	1-chloro-3-phenylbenzene	2051-61-8	188,7	4,69	4,18	N.A.
	PCB 3	PCB 3	1-chloro-4-phenylbenzene	2051-62-9	188,7	4,69	4,15	N.A.
	PCB 10	PCB 10	1,3-dichloro-2-phenylbenzene	33146-45-1	223,1	4,84	4,35	N.A.
	PCB 14	PCB 14	1,3-dichloro-5-phenylbenzene	34883-41-5	223,1	5,28	4,81	N.A.
	PCB 21	PCB 21	1,2,3-trichloro-4-phenylbenzene	55702-46-0	257,5	5,51	5,14	N.A.
	PCB 50	PCB 50	1,3,5-trichloro-2-(2-chlorophenyl)benzene	62796-65-0	292	5,63	5,43	N.A.
	PCB 55	PCB 55	1,2,3-trichloro-4-(3-chlorophenyl)benzene	74338-24-2	292	6,11	5,73	N.A.
	PCB 78	PCB 78	1,2,3-trichloro-5-(3-chlorophenyl)benzene	70362-49-1	292	6,35	5,69	N.A.
	PCB 104	PCB 104	1,3,5-trichloro-2-(2,6-dichlorophenyl)benzene	56558-16-8	326,4	5,81	5,88	N.A.
	PCB 145	PCB 145	1,2,3,5-tetrachloro-4-(2,6-dichlorophenyl)benzene	74472-40-5	360,9	6,25	6,44	N.A.
	PCB 204	PCB 204	1,2,3,4,5-pentachloro-6-(2,4,6-trichlorophenyl)benzene	74472-52-9	429,8	7,30	7,43	N.A.
	PCB 209	PCB 209	1,2,3,4,5-pentachloro-6-(2,3,4,5,6-pentachlorophenyl)benzene	2051-24-3	498,6	8,18	8,18°	N.A.
PAHs	NAP	Naphthalene †	Naphthalene	91-20-3	128,2	3,37	2,8	2
	BIP	Biphenyl	1,1'-biphenyl	92-52-4	154,2	3,90	3,52*	3,4
	ACY	Acenaphthylene †	Acenaphthylene	208-96-8	152,2	4,00	3,04	1,3
	ACE	Acenaphthene †	1,2-dihydroacenaphthylene	83-32-9	154,2	3,92	3,43	3,7
	FLE	Fluorene †	9H-fluorene	86-73-7	166,2	4,18	3,56	0,25
	PHE	Phenanthrene †	Phenanthrene	85-01-8	178,2	4,57	3,82	0,5
	ANT	Anthracene †	Anthracene	120-12-7	178,2	4,54	3,91	0,1
	FLU	Fluoranthene †	Fluoranthene	206-44-0	202,3	5,22	4,28	0,0063
	PYR	Pyrene †	Pyrene	129-00-0	202,3	5,18	4,39	0,0046
	RET	Retene	1-methyl-7-propan-2-ylphenanthrene	483-65-8	234,3	6,35	5,91*	0,046
	BBFI	Benzo[b]fluorene	11H-Benzo[b]fluorene	243-17-4	216,28	5,19	4,78*	0,052
	BNT	Benzonaphthothiophene	Naphtho[2,3-b][1]benzothiole	243-46-9	234,3	5,34	4,92*	0,019
	BGF	Benzo[ghi]fluoranthene	pentacyclo[8.8.0.0 ^{2,7} .0 ^{3,17} .0 ^{13,18}]octadeca-1(10),2(7),3,5,8,11,13(18),14,16-nonaene	203-12-3	226,3	5,52	5,10*	0,0038
	CcP	Cyclopenta[cd]pyrene	pentacyclo[12.3.1.0 ^{4,17} .0 ^{7,16} .0 ^{10,15}]octadeca-1(18),2,4(17),5,7(16),8,10(15),11,13-nonaene	27208-37-3	226,3	5,70	5,27*	0,0084
	BAA	Benzo[a]anthracene †	Benzo[a]anthracene	56-55-3	228,3	5,91	4,86	0,012
	TRP	Triphenylene	Triphenylene	217-59-4	228,3	5,52	5,10*	0,013
	CHR	Chrysene †	Chrysene	218-01-9	228,3	5,86	4,84	0,0029
	BbF	Benzo[b]fluoranthene †	pentacyclo[10.7.1.0 ^{2,7} .0 ^{8,20} .0 ^{13,18}]cosa-1(19),2(7),3,5,8(20),9,11,13,15,17-decaene	205-99-2	252,3	5,90	5,33	0,017
	BjF	Benzo[j]fluoranthene	pentacyclo[10.7.1.0 ^{2,11} .0 ^{3,8} .0 ^{16,20}]cosa-1(19),2(11),3,5,7,9,12,14,16(20),17-decaene	205-82-3	252,3	5,78	5,53*	0,0021
	BkF	Benzo[k]fluoranthene †	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252,3	5,90	5,29	0,017
	BEP	Benzo[e]pyrene	Benzo[e]pyrene	192-97-2	252,3	6,05	5,63*	0,0018
	BAP	Benzo[a]pyrene †	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252,3	6,04	5,26	0,0002
	PER	Perylene	Perylene	198-55-0	252,3	6,25	6,25*	0,0018
	INP	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene †	hexacyclo[16.3.1.0 ^{2,7} .0 ^{8,21} .0 ^{11,20} .0 ^{14,19}]docosa-1(22),2,4,6,8(21),9,11(20),12,14(19),15,17-undecaene	193-39-5	276,3	6,50	5,6	0,27
	DBAHA	Dibenzo[a,h]anthracene †	naphtho[1,2-b]phenanthrene	53-70-3	278,4	6,75	5,7	0,0014
	DBACA	Dibenzo[a,c]anthracene	benzo[b]triphenylene	215-58-7	278,3	6,75	6,29*	0,00098
BGHIPE	Benzo[ghi]perylene †	hexacyclo[12.8.0.0 ^{2,11} .0 ^{3,8} .0 ^{4,21} .0 ^{17,22}]docosa-1(14),2(11),3(8),4,6,9,12,15,17(22),18,20-undecaene	191-24-2	276,3	6,50	5,61	0,0082	
ANTHANT	Anthanthrene	hexacyclo[11.7.1.1 ^{4,20} .0 ^{2,11} .0 ^{3,8} .0 ^{17,22}]docosa-1,3(8),4,6,9,11,13,15,17(21),18,20(22)-undecaene	191-26-4	276,3	7,21	6,74*	0,00033	
COR	Coronene	Coronene	191-07-1	300,4	6,49	6,04*	0,0003	
PCBs	PCB 28	PCB 28	2,4-dichloro-1-(4-chlorophenyl)benzene	7012-37-5	257,5	5,67	5,25	0,11
	PCB 52	PCB 52	1,4-dichloro-2-(2,5-dichlorophenyl)benzene	35693-99-3	292	5,84	5,52	0,021
	PCB 101	PCB 101	1,2,4-trichloro-5-(2,5-dichlorophenyl)benzene	37680-73-2	326,4	6,38	5,99	0,01
	PCB 118	PCB 118	1,2,4-trichloro-5-(3,4-dichlorophenyl)benzene	31508-00-6	326,4	6,74	6,11	0,01
	PCB 138	PCB 138	1,2,3-trichloro-4-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene	35065-28-2	360,9	6,83	6,49	0,0035
	PCB 153	PCB 153	1,2,4-trichloro-5-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene	35065-27-1	360,9	6,92	6,45	0,0046
PCB 180	PCB 180	1,2,3,4-tetrachloro-5-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene	35065-29-3	395,3	7,36	6,76	0,0014	

OCPs	PeCB	Pentachlorobenzene•	1,2,3,4,5-pentachlorobenzene	608-93-5	250,3	4,95	4,5	0,007	
	HCB	Hexachlorobenzene•	1,2,3,4,5,6-hexachlorobenzene	118-74-1	285	5,50	4,92	0,05	
	α-HCH	Lindane (α-HCH)•	α-hexachlorocyclohexane	319-84-6	291	3,76	3,04	0,05	
	β-HCH	Lindane (β-HCH)•	β-hexachlorocyclohexane	319-85-7	291	3,87	1,94	0,05	
	γ-HCH	Lindane (γ-HCH)•	γ-hexachlorocyclohexane	58-89-9	291	3,87	2,99	0,05	
	δ-HCH	Lindane (δ-HCH)•	δ-hexachlorocyclohexane	319-86-8	290,8	4,19	2,37	0,05	
	o,p'-DDE	o,p'-DDE•	1,1-Dichloro-2-(o-chlorophenyl)-2-(p-chlorophenyl)ethylene	3424-82-6	318	5,36	5,92	0,0008	
	p,p'-DDE	p,p'-DDE•	2,2-Bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene	72-55-9	318	5,36	6,04	0,025	
	o,p'-DDD	o,p'-DDD•	1-chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene	53-19-0	320	5,26	5,16	0,0039	
	p,p'-DDD	p,p'-DDD•	1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene	72-54-8	320	5,26	4,98	0,025	
	o,p'-DDT	o,p'-DDT•	1-chloro-2-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene	789-02-6	354,5	5,55	6	0,025	
	p,p'-DDT	p,p'-DDT•	1-chloro-4-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene	50-29-3	354,5	5,55	5,79	0,01	
	HEP	Heptachlor∅	1,5,7,8,9,10,10-heptachlorotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-diene	76-44-8	373,3	5,71	5,71 °	2x10 ⁻⁷	
	CIS_HEP	cis-Heptachlor epoxide∅	(1S,2R,3S,5S,6R,7S,8R)-1,6,8,9,10,11,11-heptachloro-4-oxatetracyclo[6.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,5}]undec-9-ene	1024-57-3	389,3	5,11	5,11 °	2X10 ⁻⁷	
	TRANS_HEP	trans-heptachlorepoxyde∅	(1S,2R,3R,5R,6R,7S,8R)-1,6,8,9,10,11,11-heptachloro-4-oxatetracyclo[6.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,5}]undec-9-ene	28044-83-9	389,3	5,24	5,24 °	2X10 ⁻⁷	
	ALD	Aldrin∅	(1S,2S,3S,6R,7R,8R)-1,8,9,10,11,11-hexachlorotetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodeca-4,9-diene	309-00-2	364,9	5,94	5,94 °	0,01	
	DIE	Dieldrin∅	(1R,2S,3S,6R,7R,8S,9S,11R)-3,4,5,6,13,13-hexachloro-10-oxapentacyclo[6.3.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7} .0 ^{9,11}]tridec-4-ene	60-57-1	380,909	5,13	5,13 °	0,0006	
	END	Endrin∅	(1R,2R,3R,6S,7S,8S,9S,11R)-3,4,5,6,13,13-hexachloro-10-oxapentacyclo[6.3.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7} .0 ^{9,11}]tridec-4-ene	72-20-8	380,9	5,13	5,13 °	0,042	
	END_AL	Endrin Aldehyde∅	3,4,5,6,6,7-hexachloropentacyclo[6.3.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,7} .0 ^{5,9}]undecan e-10-carbaldehyde	7421-93-4	380,9	5,64	5,64 °	0,042	
	END_KE	Endrin Ketone∅	1,2,2,3,10,11-hexachloropentacyclo[5.4.1.0 ^{3,10} .0 ^{4,12} .0 ^{5,9}]dodeca n-8-one	53494-70-5	380,9	5,61	5,61 °	0,042	
	ISOD	Isodrin∅	(1S,2S,3R,6S,7R,8R)-1,8,9,10,11,11-hexachlorotetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodeca-4,9-diene	465-73-6	364,9	6,1	6,1 °	0,01	
	OXCHL	Oxy-Chlordan∅	1,5,6,8,9,10,11,11-octachloro-4-oxatetracyclo[6.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{3,5}]undec-9-ene	27304-13-8	423,74	5,09	5,09 °	0,013	
	G_CHL	Gamma-Chlordan∅	1,4,4,7,8,9,10,10-octachlorotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-ene	5566-34-7	409,76	5,89	5,89 °	0,019	
	A_CHL	Alfa-Chlordan∅	(1R,2S,3R,4S,6S,7S)-1,3,4,7,8,9,10,10-octachlorotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-ene	5103-71-9	409,76	5,91	5,91 °	0,013	
	A_ENDS	Alfa-Endosulfan∅	(1S,2R,8S,9R)-1,9,10,11,12,12-hexachloro-4,6-dioxo-5λ4-thiatriacyclo[7.2.1.0 ^{2,8}]dodec-10-ene 5-oxide	959-98-8	406,9	3,59	4,838 °	5x10 ⁻⁵	
	B_ENDS	Beta-Endosulfan∅	1,9,10,11,12,12-hexachloro-4,6-dioxo-5λ4-thiatriacyclo[7.2.1.0 ^{2,8}]dodec-10-ene 5-oxide	115-29-7	406,9	3,59	4,063 °	5x10 ⁻⁵	
ENDS_SUL	Endosulfan sulphate∅	1,9,10,11,12,12-hexachloro-4,6-dioxo-5λ6-thiatriacyclo[7.2.1.0 ^{2,8}]dodec-10-ene 5,5-dioxide	1031-07-8	422,9	3,85	3,85 °	0,95		
MEXCHL	Methoxychlor∅	1-methoxy-4-[2,2,2-trichloro-1-(4-methoxyphenyl)ethyl]benzene	72-43-5	345,64	4,99	5,094 °	0,0008		
MIREX	Mirex∅	1,2,3,4,5,5,6,7,8,9,10,10-dodecachloropentacyclo[5.3.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}]decane	2385-85-5	545,51	6,99	6,99 °	0,043		
RIS	PCB 30	PCB 30	1,3,5-trichloro-2-phenylbenzene	35693-92-6	257,5	N.A	N.A	N.A	
	PCB 185	PCB 185	1,2,3,4,5-pentachloro-6-(2,5-dichlorophenyl)benzene	52712-05-7	398,3	N.A	N.A	N.A	
	13C-PCB 28	13C-PCB 28	13C-2,4-dichloro-1-(4-chlorophenyl)benzene	208263-76-7	269,5	N.A	N.A	N.A	
	13C-PCB 52	13C-PCB 52	13C-1,4-dichloro-2-(2,5-dichlorophenyl)benzene	208263-80-3	303,9	N.A	N.A	N.A	
	13C-PCB 101	13C-PCB 101	13C-1,2,4-trichloro-5-(2,5-dichlorophenyl)benzene	104130-37-4	338,4	N.A	N.A	N.A	
	13C-PCB 138	13C-PCB 138	13C-1,2,4-trichloro-5-(3,4-dichlorophenyl)benzene	208263-66-5	372,8	N.A	N.A	N.A	
	13C-PCB 153	13C-PCB 153	13C-1,2,3-trichloro-4-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene	185376-58-3	372,8	N.A	N.A	N.A	
	13C-PCB 180	13C-PCB 180	13C-1,2,4-trichloro-5-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene	208263-72-3	407,2	N.A	N.A	N.A	
	13C-HCB	13C-HCB	13C-hexachlorobenzene	93952-14-8	290,7	N.A	N.A	N.A	
	13C-β-HCH	13C-β-HCH	13C-β-hexachlorocyclohexane	222966-68-9	296,8	N.A	N.A	N.A	
	13C-γ-HCH	13C-γ-HCH	13C-γ-hexachlorocyclohexane	104215-85-2	296,8	N.A	N.A	N.A	
	13C- <i>p,p'</i> -DDT	13C- <i>p,p'</i> -DDT	13C-1-chloro-4-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene	104215-84-1	366,4	N.A	N.A	N.A	
	13C- <i>p,p'</i> -DDD	13C- <i>p,p'</i> -DDD	13C-1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene	-	331,9	N.A	N.A	N.A	
	13C- <i>p,p'</i> -DDE	13C- <i>p,p'</i> -DDE	13C-2,2-Bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene	201612-50-2	329,9	N.A	N.A	N.A	
	IS	PCB 121	PCB 121	1,3,5-trichloro-2-(3,5-dichlorophenyl)benzene	56558-18-0	326,4	N.A	N.A	N.A
		13C-PCB 95	13C-PCB 95	13C-1,2,4-trichloro-3-(2,5-dichlorophenyl)benzene	-	338,3	N.A	N.A	N.A

Tabla S2. Registro fotográfico de las campañas de muestreo pasivo en cada una de las estaciones de muestreo.

Estación de muestreo A	
Campaña de muestreo 1	Campaña de muestreo 2
	
<p>Despliegue de la canastilla equipada con 12 membranas de silicona sobre la estructura de transporte de agua potable. Se empleo una cadena metálica y un candado para asegurar el dispositivo.</p>	<p>Condiciones de muestreo en la estación A. Se observa la presencia de vegetación acuática y el lecho del río, caracterizado por presencia de materia orgánica en estado de descomposición.</p>
	
<p>Detalle de la canastilla empleada para el despliegue de las membranas de silicona en la estación de muestreo A. Se empleo una canastilla de hierro forrada por malla de alambre para evitar que el material de arrastre afecte las membranas de silicona.</p>	<p>Recuperación de la canastilla cubierta por material vegetal arrastrado por el río Piedras posterior a evento de incrementos en los niveles de flujo del río.</p>

Estación de muestreo B	
Campaña de muestreo 1	Campaña de muestreo 2
 <p>A photograph showing three researchers in a stream. One person is bent over, working with a metal structure in the water. Two other people, wearing blue hats and shirts, are standing nearby, one holding a large green plant. The water is turbulent and brown.</p>	 <p>A photograph showing a stream flowing under a concrete culvert. The water is turbulent and brown, indicating a fast flow. The surrounding area is lush with green vegetation.</p>
<p>Instalación de estructuras de hierro ancladas al box culvert disponible en la estación B. La canastilla se asegura al ojo dispuesto en la varilla de hierro con un arnés de tuerca.</p>	<p>Condiciones de muestreo en la estación B, caracterizada por flujos rápidos de baja profundidad.</p>
 <p>A photograph showing two researchers in a stream. One person is bent over, working with a metal structure in the water. The other person is standing nearby. The water is turbulent and brown.</p>	 <p>A photograph showing a researcher standing in a stream, holding a large metal basket. The researcher is wearing a blue hat and a grey shirt. The water is turbulent and brown. A white bucket is visible on the right side of the frame.</p>
<p>Instalación de estructuras de hierro ancladas al box culvert disponible en la estación B.</p>	<p>Recuperación de la canastilla empleada para el despliegue de los muestreadores pasivos en la estación B</p>

Estación de muestreo C	
Campana de muestreo 1	Campana de muestreo 2
	
<p>Levantamiento de variables de calidad de agua en campo mediante equipo multiparamétrico HACH a 300 m aguas abajo del punto de vertimiento de la PTAR principal del municipio de La Unión.</p>	<p>Punto de descarga de vertimientos la PTAR principal del municipio de La Unión sobre el río Piedras.</p>
	
<p>Condiciones de recolección de la canastilla desplegada en la estación C. Se observa como las condiciones de ausencia de OD y carga de materia orgánica generan una coloración negra en la canastilla por efecto de reducción del hierro.</p>	<p>Condiciones de recolección de la canastilla desplegada en la estación C. Se observa presencia de sólidos y materia orgánica rodeando la canastilla.</p>

Estación de muestreo D	
Campaña de muestreo 1	Campaña de muestreo 2
	
<p>Condiciones de muestreo en la estación D, caracterizado por una alta carga de sedimentos y baja velocidad del flujo.</p>	<p>Recuperación de la canastilla desplegada con 12 membranas de silicona en la estación D</p>
	
<p>Recuperación de la canastilla desplegada con 12 membranas de silicona en la estación D.</p>	

Estación de muestreo E	
<p>Campaña de muestreo 1</p>	<p>Campaña de muestreo 2</p>
	
<p>Levantamiento de variables de calidad de agua en la estación E con el equipo multiparamétrico HACH. Las condiciones de muestreo presentadas en este tramo del río se caracterizan por un flujo de caudal rápido y transporte de sedimentos significativo.</p>	<p>Recuperación de la canastilla desplegada con 12 membranas de silicona en la estación E. Se observa rodeada por material vegetal y sólidos arrastrados por el río.</p>
	
<p>Despliegue de canastillas en la estructura de hierro dispuesta en el costado occidental del puente. La canastilla fue asegurada con un arnés de tuerca.</p>	

Estación de muestreo F	
Campaña de muestreo 1	Campaña de muestreo 2
	
<p>Condiciones de muestreo en la estación F. El muestreador fue asegurado a una varilla de hierro anclada al pie del puente. Se evidencian la dificultad en las condiciones de acceso al sitio de muestreo.</p>	<p>Recuperación de la canastilla desplegada con 12 membranas de silicona en la estación F.</p>
Estación de muestreo G	
Campaña de muestreo 1	Campaña de muestreo 2
	
<p>Instalación de las membranas de silicona sobre la canastilla metálica empleada para el muestreo pasivo en la estación de muestreo F</p>	<p>Despliegue de canastilla sobre el río Piedras empleando una lanzadera de cuerda sujeta a un árbol localizado en el costado oriental del río.</p>



FOTOGRAFÍA
CAMARERA

Condiciones de muestreo en la estación G, caracterizada por un alto nivel de flujo de carácter turbulento y transporte de sedimentos.



Recolección de la canastilla desplegada con 12 membranas de silicona en la estación G

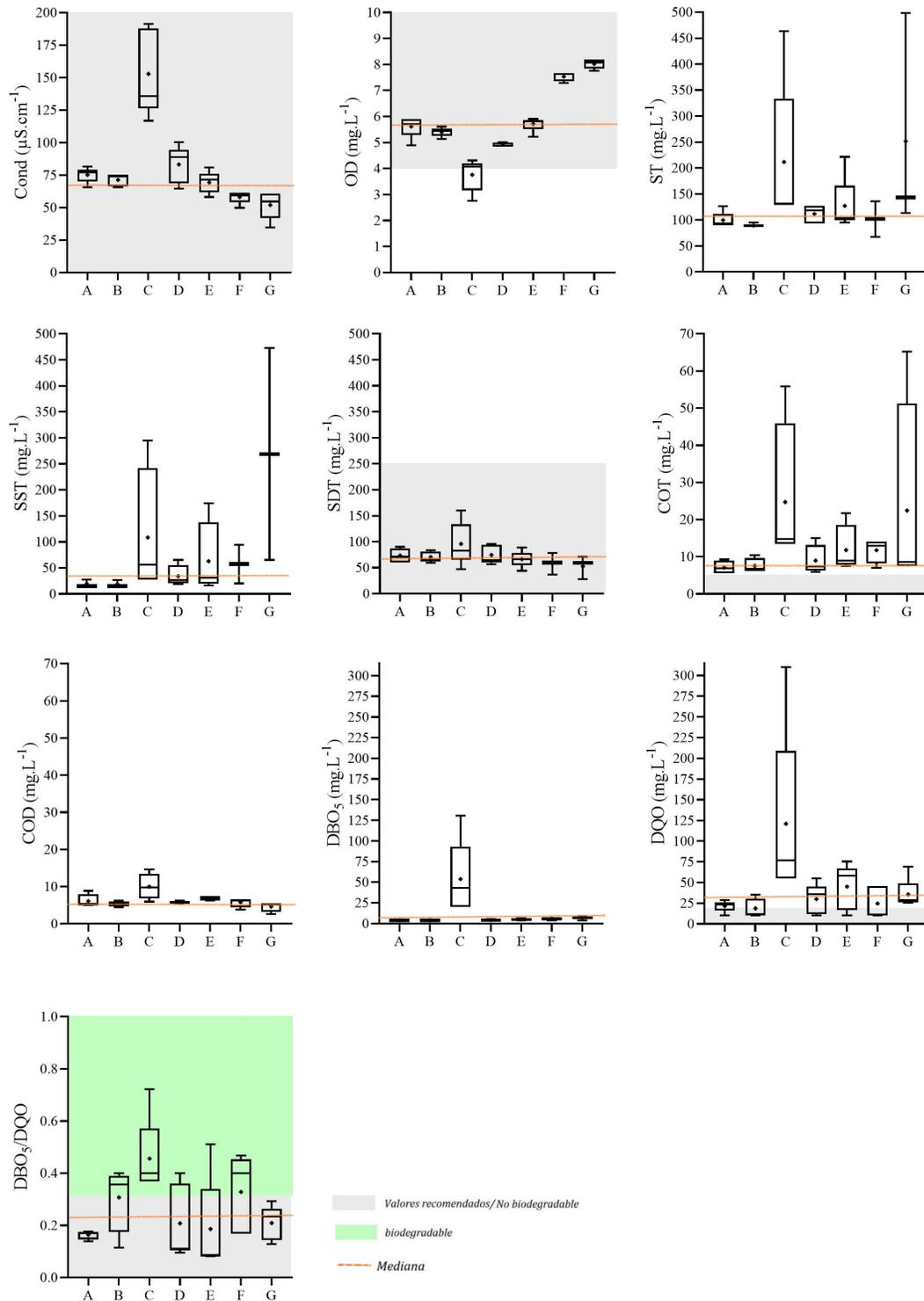


Figura S1. Diagrama de cajas de la variabilidad de los Principales parámetros fisicoquímicos evaluados en campo para cada punto de muestreo y valores recomendados (EPA, 2020).

Table S3. Average recovery of ¹³C-labelled Recovery Internal Standards.

Compound	Average recovery (%)	Compound	Average recovery (%)
13C-PCB 28	68.3 ± 4.2	13C-HCB	49.8 ± 5.1
13C-PCB 52	71.8 ± 4.1	13C-b-HCH	67.3 ± 5.2
13C-PCB 101	81.3 ± 3	13C-g-HCH	65.3 ± 5.8
13C-PCB 138	82.2 ± 2.7	13C-ppDDT	82.1 ± 11.4
13C-PCB 153	77.3 ± 5	13C-ppDDD	90.2 ± 5.5
13C-PCB 180	75.1 ± 2.9	13C-ppDDE	81.9 ± 2.5
13C-PeCB	38.5 ± 3.8		

Table S4. Blank values (ng.sampler⁻¹) for PAHs, PCBs and OCPs used in the correction of the measured values in the exposed samplers.

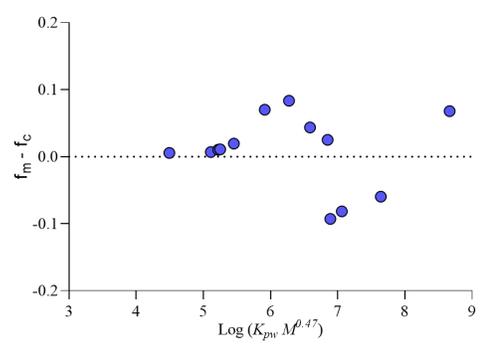
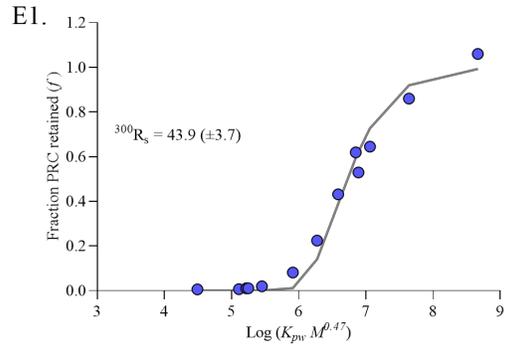
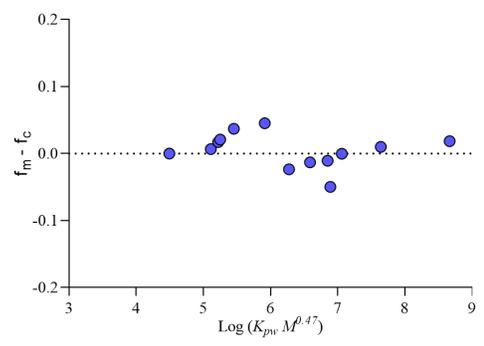
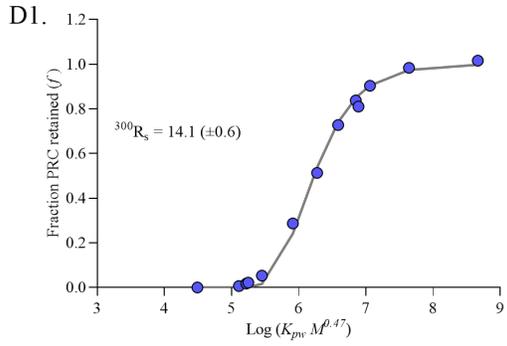
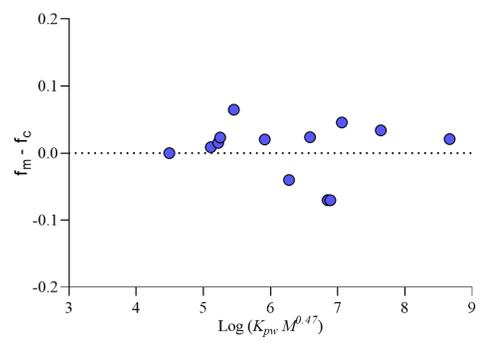
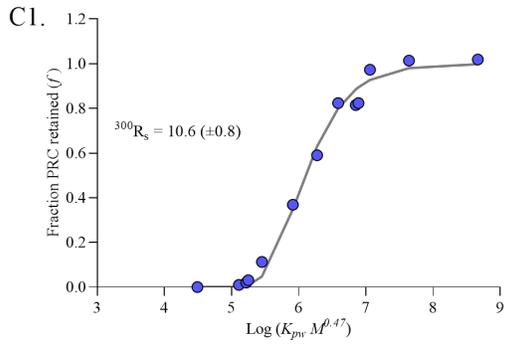
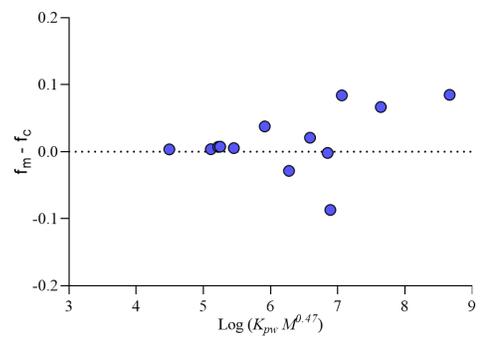
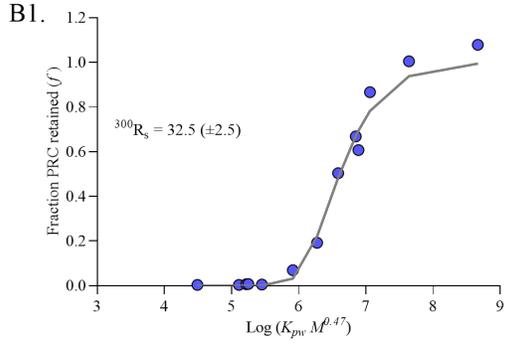
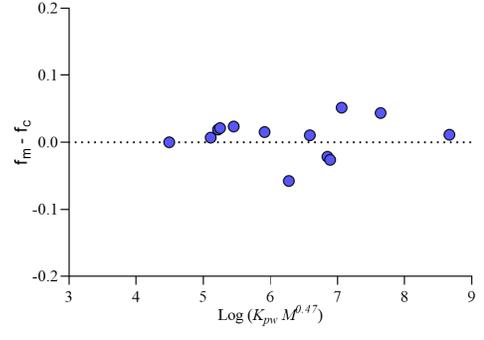
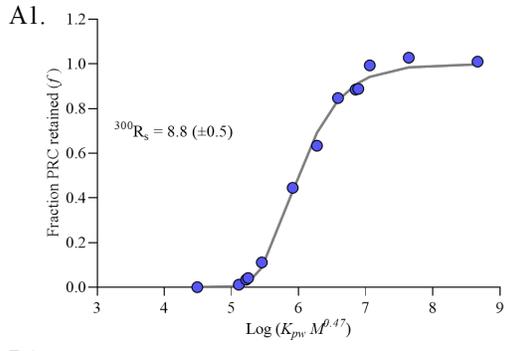
Compound	Field blanks	SR control blanks	Procedural blanks	Compound	Field blanks	SR control blanks	Procedural blanks
NAP †	9.330 - 14.051	10.643	2.839 - 3.392	PCB 118		0.027	
BIP	3.298 - 4.358	5.159	0.836 - 1.037	PCB 153		0.029	
ACY †	0.320 - 0.643	0.411	0.091 - 0.115	PCB 138		0.034	
ACE †	0.475 - 0.737	0.630	0.151 - 0.199	PCB 180		0.023	
FLE †	4.477 - 5.824	4.696	1.108 - 1.322	PeCB	0.021 - 0.031	0.023	0.019 - 0.025
PHE †	5.378 - 8.548	7.529	1.328 - 1.777	HCB	0.038 - 0.072	0.045	0.035 - 0.058
ANT †	0.239 - 0.486	0.333	0.052 - 0.066	alfaHCH		0.027	
FLU †	1.962 - 5.954	2.663	0.515 - 0.661	gamaHCH	0.000 - 0.071	0.045	
PYR †	2.155 - 4.896	2.617	0.537 - 0.601	betaHCH		0.092	
RET	0.000 - 1.265	0.564	0.102 - 0.124	deltaHCH		0.128	
BBFI	0.000 - 0.327	0.190		opDDE		0.019	
BNT	0.000 - 0.502	0.150		ppDDE	0.030 - 0.101	0.031	0.022 - 0.029
BGF	0.000 - 0.336	0.124		opDDD		0.028	
CcP		0.317		ppDDD		0.037	
BAA †	0.071 - 0.803	0.145		opDDT		0.064	
TRP	0.119 - 0.558	0.131	0.031 - 0.045	ppDDT	0.000 - 0.070	0.066	
CHR †	0.000 - 1.805	0.239	0.051 - 0.076	HEP	0.010 - 0.010		
BbF †	0.000 - 0.959	0.477		CIS_HEP	0.010 - 0.010		
BjF		0.463		TRANS_HEP			
BkF †		0.520		ALD	0.750 - 1.110	1.010	0.617 - 0.730
BEP	0.000 - 0.777	0.460		DIE	0.303 - 0.303		
BAP †		0.613		END	0.000 - 0.000		
PER		0.560		END_AL	0.083 - 0.287	0.170	0.090 - 0.117
INP †		0.353		END_KE	0.010 - 0.013		0.010 - 0.010
DBAHA †		0.427		ISOD			
DBACA	0.000 - 0.018	0.427		OXCHL			
BGHIPE †	0.000 - 0.439	0.403		G_CHL	0.007 - 0.030		
ANTHANT		0.613		A_CHL	0.007 - 0.010		
COR		0.553		A_ENDS	0.033 - 0.033		
PCB 28		0.016		B_ENDS	0.010 - 0.013		
PCB 52	0.000 - 0.022	0.015		ENDS_SUL	0.017 - 0.017		
PCB 101		0.030					

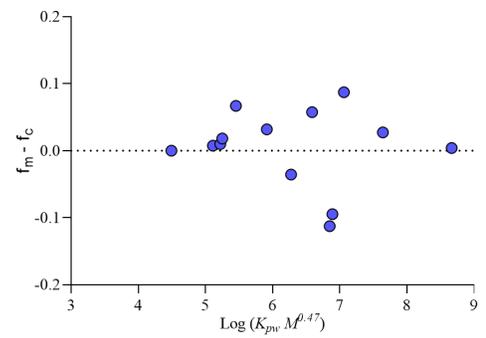
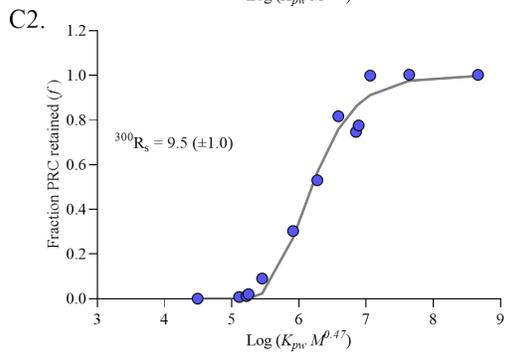
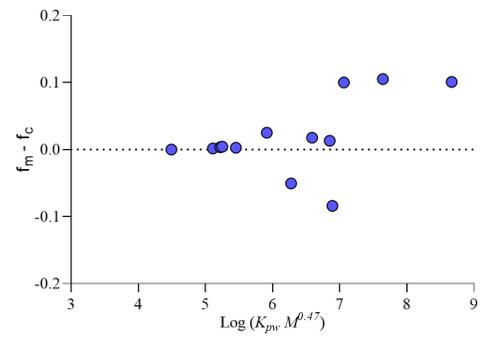
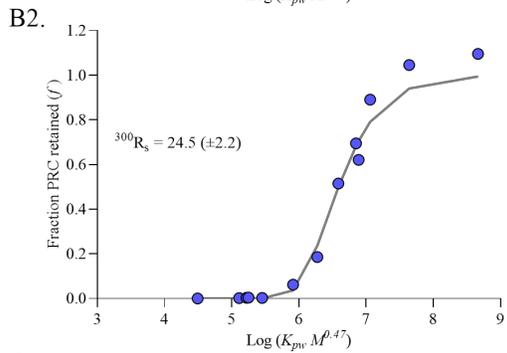
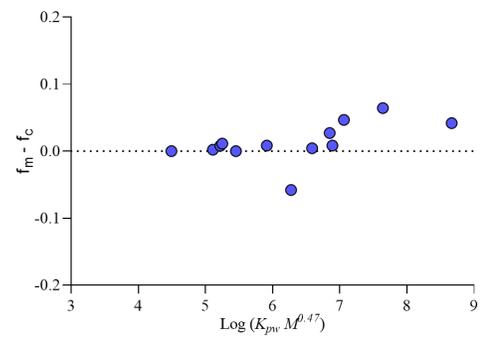
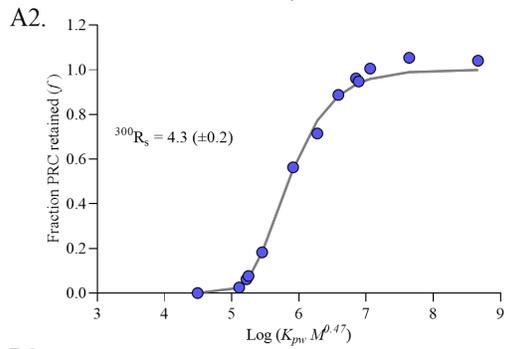
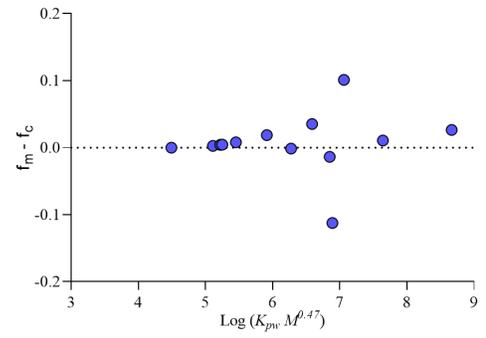
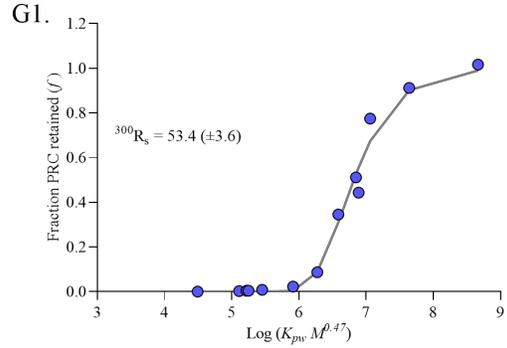
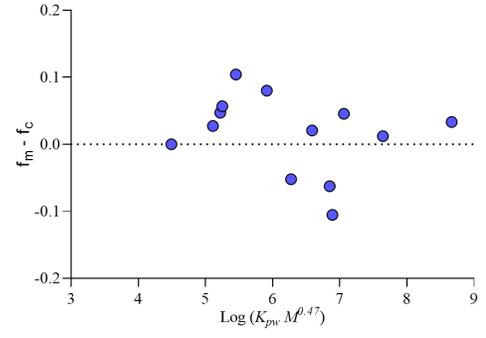
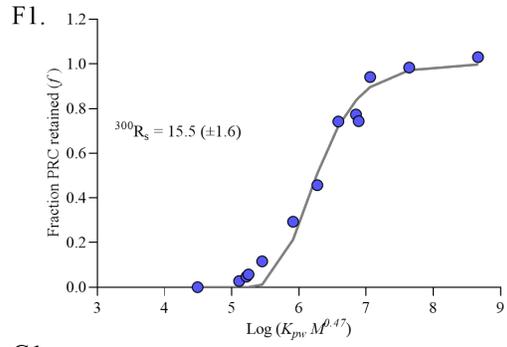
Table S5. Amounts of PRCs ($\text{ng}\cdot\text{g}_{\text{sampler}}^{-1}$) measured on passive samplers deployed on Piedras river and field blanks (FB). Sampling code indicates sampling station and sampling campaign number.

Sampling code	BIP-D10	PCB 1	PCB 2	PCB 3	PCB 10	PCB 14	PCB 21	PCB 50	PCB 55	PCB 78	PCB 104	PCB 145	PCB 204	PCB 209
A1	0	0.11	0.63	0.41	1.09	6.63	6.85	6.09	5.66	6.48	5.77	5.78	7.4	2.35
FB-A1	32.02	11.28	17.28	13.64	11.2	17	12.33	8.2	7.27	8.35	6.62	6.41	8.35	2.71
B1	0.12	0.03	0.1	0.08	0.05	0.96	2.02	3.5	4.06	5.13	5.06	5.87	7.99	2.17
FB-B1	36.33	9.74	15.33	12.24	10.46	15.45	11.65	7.74	7.45	8.53	6.5	6.5	8.24	2.62
C1	0	0.09	0.44	0.23	1.11	5.32	6.39	5.93	5.53	6.24	5.74	5.9	7.67	2.35
FB-C1	33.73	9.69	15.34	12.36	10.72	15.7	11.77	7.83	7.29	8.32	6.41	6.33	8.18	2.6
D1	0.13	0.05	0.29	0.19	0.51	4.11	5.76	5.45	5.71	6.73	5.68	6.07	7.99	2.44
FB-D1	22.53	7.79	12.68	10.2	9.32	14.1	11.06	7.38	6.94	7.92	6.19	6.08	7.75	2.44
E1	0.2	0.08	0.2	0.16	0.26	1.56	3.21	4.14	4.44	5.35	5.04	5.6	7.47	2.05
FB-E1	30.73	10.06	16.19	13.03	11.7	16.93	12.66	8.49	7.41	7.63	6.91	5.76	6.23	1.93
F1	0	0.22	0.64	0.42	0.88	3.27	4.26	4.54	4.9	5.92	5.15	5.73	7.68	2.32
FB-F1	29.52	8.85	12.24	9.69	8.32	12.23	10.24	6.7	7.23	8.39	6	6.39	8.18	2.62
G1	0	0.02	0.05	0.04	0.06	0.27	0.88	2.27	3.2	4.32	4.59	5.86	8	2.17
FB-G1	22.67	7.75	11.46	9.08	7.84	11.94	9.9	6.47	7.09	8.29	5.81	6.31	7.73	2.17
A2	0	0.2	0.88	0.56	1.51	6.38	6.61	5.37	6.04	7.22	5.27	5.99	7.91	2.42
FB-A2	23.64	8.26	11.93	9.48	8.63	11.86	9.68	6.33	6.67	7.86	5.48	5.94	7.96	2.64
B2	0	0.01	0.04	0.03	0.02	0.64	1.6	2.86	3.73	4.92	4.33	5.5	7.93	2.28
FB-B2	34.18	8.66	11.59	9.2	7.84	11.51	9.59	6.19	6.69	7.88	5.41	5.86	8.06	2.81
C2	0	0.06	0.23	0.1	0.71	3.41	4.68	4.67	4.73	5.38	4.9	5.4	7.25	2.42
FB-C2	28.39	8.83	12.77	10.17	8.77	12.62	9.91	6.42	6.84	8.09	5.51	6.04	8.12	2.72
D2	0	0.08	0.32	0.17	0.72	3.79	5.03	5.32	5.27	6.26	5.54	6.01	8.26	2.26
FB-D2	33.43	9.64	13.27	10.38	9.13	12.12	9.66	6.21	6.8	8.04	5.49	5.99	8.29	2.93
E2	0	0.02	0.06	0.04	0.25	1.67	3.44	4.38	4.68	5.61	5.23	5.89	8.09	2.27
FB-E2	30.11	10.14	14.77	11.69	10.42	14.23	10.78	7.03	7.18	8.4	5.95	6.4	8.47	2.97
F2	0	0.29	1.14	0.71	1.6	6.74	7.21	6.12	6.12	7.06	5.91	6.11	7.98	2
FB-F2	27.33	8.29	12.41	9.83	8.74	12.48	9.76	6.33	6.73	7.94	5.47	6.02	8.16	2.73
G2	0.09	0.02	0.04	0.03	0.05	0.33	1.22	2.45	3.44	4.67	4.4	5.71	7.88	2.33
FB-G2	32.54	9.08	13.15	10.4	8.34	13.06	10.27	6.68	6.94	8.15	5.75	6.15	8.28	2.89

Table S6. Retained PRC Fractions (f) calculated as the ratio in the samplers after and before exposure (see equation 2-6) and normalized to the average of PCB 204 and PCB 209 (high hydrophobic substances retained approximately 100% on silicone membranes).

Sampling code	BIP-D10	PCB 1	PCB 2	PCB 3	PCB 10	PCB 14	PCB 21	PCB 50	PCB 55	PCB 78	PCB 104	PCB 145	PCB 204	PCB 209
A1	0	0.01	0.04	0.03	0.11	0.44	0.63	0.85	0.89	0.88	0.99	1.03	1.01	0.99
B1	0	0	0.01	0.01	0.01	0.07	0.19	0.5	0.61	0.67	0.87	1	1.08	0.92
C1	0	0.01	0.03	0.02	0.11	0.37	0.59	0.82	0.82	0.81	0.97	1.01	1.02	0.98
D1	0	0.01	0.02	0.02	0.05	0.29	0.51	0.73	0.81	0.84	0.9	0.98	1.02	0.98
E1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.08	0.22	0.43	0.53	0.62	0.65	0.86	1.06	0.94
F1	0	0.03	0.06	0.05	0.12	0.29	0.46	0.74	0.74	0.77	0.94	0.98	1.03	0.97
G1	0	0	0	0	0.01	0.02	0.09	0.35	0.44	0.51	0.78	0.91	1.02	0.98
A2	0	0.03	0.08	0.06	0.18	0.56	0.71	0.89	0.95	0.96	1.01	1.05	1.04	0.96
B2	0	0	0	0	0	0.06	0.19	0.52	0.62	0.69	0.89	1.05	1.1	0.9
C2	0	0.01	0.02	0.01	0.09	0.3	0.53	0.82	0.78	0.75	1	1	1	1
D2	0	0.01	0.03	0.02	0.09	0.35	0.59	0.97	0.88	0.88	1.14	1.14	1.13	0.87
E2	0	0	0	0	0.03	0.14	0.37	0.72	0.76	0.78	1.02	1.07	1.11	0.89
F2	0	0.04	0.11	0.08	0.21	0.63	0.86	1.13	1.06	1.04	1.26	1.19	1.14	0.86
G2	0	0	0	0	0.01	0.03	0.14	0.42	0.56	0.65	0.87	1.06	1.08	0.92





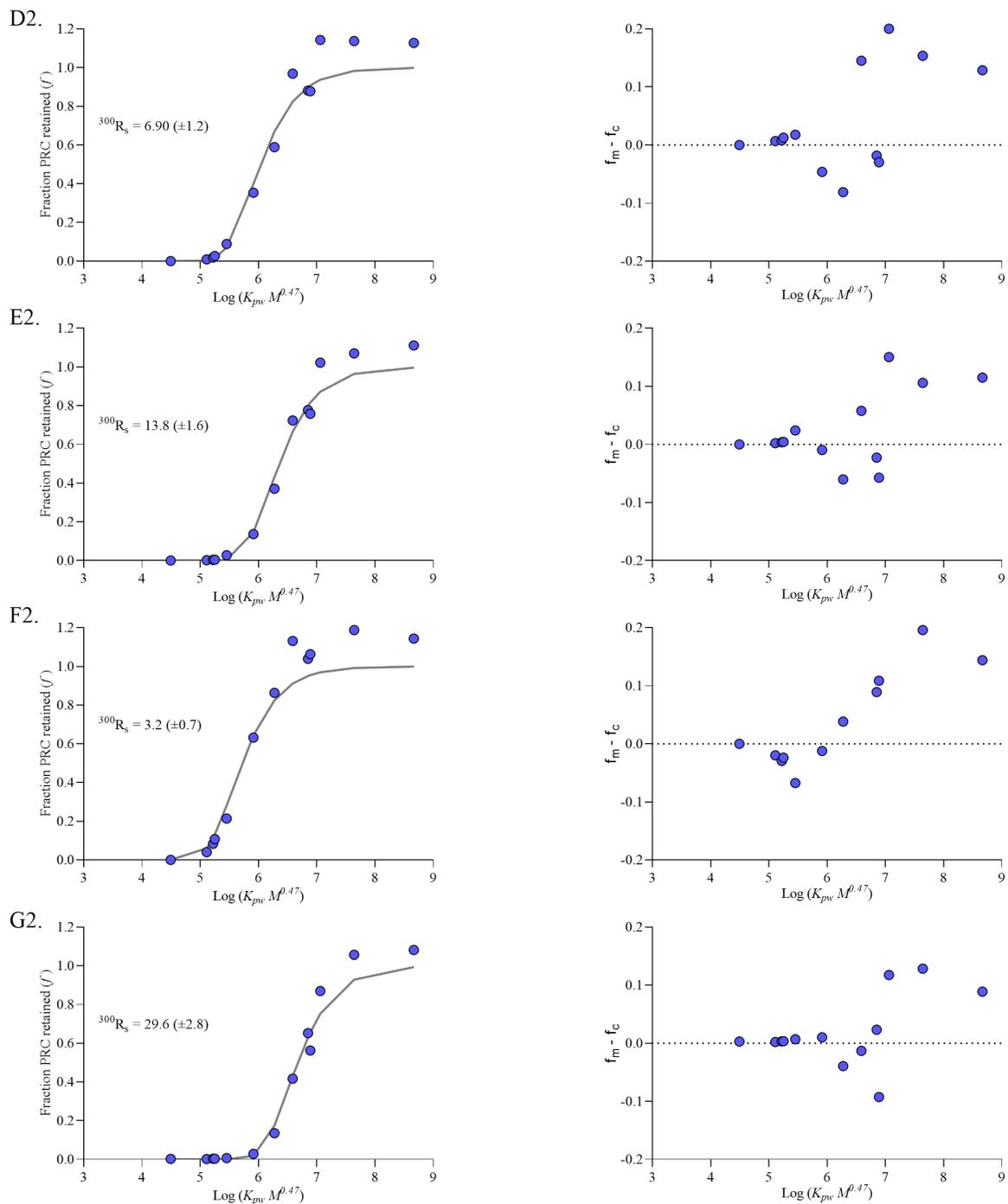


Figure S2. Retained PRC fractions as a function of $\log(K_{pw}M^{0.47})$ for the sampler deployments in Piedras river. blue points represents measured f values and gray line displays the modeled f values. On the right, differences between measured and calculated PRC fractions are presented. R_s ($L \cdot d^{-1}$) is calculated for a compound with $M = 300 \text{ g mol}^{-1}$. Upper-left corner sampling codes indicate sampling station and sampling campaign number.

Table S7. Results for passive sampling of PAHs for each sampling station in Piedras river, including amounts of POPs detected in silicon membranes (N_p ($g \cdot g_{\text{sampler}}^{-1}$)), sampling rate (R_s ($L \cdot day^{-1}$)), aqueous concentrations (C_w ($pg \cdot L^{-1}$)) and limit of quantification (LOQ).

SAMPLING CODE	NAP T	BIP	ACY T	ACE T	FLE T	PHE T	ANT T	FLU T	PYR T	RET	BBFI	BNT	BGF	CCP	BAA T	TRP	CHR T	BbF T	BjF	BbF T	BEP	BAP T	PER	INP T	DBAHA T	DBACA	BGHIPE T	ANTHANT	COR	ΣPAH15	ΣPAH29	
A1	Np	15.03	6.19	3.14	3.20	13.05	33.24	1.14	31.67	42.98	29.83	4.04	4.39	5.99	4.42	5.02	10.18	9.89	4.68	2.29	1.56	5.75	1.53	104.23	1.64	0.00	0.00	3.33	0.00	1.27		
	Rs	13.10	12.00	12.07	12.00	11.58	11.21	11.21	10.56	10.56	9.86	10.24	9.86	10.02	10.02	9.98	9.98	9.98	9.53	9.53	9.52	9.52	9.52	9.13	9.10	9.10	9.13	9.12	8.77			
	Cw	2625.27	218.49	305.74	127.59	383.60	535.54	14.12	183.36	205.00	60.35	11.81	11.68	14.27	10.24	13.41	24.50	26.80	10.16	5.50	3.87	11.77	3.87	222.17	3.88	<0.8	<0.8	7.80	<1.1	3.00	1825	5044
	LOQ	1823.54	167.34	40.49	25.30	139.82	123.21	4.44	15.90	12.78	1.18	0.57	0.41	0.30	0.73	0.41	0.32	0.69	1.13	1.09	1.24	1.03	1.48	1.19	0.82	0.98	0.95	0.94	1.35	1.29		
B1	Np	16.28	5.12	3.30	1.82	9.17	28.41	3.72	31.08	37.32	28.08	4.12	5.18	7.73	8.56	7.54	9.34	12.50	8.53	4.38	3.05	8.57	3.20	90.43	2.67	0.45	0.43	3.73	0.00	0.95		
	Rs	48.45	44.39	44.66	44.39	42.85	41.47	41.47	39.08	39.08	36.46	37.86	36.49	37.07	37.07	36.91	36.94	35.24	35.24	35.24	35.22	35.22	33.76	33.65	33.65	33.76	33.75	32.45				
	Cw	3133.79	202.82	354.48	79.70	296.17	503.92	53.55	188.56	176.72	16.92	8.22	7.77	8.67	7.91	12.52	10.46	21.40	7.27	3.87	2.89	5.83	3.13	54.45	2.03	<0.8	<0.8	2.82	<1.1	<1.1	1705	5166
	LOQ	2012.85	184.71	44.69	27.93	154.33	135.99	4.89	16.68	12.72	0.35	0.39	0.23	0.14	0.29	0.25	0.15	0.43	0.43	0.41	0.48	0.33	0.59	0.34	0.27	0.31	0.27	0.30	0.37	0.37		
C1	Np	115.62	44.59	17.48	21.81	75.75	183.78	10.31	127.50	234.92	43.48	25.91	17.16	23.60	22.96	27.37	34.88	37.75	16.32	6.20	4.91	20.09	10.42	167.35	4.59	0.67	0.73	8.81	0.00	1.76		
	Rs	15.86	14.53	14.62	14.53	14.02	13.57	13.57	12.79	12.79	11.93	12.39	11.94	12.13	12.13	12.08	12.08	12.09	11.53	11.53	11.53	11.53	11.53	11.05	11.01	11.01	11.05	11.04	10.62			
	Cw	20260.16	1504.85	1771.94	901.38	2319.18	3106.39	140.90	760.75	1126.26	74.66	70.34	41.40	50.14	45.30	68.89	74.21	96.42	31.86	12.65	10.34	36.63	21.89	295.72	9.11	1.43	1.39	16.70	<1.1	3.49	10383	32854
	LOQ	1880.46	172.56	41.75	26.09	144.18	127.05	4.57	15.96	12.58	0.98	0.52	0.36	0.26	0.62	0.37	0.28	0.62	0.96	0.92	1.06	0.86	1.26	0.99	0.69	0.82	0.79	0.79	1.12	1.07		
D1	Np	21.88	10.85	8.15	5.46	26.59	72.51	3.02	89.09	123.83	43.61	12.00	8.04	20.63	6.82	17.21	16.47	25.17	12.56	6.47	4.68	12.16	5.81	191.93	4.18	0.42	0.46	5.74	0.00	1.19		
	Rs	21.03	19.27	19.39	19.27	18.60	18.00	18.00	16.96	16.96	15.83	16.44	15.84	16.09	16.09	16.03	16.03	16.03	15.30	15.30	15.30	15.29	15.29	14.66	14.61	14.61	14.66	14.65	14.09			
	Cw	3889.19	394.97	839.30	230.21	824.06	1242.15	41.90	522.91	577.58	56.66	28.60	15.94	35.70	10.79	36.64	28.21	54.01	18.82	10.31	7.73	16.62	9.75	257.25	6.37	0.67	0.66	8.11	<0.8	1.78	4420	9167
	LOQ	1910.27	175.30	42.41	26.51	146.47	129.06	4.64	15.93	12.32	0.75	0.46	0.31	0.22	0.50	0.32	0.23	0.53	0.76	0.73	0.84	0.66	1.01	0.75	0.53	0.63	0.60	0.61	0.84	0.81		
E1	Np	16.60	10.46	8.77	5.21	25.79	74.16	3.48	71.11	105.44	59.72	10.16	7.59	19.69	12.40	16.48	15.10	22.65	13.44	6.48	5.30	12.51	6.06	197.29	4.32	0.51	0.51	6.07	0.00	1.23		
	Rs	65.54	60.04	60.41	60.04	57.96	56.09	56.09	52.86	52.86	49.32	51.22	49.36	50.14	50.14	49.93	49.93	49.96	47.67	47.67	47.67	47.64	47.64	45.67	45.52	45.52	45.67	45.65	43.90			
	Cw	2977.79	386.54	914.04	222.68	809.05	1286.49	48.91	448.02	487.25	28.16	19.46	10.36	19.82	9.72	25.86	15.00	36.37	9.46	4.76	4.21	6.73	5.01	89.36	2.60	<0.6	<0.5	3.39	<0.8	<0.7	4304	7871
	LOQ	1934.37	177.51	42.95	26.84	148.32	130.69	4.70	16.03	12.23	0.27	0.37	0.21	0.13	0.25	0.23	0.13	0.40	0.35	0.34	0.41	0.26	0.50	0.25	0.21	0.24	0.20	0.24	0.28	0.28		
F1	Np	15.54	6.56	4.57	2.96	14.75	56.19	2.72	62.09	82.85	39.63	7.09	5.42	15.57	3.62	12.88	12.08	18.33	11.28	5.50	4.73	10.27	5.50	171.87	4.00	0.51	0.56	5.37	0.00	0.98		
	Rs	23.07	21.14	21.27	21.14	20.41	19.75	19.75	18.61	18.61	17.36	18.03	17.48	17.65	17.65	17.58	17.58	17.59	16.78	16.78	16.78	16.77	16.77	16.08	16.02	16.02	16.08	16.07	15.45			
	Cw	2636.68	236.87	460.03	121.25	438.42	950.34	36.76	365.02	383.00	48.57	16.52	10.71	25.62	5.45	26.75	19.75	39.37	16.87	8.26	7.41	13.80	8.76	210.48	5.69	0.81	0.75	7.57	<0.8	1.40	2868	6103
	LOQ	1893.12	173.72	42.03	26.27	145.15	127.90	4.60	15.75	12.14	0.69	0.44	0.29	0.20	0.46	0.30	0.22	0.51	0.70	0.68	0.78	0.61	0.94	0.69	0.49	0.58	0.54	0.56	0.77	0.74		
G1	Np	15.17	4.97	3.77	1.81	11.61	41.18	1.95	50.75	62.28	57.25	5.43	4.87	14.00	7.53	10.98	9.90	16.24	13.29	7.78	4.85	10.32	4.58	153.91	4.64	0.00	0.00	4.77	0.00	1.08		
	Rs	79.74	73.06	73.51	73.06	70.53	68.25	68.25	64.31	64.31	60.01	62.32	60.05	61.01	61.01	60.75	60.75	60.79	58.00	58.00	58.00	57.96	57.96	55.57	55.38	55.38	55.57	55.54	53.41			
	Cw	2922.65	206.21	400.85	81.07	370.74	735.06	28.21	311.14	295.57	23.38	10.78	6.98	13.81	5.61	17.78	9.75	27.40	9.26	5.31	3.68	5.22	3.67	58.33	2.49	<0.3	<0.3	2.54	<0.4	0.49	2290	5558
	LOQ	1965.93	180.40	43.65	27.28	150.74	132.82	4.78	16.29	12.43	0.23	0.37	0.21	0.12	0.23	0.24	0.13	0.40	0.33	0.31	0.38	0.23	0.47	0.21	0.19	0.21	0.17	0.21	0.23	0.24		
A2	Np	14.00	5.32	3.45	2.68	11.87	29.27	0.62	35.18	53.05	25.25	4.74	4.00	6.73	0.00	5.88	9.73	11.47	5.84	2.87	1.87	6.09	2.63	143.17	1.80	0.00	0.00	2.61	0.00	0.57		
	Rs	6.45	5.91	5.95	5.91	5.71	5.52	5.52	5.21	5.21	4.86	5.04	4.86	4.94	4.94	4.92	4.92	4.92	4.69	4.69	4.69	4.69	4.69	4.50	4.48	4.48	4.50	4.50	4.32			
	Cw	2615.80	211.17	354.21	114.72	366.09	508.14	8.80	238.00	302.95	77.06	19.14	15.25	23.15	0.44	22.51	33.56	44.18	20.53	10.34	7.16	20.32	9.99	453.47	6.47	0.34	<0.3	9.28	<0.4	2.21	2013	5495
	LOQ	1899.52	174.31	42.17	26.36	145.65	128.55	4.64	17.95	14.96	1.75	0.75	0.56	0.43	1.04	0.56	0.45	0.93	1.62	1.57	1.78	1.50	2.12	1.77	1.21	1.45	1.41	1.38	2.01	1.91		
B2	Np	11.87	4.70	2.89	1.72	9.69	34.31	4.16	41.16	48.71	37.70	5.07	6.96	10.17	7.58	10.69	12.99	18.73	13.66	5.30	4.34	12.28	3.94	81.46	3.41	0.49	0.51	4.53	0.00	0.81		
	Rs	36.54	33.48	33.68	33.48	32.32	31.27	31.27	29.47	29.47	27.50	28.56	27.52	27.96	27.96	27.84	27.84	27.86	26.58	26.58	26.58	26.56	26.56	25.46	25.38	25.38	25.46	25.45	24.47			
	Cw	2094.17	181.39	293.75	72.22	290.24	585.56	57.32	238.75	219.61	22.50	9.78	10.13	11.00	6.68	17.28	14.05	31.40	11.70	4.47	3.89	8.54	3.66	47.70	2.50	0.35	0.31	3.29	<0.4	0.53	1832	4243
	LOQ	1878.36	172.37	41.70	26.07	144.02	126.91	4.57	15.56	11.88	0.34																					

Table S8. Results for passive sampling of PCBs for each sampling station in Piedras river, including amounts of POPs detected in silicon membranes (N_p ($g \cdot g_{\text{sampler}}^{-1}$)), sampling rate (R_s ($L \cdot day^{-1}$)), aqueous concentrations (C_w ($pg \cdot L^{-1}$)) and limit of quantification (LOQ).

SAMPLING CODE		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	ΣPCBs
A1	Np	0.07	0.11	0.06	0.04	0.05	0.00	0.00	
	Rs	9.43	8.89	8.43	8.43	8.05	8.05	7.71	
	Cw	0.19	0.26	0.14	0.11	0.13	<0.07	<0.05	0.83
	LOQ	0.04	0.04	0.07	0.07	0.07	0.09	0.06	
B1	Np	0.26	0.28	0.12	0.08	0.07	0.06	0.04	
	Rs	34.88	32.88	31.20	31.20	29.76	29.76	28.51	
	Cw	0.26	0.22	0.09	0.06	<0.06	<0.07	<0.05	0.62
	LOQ	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
C1	Np	0.32	0.29	0.35	0.12	0.09	0.07	0.04	
	Rs	11.42	10.76	10.21	10.21	9.74	9.74	9.33	
	Cw	0.68	0.60	0.71	0.24	0.19	0.15	0.09	2.67
	LOQ	0.03	0.03	0.06	0.05	0.06	0.07	0.05	
D1	Np	0.22	0.20	0.14	0.07	0.08	0.06	0.03	
	Rs	15.14	14.27	13.54	13.54	12.92	12.92	12.38	
	Cw	0.36	0.31	0.21	0.10	0.13	0.09	0.05	1.26
	LOQ	0.03	0.02	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	
E1	Np	2.34	1.07	0.19	0.09	0.11	0.07	0.04	
	Rs	47.18	44.48	42.20	42.20	40.26	40.26	38.57	
	Cw	1.93	0.69	0.10	0.05	0.06	<0.05	<0.03	2.83
	LOQ	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	
F1	Np	0.81	0.44	0.11	0.06	0.10	0.06	0.03	
	Rs	16.61	15.66	14.86	14.86	14.17	14.17	13.58	
	Cw	1.27	0.65	0.15	0.09	0.15	0.09	0.05	2.44
	LOQ	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	
G1	Np	0.72	0.42	0.14	0.10	0.15	0.10	0.05	
	Rs	57.41	54.12	51.35	51.35	48.98	48.98	46.93	
	Cw	0.56	0.25	0.06	0.04	0.07	0.04	0.02	1.05
	LOQ	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
A2	Np	0.08	0.13	0.07	0.04	0.06	0.04	0.00	
	Rs	4.65	4.38	4.16	4.16	3.96	3.96	3.80	
	Cw	0.32	0.47	0.27	0.15	0.22	0.15	<0.02	1.58
	LOQ	0.06	0.05	0.11	0.10	0.11	0.13	0.09	
B2	Np	0.30	0.35	0.16	0.08	0.09	0.07	0.00	
	Rs	26.31	24.80	23.53	23.53	22.44	22.44	21.50	
	Cw	0.28	0.26	0.11	0.06	0.06	0.04	<0.02	0.81
	LOQ	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
C2	Np	0.28	0.34	0.30	0.14	0.10	0.08	0.04	
	Rs	10.24	9.65	9.16	9.16	8.74	8.74	8.37	
	Cw	0.50	0.58	0.51	0.24	0.17	0.14	0.08	2.21
	LOQ	0.03	0.03	0.05	0.04	0.05	0.06	0.04	
D2	Np	0.21	0.27	0.15	0.09	0.09	0.07	0.03	
	Rs	7.41	6.99	6.63	6.63	6.33	6.33	6.06	
	Cw	0.48	0.61	0.34	0.21	0.21	0.16	0.08	2.09
	LOQ	0.04	0.03	0.07	0.06	0.07	0.08	0.06	
E2	Np	2.41	1.17	0.17	0.11	0.10	0.08	0.03	
	Rs	14.86	14.01	13.29	13.29	12.68	12.68	12.15	
	Cw	3.25	1.44	0.20	0.12	0.12	0.10	0.04	5.28
	LOQ	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	
F2	Np	0.66	0.35	0.08	0.07	0.06	0.04	0.00	
	Rs	3.48	3.28	3.11	3.11	2.97	2.97	2.84	
	Cw	3.03	1.63	0.39	0.33	0.28	0.20	<0.07	5.87
	LOQ	0.07	0.07	0.14	0.13	0.14	0.17	0.12	
G2	Np	0.84	0.53	0.13	0.09	0.13	0.10	0.04	
	Rs	31.82	29.99	28.46	28.46	27.14	27.14	26.00	
	Cw	0.71	0.36	<0.08	<0.07	<0.08	<0.09	<0.07	1.07
	LOQ	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	

Table S9. Results for passive sampling of OCPs and OPPs for each sampling station in Piedras river, including amounts of POPs detected in silicon membranes (N_p ($g \cdot g_{\text{sample}}^{-1}$)), sampling rate (R_s ($L \cdot day^{-1}$)), aqueous concentrations (C_w ($pg \cdot L^{-1}$)) and limit of quantification (LOQ).

AMPLING CODES	PCB	HCB	alphaHCH	gammaHCH	betaHCH	deltaHCH	ΣHCH	opDDE	ppDDE	opDDD	ppDDD	opDDT	ppDDT	ΣDDT	HEP	CIS_HEP	TRANS_HEP	ALD	DIE	END	END_AL	END_KE	ISOD	OXCHL	G_CHL	A_CHL	A_ENDS	B_ENDS	ENDS_SUL	
A1	Np	0.80	6.39	0.54	0.32	0.00	0.00	0.96	64.42	11.62	38.29	1.28	5.76		0.32	12.00	<0.110	14.90	598.00	0.32	0.19	0.18	0.06	2.75	9.19	9.52	0.24	0.25	0.66	
	Rs	9.56	8.99	8.90	8.90	8.90	8.90	8.54	8.54	8.51	8.51	8.11	8.11		7.92	7.76	7.76	8.00	7.84	7.84	7.84	8.00	7.46	7.58	7.58	7.61	7.61	7.47		
	Cw	3.40	18.66	54.52	38.20	<118	<61	92.72	2.30	153.93	31.89	113.37	3.23	14.73	319.46	0.85	36.22	<0.04	35.92	1776.74	0.94	<0.38	0.48	0.14	8.65	24.89	25.76	0.83	2.38	10.07
	LOQ	0.10	0.13	2.66	4.98	114.19	59.03		0.05	0.07	0.08	0.11	0.16	0.17		0.04	0.03	0.04	2.59	0.77	0.32	0.45	0.03	0.01	0.07	0.02	0.03	0.09	0.20	
B1	Np	0.57	12.86	0.40	1.08	0.00	0.00	1.96	130.32	16.92	51.19	2.47	12.66		0.50	4.74	<0.0853	33.80	1130.00	0.66	1.64	0.95	0.22	3.00	14.90	14.80	0.44	0.77	2.53	
	Rs	35.35	33.26	32.94	32.94	32.94	32.94	31.59	31.59	31.50	31.50	30.02	30.02		29.30	28.72	28.72	29.61	29.02	29.02	29.02	29.02	29.61	27.60	28.04	28.04	28.13	28.13	27.63	
	Cw	2.15	20.26	44.79	135.17	<118	<61	179.96	1.39	89.76	19.20	74.37	1.80	9.72	196.24	0.40	5.97	<0.04	24.57	1382.67	0.80	1.27	0.80	0.16	3.94	11.81	11.68	0.84	7.92	42.65
	LOQ	0.09	0.07	2.94	5.50	126.05	65.16		0.02	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05		0.01	0.01	0.02	0.75	0.32	0.13	0.14	0.01	0.00	0.03	0.01	0.02	0.09	0.22	
C1	Np	1.45	9.20	0.21	0.30	0.00	0.00	0.78	46.90	8.52	25.71	1.01	3.32		0.51	7.82	<0.0947	4.85	404.00	0.24	<0.122	0.11	0.04	1.43	8.28	7.42	0.61	0.38	1.16	
	Rs	11.57	10.88	10.78	10.78	10.78	10.78	10.34	10.34	10.31	10.31	9.82	9.82		9.59	9.40	9.40	9.69	9.50	9.50	9.50	9.50	9.69	9.03	9.18	9.18	9.21	9.04		
	Cw	5.87	23.81	21.52	34.65	<118	<61	56.17	1.57	93.08	20.04	66.39	2.11	7.05	190.24	1.11	20.25	<0.04	8.37	1028.58	0.62	<0.38	0.24	0.08	3.86	18.65	16.68	1.87	3.74	18.28
	LOQ	0.09	0.12	2.75	5.13	117.76	60.87		0.04	0.06	0.07	0.10	0.13	0.14		0.03	0.03	0.04	2.15	0.66	0.28	0.38	0.02	0.01	0.06	0.02	0.03	0.09	0.20	
D1	Np	2.33	11.26	0.18	0.32	0.00	0.00	0.77	49.04	7.87	26.03	1.12	4.90		0.52	6.33	<0.0220	7.94	631.00	0.38	0.23	0.21	0.03	1.74	7.63	6.84	1.22	0.51	1.05	
	Rs	15.35	14.44	14.30	14.30	14.30	14.30	13.71	13.71	13.67	13.67	13.03	13.03		12.72	12.47	12.47	12.85	12.60	12.60	12.60	12.60	12.85	11.98	12.17	12.17	12.21	11.99		
	Cw	8.92	24.45	19.99	39.50	<120	<62	59.49	1.18	74.04	14.87	55.59	1.79	7.99	155.46	0.88	13.19	<0.03	11.31	1289.85	0.78	0.40	0.36	0.05	3.78	13.10	11.72	3.17	5.01	16.80
	LOQ	0.09	0.10	2.79	5.21	119.63	61.84		0.03	0.05	0.05	0.08	0.10	0.11		0.02	0.02	0.03	1.64	0.53	0.22	0.29	0.02	0.01	0.05	0.01	0.02	0.09	0.21	
E1	Np	0.72	10.99	0.20	0.24	0.00	0.00	1.16	75.39	10.88	33.11	1.53	7.26		0.60	5.53	<0.0327	12.40	772.00	0.45	0.24	0.13	0.09	2.09	10.60	11.30	1.06	0.42	0.72	
	Rs	47.82	44.99	44.55	44.55	44.55	44.55	42.73	42.73	42.60	42.60	40.60	40.60		39.63	38.85	38.85	40.05	39.25	39.25	39.25	40.05	37.34	37.93	37.93	38.05	38.05	37.37		
	Cw	2.60	15.83	22.74	31.13	<120	<62	53.88	0.63	39.36	10.59	43.11	0.85	4.30	98.83	0.37	5.98	<0.03	6.49	808.77	0.47	<0.27	0.09	0.05	2.36	6.41	6.79	1.84	4.17	11.71
	LOQ	0.08	0.06	2.82	5.28	121.14	62.62		0.01	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04		0.01	0.01	0.01	0.57	0.27	0.11	0.11	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.09	0.21	
F1	Np	0.42	8.25	0.13	0.28	0.00	0.00	0.87	60.62	8.65	28.19	1.29	6.69		0.28	4.64	<0.0470	6.21	548.00	0.37	<0.145	0.12	0.04	1.66	7.58	7.93	0.91	<0.425	0.82	
	Rs	16.83	15.84	15.68	15.68	15.68	15.68	15.04	15.04	15.00	15.00	14.29	14.29		13.95	13.68	13.68	14.10	13.82	13.82	13.82	14.10	13.14	13.35	13.35	13.40	13.40	13.16		
	Cw	1.55	16.92	13.64	27.61	<120	<62	41.25	1.21	83.62	15.22	56.56	1.88	9.89	168.38	0.43	9.01	<0.03	8.02	1042.78	0.70	<0.27	0.20	0.06	3.36	11.91	12.43	2.24	<0.09	12.95
	LOQ	0.09	0.09	2.76	5.17	118.55	61.28		0.03	0.04	0.05	0.07	0.09	0.10		0.02	0.02	0.03	1.50	0.49	0.21	0.27	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	0.09	0.21	
G1	Np	0.26	6.14	0.09	0.25	0.00	0.00	1.42	101.75	10.35	30.88	2.40	11.86		0.31	3.11	<0.0163	8.95	502.00	0.36	0.28	0.11	0.09	1.79	8.96	9.04	0.64	<0.223	0.59	
	Rs	58.18	54.74	54.20	54.20	54.20	54.20	51.99	51.99	51.84	51.84	49.40	49.40		48.22	47.28	47.28	48.74	47.76	47.76	47.76	47.76	48.74	45.43	46.15	46.15	46.30	46.30	45.47	
	Cw	0.94	8.77	11.44	32.92	<119	<61	44.36	0.65	44.76	9.54	39.38	1.12	5.99	101.44	0.17	3.19	<0.02	4.04	496.84	0.36	0.16	0.07	0.04	1.92	4.59	4.60	1.11	<0.09	9.66
	LOQ	0.09	0.06	2.87	5.37	123.11	63.64		0.02	0.01	0.03	0.05	0.03	0.03		0.01	0.01	0.01	0.49	0.26	0.11	0.10	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.09	0.21	
A2	Np	0.78	4.87	0.26	0.37	0.00	0.00	0.83	56.38	9.20	32.85	0.94	4.93		0.25	10.80	<0.0917	9.42	453.00	0.22	0.19	0.12	0.04	2.18	8.28	7.91	0.17	0.12	0.49	
	Rs	4.71	4.43	4.39	4.39	4.39	4.39	4.21	4.21	4.20	4.20	4.00	4.00		3.90	3.83	3.83	3.94	3.87	3.87	3.87	3.87	3.94	3.68	3.74	3.74	3.75	3.75	3.68	
	Cw	4.08	19.63	28.26	45.25	<119	<61	73.51	2.96	199.64	36.01	135.66	3.52	18.44	396.24	0.96	46.41	<0.02	33.62	1919.27	0.92	0.76	0.47	0.14	9.75	33.20	31.69	0.80	1.31	7.89
	LOQ	0.12	0.18	2.77	5.19	118.95	61.49		0.07	0.11	0.11	0.15	0.24	0.25		0.05	0.05	0.06	3.83	1.09	0.46	0.67	0.04	0.02	0.09	0.03	0.03	0.04	0.10	0.21
B2	Np	0.64	12.09	0.30	0.14	0.00	0.00	2.12	140.55	18.27	56.33	2.53	12.07		0.63	4.51	<0.0947	35.00	1100.00	0.91	0.28	0.24	0.18	2.99	17.30	18.60	0.58	0.15	0.47	
	Rs	26.66	25.08	24.84	24.84	24.84	24.84	23.82	23.82	23.75	23.75	22.64	22.64		22.09	21.66	21.66	22.33	21.89	21.89	21.89	21.89	22.33	20.82	21.15	21.15	21.22	21.22	20.84	
	Cw	2.22	17.98	30.39	15.67	<119	<61	46.06	1.46	94.06	19.77	77.46	1.79	8.98	203.52	0.49	5.41	<0.02	24.81	1283.87	1.06	<0.14	0.20	0.12	3.75	13.31	14.25	1.03	1.47	7.44
	LOQ	0.08	0.07	2.74	5.13	117.63	60.80		0.01	0.02	0.03	0.05																		