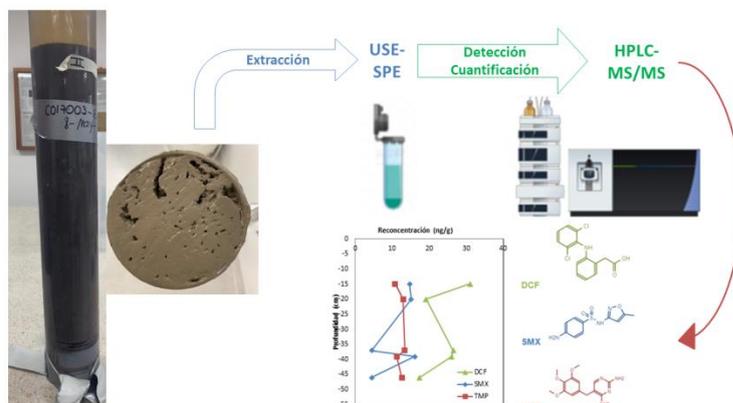


Identificación y cuantificación de contaminantes de preocupación emergente en núcleos sedimentarios del embalse de Tominé

Identification and quantification of pollutants of emerging concern in sedimentary cores of the Tominé reservoir

Graphical Abstract (GA)



Identificación de SMX, TMP y DCF en el núcleo sedimentario del embalse de Tominé, usando USE-SPE y HPLC-MS/MS.

Identificación y cuantificación de contaminantes de preocupación emergente en núcleos sedimentarios del embalse de Tominé

Identification and quantification of pollutants of emerging concern in sedimentary cores of the Tominé reservoir

Autor: Johan Sebastian Barreneche Vasquez

** Programa de Bioquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Antonio Nariño.*

Dirigido por: Diana Martínez Pachón, Dr. App. Sci.

Alejandro Moncayo Lasso, Dr. Sci.

Resumen

Dado los riesgos asociados a la presencia en el ambiente de los compuestos farmacéuticos Sulfametoxazol (SMX), Trimetoprim (TMP) y Diclofenaco (DCF), considerados de preocupación emergente, es necesario monitorear y regular, el uso y deposición de estos contaminantes en diferentes matrices, como los sedimentos. Por tal motivo, se identificaron y cuantificaron SMX, TMP y DCF, en un núcleo sedimentario extraído del embalse de Tominé (Cundinamarca-Colombia), empleando la técnica de extracción en fase sólida asistida por ultrasonido para extraer y concentrar estos contaminantes. La identificación y cuantificación se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución con espectrometría de masas. Los tres compuestos farmacéuticos se detectaron a lo largo del núcleo en concentraciones entre 16.05 – 4.43 ng/g, 13.39 – 10.77 ng/g y 26.40 – 17.33 ng/g para SMX, TMP y DCF respectivamente, lo

que indica el ingreso y acumulación estos compuestos en los sedimentos, siendo prueba del uso y desecho continuo de SMX, TMP y DCF, que pueden ingresar al ecosistema por escorrentía y por fuentes de captación del embalse. De igual manera se establecieron otros parámetros en el núcleo sedimentario, como materia orgánica y granulometría, que pueden estar involucrados en la movilidad de los contaminantes orgánicos, su adsorción y biodisponibilidad. Adicionalmente, permitieron junto con el análisis de la actividad de ^{210}Pb , corroborar que el núcleo cuenta con condiciones adecuadas para ser datado.

Palabras clave: Núcleo sedimentario, cuantificación, contaminantes de preocupación emergente, drogas, riesgo ambiental.

Abstract

Given the risks associated with the presence in the environment of the pharmaceutical compounds Sulfamethoxazole (SMX), Trimethoprim (TMP) and Diclofenac (DCF), considered of emerging concern, it is necessary to monitor and regulate the use and deposition of these contaminants in different matrices, like sediment. For this reason, SMX, TMP and DCF were identified and quantified in a sedimentary core extracted from the Tominé reservoir (Cundinamarca-Colombia), using the ultrasound-assisted solid phase extraction technique to extract and concentrate these pollutants. Identification and quantification was carried out by high performance liquid chromatography with mass spectrometry. The three pharmaceutical compounds were detected throughout the core at concentrations between 16.05 - 4.43 ng / g, 13.39 - 10.77 ng / g and 26.40 - 17.33 ng / g for SMX, TMP and DCF respectively, which indicates the entry and accumulation of these compounds. In the sediments, being proof of the continuous use and disposal of SMX, TMP and DCF, which can enter the ecosystem by runoff and by catchment sources of the reservoir. In the same way, other parameters were established in the sedimentary core,

such as organic matter and granulometry, which may be involved in the mobility of organic pollutants, their adsorption and bioavailability. Additionally, together with the analysis of the activity of ^{210}Pb , they allowed to corroborate that the core has adequate conditions to be dated.

Keywords: Sedimentary core, quantification, contaminants of emerging concern, drugs, environmental risk.

1. Introducción

En embalses de hidroeléctricas, los sedimentos en suspensión se depositan en el fondo con altas tasas de acumulación al poseer una mecánica particular que genera retención excesiva de sedimentos, lo que puede producir problemas operacionales como la disminución de la producción energética, generada por la reducción del volumen de agua retenida (Sediments, 2009). Esto genera un problema en países como Colombia, cuya principal fuente de energía se basa en el uso de hidroeléctricas, en las cuales se produce aproximadamente el 68.3% de la energía total del país (ACOLGEN, 2021). Con el fin de restituir la productividad de los embalses, estos se intervienen con prácticas para retirar los sedimentos, generalmente utilizando técnicas de dragado. Sin embargo, esta práctica conlleva el riesgo de propagar los contaminantes almacenados en esta matriz que al entrar en resuspensión, pueden liberarse en la columna de agua (Matić Bujagić et al., 2019), aumentando el riesgo de generar efectos nocivos a la salud, ya que en algunos casos, esta agua del embalse se emplea como suministro de agua potable.

La acumulación de estos contaminantes en los sedimentos, es dependiente de la calidad del agua que llega a los embalses, que en muchos casos, se ve afectada por las actividades humanas, agrícolas e industriales en las cuales se usan o producen compuestos químicos, que en últimas instancias terminan constituyendo las aguas residuales que son depositadas en el ambiente (UNESCO, 2017). Estas aguas residuales en el mejor de los casos pasan por sistemas de tratamiento antes de su deposición en el ambiente, pasando generalmente por tratamientos físicos y biológicos, y a lo sumo tratamientos de desinfección (Margot et al., 2015; Rodil et al., 2009). A pesar de esto, este tipo de tratamientos no es completamente eficiente para la eliminación de los contaminantes (Botero-Coy et al., 2018), Lo que genera que estas aguas parcialmente tratadas, junto con las que no son tratadas, lleguen hasta los embalses, promoviendo la movilidad de los contaminantes hacia los sedimentos (Devarajan et al., 2015; Matić Bujagić et al., 2019).

Muchos estudios de impacto ambiental se basan generalmente en el análisis de sedimentos superficiales (Devarajan et al., 2015; Fairbairn et al., 2015; Mojica & Guerrero, 2013), pero pocos de ellos ofrecen información extensa en cuanto al tiempo de depósito. Por tal motivo, se utilizan los sedimentos como registro de cambios ambientales, es una técnica de gran interés, debido a que permite estudiar varios efectos producidos por actividades antropogénicas o por eventos naturales sobre los ecosistemas acuáticos; puesto que bajo ciertas condiciones, estos efectos pueden quedar registrados la columna sedimentaria, convirtiéndose en una fuente de información de la cual se puede estimar la evolución del ecosistema (Aquino-López et al., 2020; Ontiveros-Cuadras et al., 2019; Woszczyk et al., 2017). El uso de radioisótopos como el ^{210}Pb , un elemento radiactivo natural que permite fechar sedimentos de 100 a 150 años de antigüedad (Ontiveros-Cuadras et al., 2019; Sánchez-Cabeza, 2012), ha sido empleado para obtener una datación confiable de los sedimentos depositados en un ecosistema, en particular permitiendo evaluar la historia de depósito de múltiples fenómenos que podrían definirse como propiedades o características que pueden ser medidas en los sedimentos, como por ejemplo, niveles de la contaminación por compuestos orgánicos e inorgánicos. El realizar estudios como estos, otorga información de gran importancia para la gestión y cuidado de los ecosistemas acuáticos, permitiendo evaluar la historia deposicional de los contaminantes en el ambiente, así como también establecer flujos de ingreso y las condiciones que propician su acumulación en el ecosistema. (Matić Bujagić et al., 2019; Ontiveros-Cuadras et al., 2019).

Actualmente, existe una atención particular por la presencia de un grupo de contaminantes orgánicos denominados contaminantes de preocupación emergente (CPEs) en el ambiente. Reciben este nombre porque a pesar de que su presencia en el ambiente no es nueva, sí lo es la preocupación por los posibles riesgos en los ecosistemas y la salud humana, aún más tras ser identificados y cuantificados alrededor del mundo (Barceló, 2014; Botero-Coy et al., 2018; López, 2016; Tejada et al., 2014). Estos contaminantes se han logrado detectar en

concentraciones muy bajas (Rangos de ng/L a µg/L) en diferentes ecosistemas acuáticos como ríos, lagos, mares y aguas superficiales, que a veces se utilizan para el consumo humano (Golovko et al., 2020; Kasonga et al., 2021; Maruya et al., 2012; Peng et al., 2018). Dentro de los CPEs se incluyen los compuestos farmacéuticos, hormonas, pesticidas, productos de higiene personal y microorganismos, los cuales en su mayoría no se encuentran regulados (López, 2016; Tejada et al., 2014).

Los compuestos farmacéuticos hacen parte de los CPEs que con mayor frecuencia se encuentran en ecosistemas acuáticos (Araujo et al., 2008; Moreno-González et al., 2015), debido a que son ampliamente utilizados y descartados llegando a los ecosistemas como productos de desecho. Estos compuestos son principalmente hidrofílicos y tienden a estar presentes en la fracción disuelta de los sistemas acuáticos. Sin embargo, algunos de ellos pueden experimentar interacciones específicas con la fracción sólida (material en suspensión) y como resultado pueden transferirse a los sedimentos (Matić Bujagić et al., 2019; Matongo et al., 2015). Estos procesos de adsorción son un factor clave, ya que muchos sedimentos presentan condiciones anóxicas y de bajo ingreso de luz solar, lo que propicia que los contaminantes tengan una mayor reactividad, movilidad, persistencia y biodisponibilidad en estos ecosistemas (Ontiveros-Cuadras et al., 2019).

Dentro de los compuestos farmacéuticos es de especial interés para este estudio el sulfametoxazol (SMX), antibiótico sulfonamida de acción bactericida efectiva y de alto uso comercial (Masters et al., 2003), que generalmente se encuentra en asociación sinérgica con el bacteriostático Trimetoprim (TMP). Adicionalmente, el diclofenaco (DCF), que es un medicamento analgésico/antiinflamatorio, y es el sitio activo principal de los productos farmacéuticos del grupo de los antiinflamatorios no esteroideos (Schwaiger et al., 2004). Estos tres fármacos, llegan como productos de desecho a las aguas residuales, logrando alcanzar ríos y embalses, en donde pueden sufrir procesos de acumulación a través de interacciones específicas con los sólidos en suspensión que pueden terminar

sedimentándose (Botero-Coy et al., 2018; Brown & Flagg, 1981; Matic Bujagic et al., 2019; Matongo et al., 2015). Entre estas interacciones, se deben tener en cuenta diferentes mecanismos de adsorción en la fase sólida, que pueden presentar los compuestos farmacéuticos de interés (p. ej. Intercambio iónico e interacciones hidrofóbicas). La Tabla 1 muestra las propiedades fisicoquímicas que tienden a favorecer su presencia en el agua. Sin embargo, las características de la matriz en la que se encuentren (p. ej. pH, concentración de especies adsorbibles, cantidad de materia orgánica, conductividad), puede alterar la movilidad de los contaminantes y promueve las interacciones con la fase sólida (Grygar et al., 2020; Mesa Pérez et al., 2020; Wang et al., 2017).

Tabla 1. *Propiedades fisicoquímicas de los SMX y DCF, coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), coeficiente de partición de carbono orgánico-agua (K_{oc}).*

Compuesto	K_{ow}	K_{oc}	pKa	Solubilidad (mg/L)
SMX	0.89 ^a	1.86 ^b	5.6 ^a	610.0 ^b
TMP	0.91 ^b	1.88 ^b	6.6 ^a	400.0 ^b
DCF	0.70;4.51 ^a	2.39 ^b	4.15 ^a	2.4 ^b

Referencia: (Beausse, 2004)^a; (Matic Bujagic et al., 2019)^b

La acumulación de estos compuestos farmacéuticos en sedimentos, genera una enorme preocupación, puesto que a pesar de saber muy poco de sus efectos tóxicos, la acumulación de antibióticos en el ambiente puede generar resistencia bacteriana, además de alterar organismos no objetivo, modificando el ecosistema (Siedlewicz et al., 2016; Y. Yang et al., 2016). Por otro lado, existe evidencia de que el DCF puede tener efectos tóxicos sobre la biodiversidad de los ecosistemas (Schwaiger et al., 2004), sobre todo en sistemas hídricos en donde las tasas de acumulación de sedimentos y la deposición de aguas contaminadas pueden ser elevadas en embalses (Devarajan et al., 2015; Matic Bujagic et al., 2019), lagunas (Matongo et al., 2015) o ríos (J. F. Yang et al., 2010).

En Colombia no hay reportes de la presencia de compuestos farmacéuticos en sedimentos de los embalses. No obstante, se han realizado algunos estudios, en los cuales reportan la

presencia de contaminantes como metales pesados y pesticidas en sedimentos superficiales. Por ejemplo, Arias y Ramírez en 2009 realizaron un estudio en el embalse La Fe (El Retiro, Antioquia - Colombia), registrando la presencia de contaminación por cromo y níquel (Arias & Ramírez, 2009), De la Rosa y colaboradores en 2017 reportaron la presencia de plaguicidas en sedimentos superficiales del embalse del Guájaro (Atlántico - Colombia) (De la Rosa Redondo et al., 2017). Teniendo en cuenta la falta de evidencia bibliográfica, en cuanto al seguimiento de compuestos farmacéuticos en embalses, se abre una nueva línea de investigación, reconociendo cómo las actividades antrópicas, que ocasionan constante presión sobre el medioambiente, pueden quedar registradas en este tipo de ecosistemas acuáticos.

El embalse de Tominé (sabana de Bogotá - Colombia), objeto de este estudio, para el año 1967 finalizó su inundación, con el objetivo de regular el volumen de aguas del río Bogotá, evitar inundaciones y suplir las necesidades hidroeléctricas de la región (Guatavita, 2018). Sin embargo, los procesos de colonización y de asentamiento humano, en asocio con las actividades de desarrollo agroindustrial, han llevado a modificaciones en la calidad del agua que abastece el embalse y erosión por pérdida de cobertura vegetal. Procesos que han sido acelerados por la praderización y explotación ganadera (Gilberto & Hernando, 2000; Móra, 2016), al igual que por el impacto de la actividad doméstica, dada principalmente por el vertimiento de las aguas residuales municipales de Sesquilé sin tratar en la quebrada el Cayón, que confluye posteriormente al río Tominé (Ltda-CAR, 2006). Adicionalmente, las descargas correspondientes al lavado de pastos en las áreas ganaderas y los cultivos de flores, alteran la calidad del agua y por ende pueden alterar la calidad de los sedimentos (Móra, 2016).

Por tal motivo, el presente estudio se enfoca en la identificación y cuantificación de los compuestos farmacéuticos SMX, TMP y DCF, en un núcleo sedimentario extraído en el 2019 del embalse de Tominé, lo cual permitió hacer una descripción de las condiciones en

las que se encuentra el sedimento presente en una zona del embalse, promoviendo la implementación de medidas adecuadas para el mantenimiento de este ecosistema.

2. Materiales y Métodos.

Se escogió el embalse de Tominé como objeto de estudio para el proyecto en el cual se encuentra enmarcado este trabajo, que tiene como título “Aplicación de técnicas nucleares e isotópicas para estimar tasas de sedimentación y reconstrucción de procesos sedimentarios en hidroeléctricas, embalses y represas”, del cual se tomó 4 núcleos sedimentarios, de los cuales se usó uno específicamente para la realización de este trabajo. El núcleo fue extraído de la cuenca alta del embalse, cercano a las fuentes principales de captación (Figura 1).



Figura 2. Localización geográfica del sitio de muestreo, Embalse de Tominé (coordenadas: 5°00'75"N, 73°48'90.7"W).

2.1. Muestreo.



Figura 2. Núcleo sedimentario.

Se recolectó un núcleo sedimentario de 53 cm de largo y 10 cm de diámetro (Figura 2). La extracción del núcleo sedimentario se realizó el 8 de mayo de 2019 en el embalse de Tominé, en las coordenadas presentadas en la Figura 1. Se utilizó un extractor Core de gravedad UWITEC™, lanzado desde una embarcación en caída libre. Posteriormente, se realizó la observación y anotación de las características del sedimento (color, olor, presencia de residuos orgánicos, etc.), ya que estos datos pueden ser indicadores de una posible mezcla de sedimentos.

2.2. Análisis fisicoquímico in situ.

Se midieron las variables fisicoquímicas in situ, los datos de oxígeno disuelto (OD), pH, temperatura y Conductividad se tomaron del agua superficial presente sobre el núcleo sedimentario en el sitio de muestreo utilizando un multiparametros HANNA HI9828, equipado con una sonda multiparamétrica HI769828, previamente calibrado con soluciones estándar de calibración HANNA.

2.3. Extrusión del núcleo sedimentario.

El núcleo de sedimento fue extruido con una resolución de 1 cm de forma horizontal. Posteriormente, se realizó una separación del sedimento presente en el área circundante que estaba en contacto con el tubo plástico utilizando un anillo de material inocuo (acero

inoxidable). Las muestras de sedimento se cubrieron con papel aluminio y se almacenaron en bolsas de cierre hermético a -4°C hasta realizar el secado.



Figura 3. Seccionamiento del núcleo sedimentario.

2.4. Secado y pesado.

Se utilizó un liofilizador Beta 2-8 LDplu de 5 bandejas. Cada tanda de liofilizado se realizó con 12 a 15 muestras. Para el secado se abrió la bolsa de cierre hermético, se dejó la mayor área posible de la muestra expuesta y se siguieron las condiciones estipuladas en la Tabla 2. Después se pesaron todas las muestras de sedimento utilizando una balanza analítica BBL-31 (Marca Boeco) que presenta una incertidumbre de (0,04 g), reportando masas de 18 g para las secciones más superficiales, y de 100 g para las más profundas. Posteriormente, las muestras se almacenaron en un desecador para evitar la absorción de humedad del ambiente hasta los posteriores análisis (Anexo 3).

Tabla 2. *Parámetros de secado, para muestras sedimentarias de embalse en liofilizador de laboratorio - Beta 2-8 LDplus.*

- **Calentamiento de la bomba de vacío**

Tiempo: 0:20 h

• Secado principal	Tiempo: 27:00 h Presión: 1,00 mbar Temperatura: 218.15 K
• Secado final	Tiempo: 02:00 h Presión: 0.01 mbar Temperatura: 218.15 K
• Descongelación	Tiempo: 01:00 h Temperatura: 333,15 K

2.5. Análisis granulométrico.

El análisis granulométrico se realizó de 5 secciones de sedimento distribuidos en el núcleo sedimentario y con una cantidad de muestra adecuada para poder realizar los diferentes análisis posteriores. Se realizó el tamizado de los sedimentos con una batería de tamices. La porción retenida en cada malla, fue pesada para calcular el porcentaje y distribución de sedimentos en las secciones 15, 20, 37, 39, 46.

2.6. Medición de Carbono Orgánico Total (COT) presente en el núcleo sedimentario.

Se realizó la medición de COT utilizando un TOC-LCSH con un módulo de combustión de muestra sólida SSM-5000A (SHIMADZU), implementando los métodos de análisis del proveedor (SCA-130-513, 2020). Se usó un detector infrarrojo no dispersivo en el sistema para determinar la cantidad de carbono.

2.6.1. Curva de calibración para la medición de Carbono Inorgánico (CI).

Se utilizó carbonato de sodio (Na_2CO_3) marca Sigma-Aldrich al 99.5% de pureza como estándar, cuyo aporte de carbono es del 11.3%, Para calcular la cantidad de carbono inorgánico que contenían las muestras se utilizó la (Ec. 1), y se graficó de acuerdo a la señal reportada por el equipo TOC-LCSH. Finalmente, se evaluó la linealidad para validar el método planteado. Se calcularon los valores de t student para n - 2 grados de libertad al 95% y T calculado para factor Beta. Con el fin de evaluar la repetitividad y la precisión de los

datos a partir de la desviación estándar (DS) y la desviación estándar relativa (DSR) de las áreas reportadas por el equipo.

$$g\ Cl = g\ de\ Na_2CO_3 * \frac{\% \text{ de carbono aportado}}{100\%} \quad (1)$$

2.6.2. Curva de calibración para la medición de Carbono Total (CT).

Se utilizó glucosa (C₆H₁₂O₆) marca Sigma-Aldrich al 98% de pureza de pureza como estándar, cuyo aporte de carbono es del 39.2%, para calcular la cantidad de carbono total que contienen las muestras se utilizó la (Ec. 2), y se graficó de acuerdo a la señal reportada por el equipo TOC-LCSH. Se realizó el mismo análisis estadístico descrito para Cl.

$$g\ CT = g\ de\ C_6H_{12}O_6 * \frac{\% \text{ de carbono aportado}}{100\%} \quad (2)$$

Tabla 3. Cantidades empleadas para construir las curvas de CT y Cl.

Carbonato de sodio (g)	mg de Cl	Área	Glucosa (g)	mg de CT	Área
0,01	1,13	125,70	0,10	39,20	3449,00
0,03	3,38	304,40	0,08	31,36	2616,00
0,05	5,64	483,60	0,05	19,60	1681,00
0,06	6,99	618,50	0,03	11,76	987,60

2.6.3. Medición de CT y Cl del núcleo sedimentario.

Se realizaron mediciones de CT y Cl por duplicados de 13 secciones, escogidos de forma homogénea en el núcleo sedimentario (A 5, 10, 15, 20, 25, 31, 33, 35, 37, 39, 40, 46 y 50 cm de profundidad). De cada sección se removieron los residuos que corresponden a macrorestos, que no son objeto de análisis (hojas, raíces, etc.). Después para cada sección se tomaron diversas porciones de la muestra, las cuales se mezclaron y pulverizaron completamente en un mortero, después se tamizaron a través de un tamaño de malla de 200 µm. La muestra que no pasó por el tamiz se pulverizó repetidamente. Posteriormente se seleccionó por cuarteo la cantidad adecuada para el análisis (200 mg y 400 mg para CT y Cl respectivamente). Se volvió a pulverizar y tamizar a través de una malla 200 µm.

Finalmente, se colocó la muestra en el bote para muestra (Figura 4) y se insertó en el horno para el análisis de CT a 900°C y para el análisis de CI a 200°C.



Figura 4. Bote de muestra para análisis de CT y CI.

2.7. Extracción en fase sólida asistida por ultrasonido (USE-SPE) de los compuestos farmacéuticos.

De acuerdo a la metodología planteada en (Christou et al., 2017), se pesaron 5.0 g de las 5 muestras seleccionadas para el análisis granulométrico, y se depositaron en un tubo Falcon de 50 mL y se adicionaron 10 mL de una solución de NaOH/MeOH: 6.25 mM (1:1 v/v). Posteriormente, se sometieron a vórtice durante 1 min y se colocaron en baño de sonicación durante 20 min más. Luego se agitó por 60 min en un agitador rotativo a 230 rpm. Se centrifugó a 3900 rpm durante 30 min a 15 °C y se retiró el sobrenadante cuidadosamente. El residuo se volvió a suspender en 5 mL de solución de NaOH/MeOH: 6.25 mM (1:1 v/v). La extracción se repitió y se combinaron los extractos, después se filtraron a través de un filtro de vidrio de 0.22 mm y se diluyó en 300 mL de agua Milli-Q. Esta solución se filtró nuevamente a través de filtros de vidrio de 150 y 0.22 mm sucesivamente.

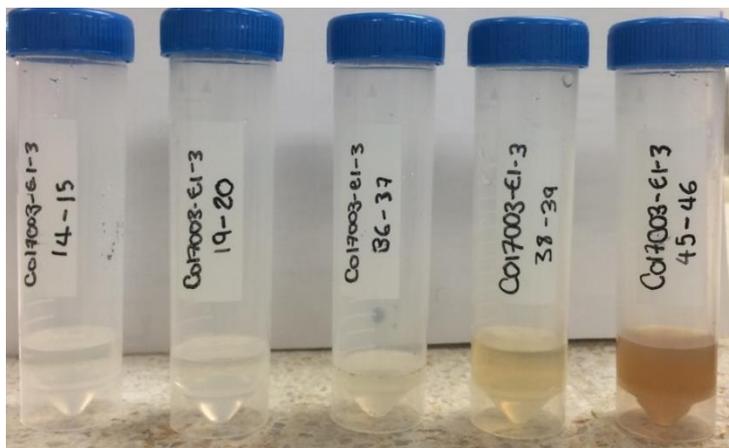


Figura 5. Extractos obtenidos después de centrifugación.

Posteriormente, se preconditionó la columna OASIS HLB (Waters, 60 mg, 3 mL) pasando 5 mL de MeOH y 5 mL de agua Milli-Q. Después se tomaron las soluciones obtenidas y se pasaron a un flujo de 1 mL/min a través de la columna, una vez pasada la muestra se lavó la columna con 6 mL de agua Milli-Q y se dejó secar al vacío durante 15 minutos. El extracto se eluyó con 8 mL de MeOH a un flujo de 1 mL/min, después se evaporó el eluyente recogido a sequedad mediante rotavapor y se reconstituyó el residuo en 1 mL de metanol al 25% v/v, para cada muestra antes de ser inyectado en el equipo cromatográfico.

2.8. Identificación y cuantificación de SMX, TMP y DCF.

Análisis por cromatografía de alta eficiencia acoplado a espectrometría de masas (HPLC-MS): Se utilizó un método analítico descrito en (Martínez-Pachón et al., 2021) modificado, para determinar la concentración de los contaminantes seleccionados en cada muestra. Al extracto obtenido de la USE-SPE, se le añadió una mezcla de patrones internos marcados isotópicamente (ILIS) de los tres compuestos, con el fin de corregir el efecto matriz y se diluyó en 10 mL de agua MilliQ. Finalmente, el extracto diluido se inyectó en un sistema de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) de Acquity, con un espectrómetro de masas QTOF utilizando una interfaz ortogonal de electropulverización Z-spray. El calibrado se realizó con patrones analíticos a los que se añadió la misma cantidad de ILIS que a las muestras.

2.9. Análisis de espectrometría de partículas alfa para la determinación de ^{210}Pb .

Se seleccionaron 7 secciones del núcleo sedimentario, distribuidas a lo largo del núcleo (a 4, 6, 9, 12, 24, 30 y 48 cm de profundidad) para medir las actividad total de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$) de cada muestra, a partir de la medición de la actividad de su producto de desintegración ^{210}Po asumiendo el equilibrio secular entre los dos isótopos por espectrometría de partículas alfa con el método descrito por (Toro et al., 2021), con el fin de realizar un acercamiento acerca de las condiciones del núcleo sedimentario y verificar si son óptimas para la datación a partir del ^{210}Pb . Se adquirió un servicio en el cual se usó un espectrómetro alfa de barrera de superficie de silicio (EG & G Ortec Mod. ENS-U450), que posee una alta resolución de energía, en el cual se reportó una incertidumbre menor al 5%. El proceso de digestión ácida por microondas también se aplicó de acuerdo a la metodología presentada en (EPA, 1996). El material de referencia se preparó utilizando sedimento seco y el trazador ^{209}Po . Cada muestra se homogenizó y fue totalmente digerida en un sistema abierto con ácidos minerales, para finalmente ser analizada mediante el sistema de espectrometría alfa.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras del núcleo sedimentario.

El núcleo sedimentario extraído del embalse de Tominé tenía una longitud de 53 cm, color marrón, sin ningún olor sobresaliente y se podían evidenciar algunas burbujas y grietas en la columna de sedimento. Visualmente se descartaron procesos de compactación o distorsión generados por el equipo de extracción durante el muestreo. Adicionalmente, se pudo comprobar que no hubo pérdida de muestra o mezclados de la capa superficial, ya que son factores cruciales, puesto que permite asegurar que la capa más superficial, corresponde al tiempo cero $T(0)$ de la datación (Sánchez-Cabeza, 2012).

Tabla 4: *Parámetros medidos en campo. Propiedades fisicoquímicas del agua de la interfaz*

agua-sedimento. (n=1)

Temperatura (°C)	20.68
Oxígeno disuelto (mg/L)	1.92
pH	7.28
Conductividad (µS/cm³)	60.0
Presión atmosférica (mmHg)	555.9

La Tabla 4 muestra las variables fisicoquímicas analizadas en el área de estudio, evidencia de que en la interfaz agua-sedimentos presenta niveles bajos de OD (1.92 mg/L) en comparación con valores normales que rondan entre 7.0 a 8.0 mg/L (Arias & Ramírez, 2009), lo que indica, un ambiente con condiciones de hipoxia, indicativo de la baja presencia de organismos bentónicos en el ambiente que perturben los sedimentos superficiales (Strayer et al., 1997), lo cual es un factor importante si se espera que el sedimento sea útil para realizar estudios de datación. De igual manera, los niveles bajos de OD pueden favorecer las interacciones entre los sedimentos y los compuestos farmacéuticos, promoviendo su persistencia en el ambiente, ya que disminuye las tasas de biodegradación por reacciones oxidativas (Guinez et al., 2010; Koumaki et al., 2017). Sin embargo, estos valores bajos de oxígeno también podrían relacionarse con una demanda elevada de oxígeno por parte de los pocos organismos aerobios anaerobios facultativos, ya identificados en sedimentos de embalses tropicales de Colombia (Arias & Ramírez, 2009).

La interfaz presenta un pH cercano al neutro (pH: 7.2) y una conductividad relativamente cercana a las condiciones normales de aguas naturales, estos valores son de gran importancia, debido a que el pH del agua, así como la carga orgánica presente en los sedimentos, son muy influyentes en la movilidad que pueden tener los compuestos farmacéuticos en los sedimentos, por ejemplo, el DCF presenta una mayor adsorción a pH

superiores a 4 por efecto de interacciones electrostáticas (J.-F. Yang et al., 2010). En cuanto al SMX su adsorción se ha evidenciado que es producto de interacciones hidrofóbicas, independientes del pH. (Wang et al., 2017). No obstante, estas características no son determinantes para afirmar la presencia de SMX, TMP y DCF, u otro tipo de contaminante en los sedimentos del embalse, ya que varios procesos pueden estar implicados en la adsorción de los compuestos farmacéuticos (Fairbairn et al., 2015). Entre los parámetros principales está, el comportamiento de partición y la afinidad de adsorción de las moléculas (descritas por el coeficiente de partición octanol-agua y carbono orgánico-agua presentes en la Tabla 1), los cuales para los tres compuestos, reflejan una tendencia a estar diluidos y no interactuar con la fase sólida, por tal motivo muchos estudios se sesgan al análisis de aguas, pero diferentes estudios muestran que SMX, TMP y DCF, pueden experimentar diferentes tipos de interacciones como hidrofóbicas e iónicas, las cuales son dependientes del pH (Chen et al., 2017), contenido de carbono orgánico y granulometría (Li & Zhang, 2017; Zhang et al., 2014), logrando acumularse en sedimentos (Čelić et al., 2019; Matic Bujagić et al., 2019; Siedlewicz et al., 2016).

3.2. Análisis granulométrico.

Se identificó un cambio progresivo del tipo de sedimento que se encuentra a medida que aumentaba la profundidad (Figura 6), mostrando un cambio significativo en la textura que compone los sedimentos entre la sección 37 a la 39 (a 37 y 39 cm de profundidad respectivamente) en comparación con los cambios que se presentan antes y después de la estas secciones, lo que puede ser un indicio de eventos que han alterado al ecosistema como inundaciones o derrumbes, alterando las fuentes sedimentarias naturales del embalse como los suelos aledaños al mismo, los cuales presentan niveles elevados de erosión, las aguas transportadoras como quebradas que confluyen en el río Tominé, el cual surte de agua al embalse (Gilberto & Hernando, 2000). Por otro lado, es posible que el aumento en el tamaño de grano, principalmente arenas gruesas, sea producto de la actividad antrópica

aledaña, ya que pueden ser de origen alóctono (sedimentos compuestos principalmente por material terrestre transportado por escorrentía y los efluentes que alimentan el embalse) (Cardoso et al., 2019; Sánchez-Cabeza, 2012).

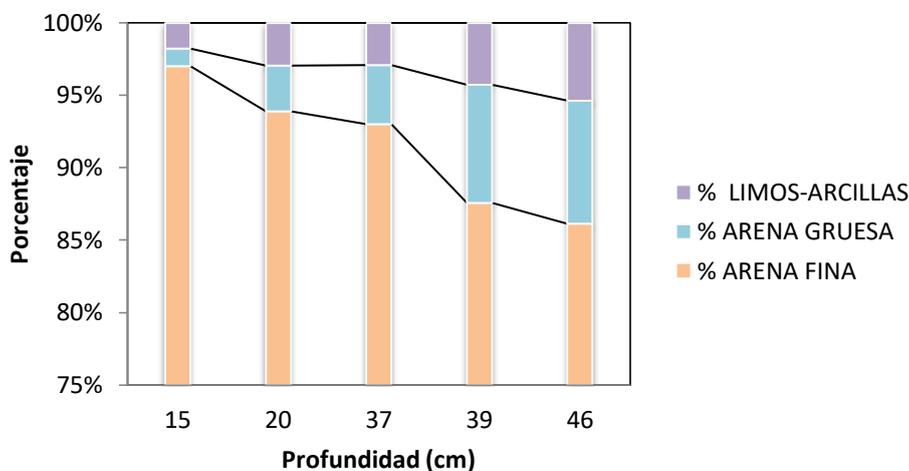


Figura 6. Descripción granulométrica: Variación en la textura del sedimento de las secciones 15, 20, 37, 39, 46. <math>< 65 \mu\text{m}</math> (Limos y arcillas), $65\text{--}250 \mu\text{m}$ (Arena fina) y $250 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$ (Arena gruesa).

Asimismo, el núcleo sedimentario muestra una textura con bajas cantidades de material grueso como arenas, lo que puede indicar que, el sitio de muestreo presenta baja turbulencia y profundidad adecuada, en donde predomina el almacenamiento de material más fino (limos, arcillas y arenas finas), el cual se espera tenga procesos de sedimentación adecuadas para la datación, ya que los sedimentos en zonas como las descritas tienden a acumularse en proporciones que rondan entre los milímetros hasta centímetros por año (Cardoso et al., 2019). Es por este motivo que la textura del núcleo sedimentario es tan importante, puesto que hay evidencia que perfiles con granulometría irregular, podría dificultar la datación por ^{210}Pb (Sánchez-Cabeza, 2012). Además, el tamaño del gránulo de los sedimentos puede ser un factor clave en la acumulación de materia orgánica, ya sea de origen natural o antropogénica (Hossain et al., 2014; Mesa Pérez et al., 2020). La fracción constituida por limos y arcillas que rondan en un 1.8% y la arena fina que constituye un 97%

de la capa superficial, son partículas que tienen un tamaño inferior a 250 μm , lo cual puede fomentar la acumulación de materia orgánica (Arias & Ramírez, 2009). De hecho, los sedimentos más arcillosos promueven el intercambio iónico, por tal motivo, las características fisicoquímicas del agua y el sedimento son fundamentales en la regulación de las sustancias químicas como los nutrientes, al igual que pueden ayudar a comprender la movilidad de los contaminantes en los ecosistemas acuáticos y la acumulación de (Cardoso et al., 2019; Zheng et al., 2021).

3.3. Medición de COT en el núcleo sedimentario.

La medición de COT en el perfil sedimentario se utiliza para corroborar si un núcleo sedimentario cuenta con las condiciones para su datación, puesto que es posible que el ^{210}Pb se encuentre adherido a la materia orgánica, por lo tanto, si se identifican perfiles de COT irregulares, es posible que el núcleo sedimentario no sea adecuado para realizar datación. Adicionalmente, la materia orgánica en los sedimentos puede estar involucrada en los procesos de adsorción y movilidad de contaminantes orgánicos (Ontiveros-Cuadras et al., 2019; Sánchez-Cabeza, 2012). Por tal motivo, es clave este análisis, para poder hacer una descripción adecuada de las condiciones del núcleo sedimentario y poder interpretar de mejor manera los fenómenos registrados en este.

Una vez realizadas las curvas de calibración para el cálculo del COT (Ver anexo 1), se seleccionaron 13 submuestras distribuidas de forma homogénea dentro de los 51 secciones obtenidas en el corte del núcleo (Figura 7), a partir de la medición de CT y CI (Ver anexo 2), donde se observa entre la sección 5 hasta la 25 (a 5 y 25 cm de profundidad respectivamente), un decaimiento en la concentración de COT con respecto al aumento de la profundidad del sedimento, que posiblemente corresponde a la degradación progresiva de la materia orgánica después de su depósito (Partida-Gutiérrez, 2003). No obstante, la sección 37 (a 37 cm de profundidad), se evidencia un incremento abrupto en la carga orgánica, que puede ser producto de un ingreso elevado de carga orgánica en el

ecosistema (inundaciones, derrumbes, construcciones aledañas al embalse etc.) (Matić Bujagić et al., 2019; Sánchez-Cabeza, 2012), quedando registrado en el núcleo sedimentario y desde la siguiente sección (40) en adelante, la concentración de COT vuelve a disminuir, lo que puede confirmar que el incremento de carga orgánica en la sección 37 sea producto de alguna actividad antropogénica, ya sea por un mayor depósito de aguas residuales provenientes de Sesquilé, así como también el aporte generado por las aguas del río Bogotá o evento natural como los procesos de erosión anteriormente mencionados (Gilberto & Hernando, 2000; Móra, 2016).

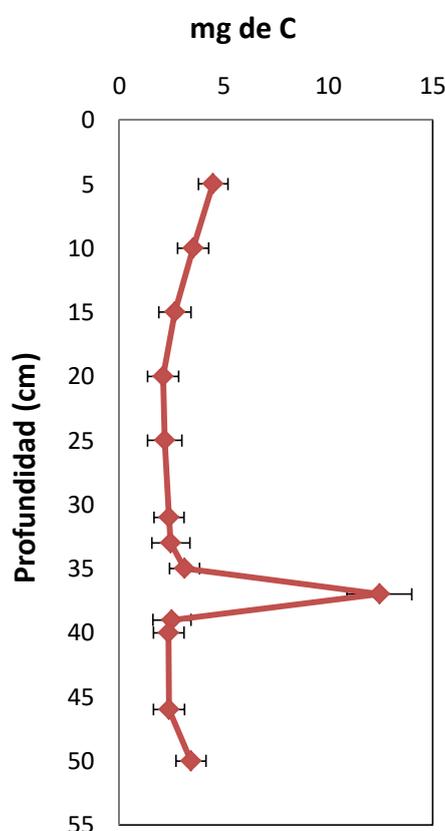


Figura 7. Perfil de COT del núcleo sedimentario, (200 mg por sección).

En la literatura han registrado que la carga orgánica presente en este tipo de sedimentos está entre el 2% y el 4%, valores similares a los encontrados en el núcleo sedimentario del embalse de Tominé que oscilan entre 2.09 a 4.49 % a excepción de la sección 37 (a 37 cm de profundidad) que presenta un 12.46 % de carga orgánica (Arias & Ramírez, 2009; Matić

Bujagić et al., 2019; Mendonça et al., 2016). En la literatura se reportan valores de CI, que también se visualiza en el perfil de CI, los cuales son inferiores al 1% (Ver anexo 2), incluso con valores por debajo del límite de detección del equipo. Por lo cual se puede despreciar el aporte de CI en el total de carbono presente en los sedimentos y asumir que el perfil de CT es aproximadamente igual al de COT. Al comparar el perfil de COT con los datos de composición granulométrica, se puede hacer una relación entre la cantidad de materia orgánica y la disminución del sedimento constituido por arena a medida que se acerca a la superficie del núcleo, indicando la afinidad que tiene la materia orgánica por generar procesos de adsorción con las partículas sedimentarias de menor tamaño, en este caso con arena fina. Aspecto importante porque la materia orgánica presente en los sedimentos favorece la presencia de contaminantes orgánicos, como se ha reportado en algunos estudios con antibióticos (Liang et al., 2013) y antiinflamatorios, demostrando un posible aumento en la capacidad de adsorción de SMX, TMP y DCF en los sedimentos.

Si bien, estos resultados no son concluyentes en cuanto a las fuentes de aporte de carbono a los sedimentos, se ha reportado que en núcleos sedimentarios de estuario, las fuentes principales de carbono son las aguas residuales y el suelo aledaño al estuario (Carreira et al., 2004; Mendonça et al., 2016), además de diversas fuentes naturales (Carbono derivado la vegetación, erosión y escorrentía por lluvias) y antropogénicas (fertilizantes, aguas residuales domésticas sin tratar y aguas tratadas depositadas en las efluentes que alimentan el embalse) que podrían ser fuentes de carbono en el embalse de Tominé. Una vez almacenada la materia orgánica en los sedimentos, puede aumentar su biodisponibilidad durante periodos de tiempo extensos, ya que se pueden ver concentraciones regulares hasta las capas más profundas del núcleo sedimentario, posiblemente producto de las bajas concentraciones de oxígeno en el agua y las elevadas tasas de acumulación de sedimentos que suelen tener este tipo de sistemas hídricos (Mendonça et al., 2016; Partida-Gutiérrez, 2003).

Asimismo, el decaimiento que se ve representado en el perfil de TOC, producto de la degradación progresiva de la materia orgánica, representa un perfil sedimentario sin alteraciones importantes (exceptuando la sección 37), que den indicio de mezcla del sedimento o alteraciones en las fuentes de aporte de carbono, mostrando un ingreso y depósito aparentemente constante hacia los sedimentos, que de acuerdo a la literatura, permitiría corroborar que el núcleo sedimentario cuenta con las condiciones necesarias para hacer la datación a partir de ^{210}Pb (Ontiveros-Cuadras et al., 2019; Sánchez-Cabeza, 2012). Lo cual se confirma en los datos preliminares mostrados más adelante.

3.4. Identificación y cuantificación de SMX, TMP y DCF en muestras de sedimentos del embalse de Tominé.

Como se muestra en la Figura 8, se detectaron los tres compuestos farmacéuticos en los secciones seleccionadas del núcleo sedimentario, encontrándose en concentraciones entre los 16.05 – 4.43 ng/g, 13.39 – 10.77 ng/g y 26.40 – 17.33 ng/g para SMX, TMP y DCF respectivamente (Anexo 3).

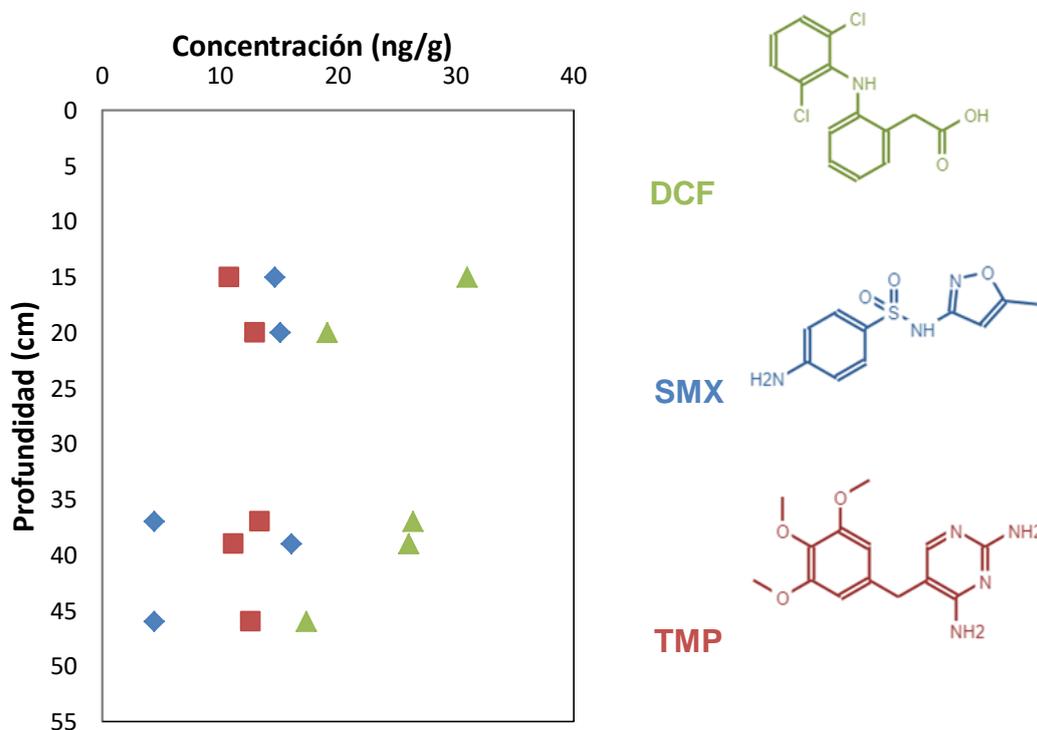


Figura 8. Perfil de concentración de SMX, TMP y DCF en el núcleo sedimentario.

El SMX es un antibiótico que se ha reportado en el medio acuático en todo el mundo y recientemente también en los sedimentos, lo que es clave para comprender la movilidad que tienen estos contaminantes en el ecosistema. Puesto que, el SMX es un compuesto cuyas características fisicoquímicas ($\log K_{OW}$ y $\log K_{OC}$, Tabla 1), no favorecen su adsorción por el material sedimentario (Huang et al., 2019), su presencia en este tipo de matrices, refuerza lo anteriormente discutido, referente al hecho de que las interacciones que realizan este tipo de compuestos depende en gran parte de las características o condiciones ambientales. La acumulación de SMX en los sedimentos se puede dar a través de interacciones iónicas o hidrofóbicas, principalmente con sedimentos arcillosos y limosos (Cardoso et al., 2019; Chen et al., 2017). En el embalse Iron Gate I del río Danubio, se reportó en un núcleo sedimentario, SMX en concentraciones que rondan los 0.5 - 30 ng/g (Matić Bujagić et al., 2019), las cuales están en el rango de las reportadas en este trabajo. Otros estudios han reportado concentraciones en sedimentos superficiales mucho mayores a las aquí reportadas, por ejemplo, en ríos de Sudáfrica concentraciones cercanas a 500 ng/g (Matongo et al., 2015) y en el Mar Báltico concentraciones de 419.2 ng/g (Siedlewicz et al., 2016)). Es importante sin embargo resaltar que la parte superficial del núcleo no fue evaluada, por lo que es difícil hacer una comparación.

Un comportamiento similar se observa con TMP, el cual comercialmente se encuentra en asociación con el SMX y que con frecuencia se reporta en ecosistemas acuáticos. Sin embargo, los estudios enfocados en el análisis de la fase acuosa podrían subestimar el impacto que estos compuestos pueden estar generando en el ecosistema. A pesar de que las concentraciones reportadas en este trabajo son superiores en comparación con las concentraciones reportadas en sedimentos superficiales del río Ebro-España (2.34ng/g) (Silva et al., 2011), o las reportadas en el sur del Mar Báltico (2.46 ng/g) (Siedlewicz et al., 2016), no cabe duda, que este bacteriostático, tiene la capacidad de acumularse en la columna sedimentaria y allí, resistir procesos de degradación natural, lo que genera que la

acumulación de este y otros antibióticos, sea una amenaza latente para la salud humana y el ecosistema (Siedlewicz et al., 2016), ya sea afectando organismos bentónicos o liberándose de nuevo en la columna de agua.

Por otro lado, el analgésico/antiinflamatorio DCF, generalmente no se detecta en los sedimentos, aunque cabe resaltar que no hay muchos estudios en donde se investigue, ya que no se esperaría que alcanzara a acumularse, puesto que su vida media en el medio ambiente es corta, debido a que tienden a biodegradarse fácilmente, principalmente en condiciones aeróbicas (Koumaki et al., 2017). Sin embargo, los resultados de este estudio demuestran que las tasas de biodegradación de DCF son probablemente reducidas por la acumulación de este contaminante en los sedimentos, favorecidos por las condiciones hipóxicas que presenta este núcleo sedimentario. Además, también se resalta las concentraciones elevadas de este compuesto, en comparación con las que se han reportado en sedimentos superficiales del río Ebro- España, con concentraciones de 3.36 ng/g (Silva et al., 2011) y más recientemente de 7.5 ng/g (Čelić et al., 2019). Aunque se han reportado concentraciones mucho más elevadas en sedimentos superficiales del río Msunduzi-Sudáfrica (57.2 ng/g - 309 ng/g) (Agunbiade & Moodley, 2016). En Colombia, el DCF es el principio activo predominante de los antiinflamatorios no esteroideos, usados principalmente para aliviar la migraña y artritis reumatoide (Solano Roa & Garavito Cárdenas, 2013), lo que puede aumentar su presencia en las aguas residuales, que finalmente terminan depositándose en el embalse.

A pesar de que SMX, TMP y DCF no mostraron una movilidad o tendencia similar en el perfil sedimentario, la suma de las concentraciones, reflejan un aumento en el intervalo de 37 a 39 cm de profundidad (Figura 9), mismas secciones en las que se identifica un incremento abrupto de la carga orgánica del sedimento y cambio de su perfil granulométrico. Esto se puede relacionar al ingreso elevado de sedimentos alóctonos, producto de un

posible evento que produjo un incremento en la descarga de contaminantes y sólidos suspendidos hacia el embalse (Foster & Lees, 1999; Matic Bujagic et al., 2019).

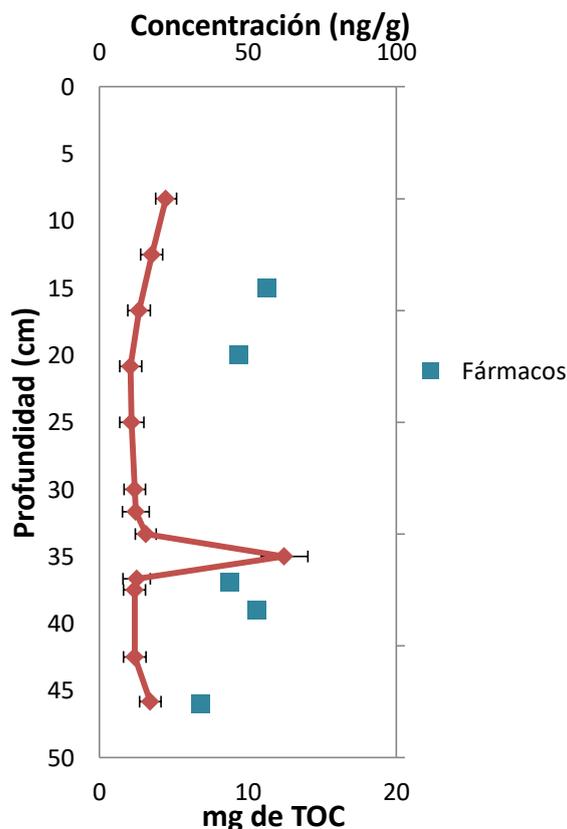


Figura 9. Perfiles de concentración de productos farmacéuticos y TOC detectados a lo largo del núcleo sedimentario.

Al relacionar los datos con el acercamiento hecho con el perfil de carbono orgánico y la actividad de ^{210}Pb , se puede esperar que el perfil de los contaminantes sea una descripción fiable de las condiciones actuales y pasadas del embalse. Los resultados reflejan un proceso regional, en donde el ingreso de este tipo de contaminantes genera la acumulación de los mismos en los sedimentos, siendo prueba evidente del uso y desecho irregular y continuo de compuestos farmacéuticos como SMX, TMP y DCF, los cuales ingresan al ecosistema por escorrentía y otras fuentes de captación del embalse de Tominé. Es posible que las fuentes de contaminación sean principalmente las granjas de animales, la agricultura y las aguas residuales municipales (Ltda-CAR, 2006; Móra, 2016; Siedlewicz et

al., 2016), y que la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de Sesquilé, no logre eliminar estos compuestos del agua que alimenta el embalse, puesto que, como ya se ha demostrado en otros estudios, estas no son eficientes en la remoción de los compuestos farmacéuticos. Tal es el caso de las aguas residuales urbanas de Bogotá- Colombia, donde en un estudio realizado por Botero-Coy y colaboradores en el 2018, evidencia que, los compuestos farmacéuticos estuvieron presentes en niveles de ppb, tanto en la entrada como en la salida de la PTAR (Botero-Coy et al., 2018). No obstante, esto podrá ser mejor explicado a la luz de los resultados del modelo de fechado que se obtenga a partir de la datación de por el radioisótopo de ^{210}Pb .

Puesto que el embalse de Tominé, es la principal reserva hídrica del norte de la sabana de Bogotá y suple diferentes necesidades para las comunidades de los municipios aledaños (Alexander & Romero, 2019), es de principal preocupación la presencia de estos contaminantes en la columna sedimentaria, ya que o solo muestra el impacto del uso y deposición de SMX, TMP y DCF en la región hacia el ecosistema hídrico, sino que adicionalmente, en el momento en que se deba realizar la extracción de los sedimentos con el fin de restituir la capacidad del embalse, existe el riesgo que estos contaminantes se liberen de nuevo en la columna de agua y por consiguiente aumente la probabilidad de exposición de las comunidades a estos compuestos.

3.5. Determinación de ^{210}Pb del núcleo sedimentario.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los sedimentos son en muchas instancias la única fuente de información fiable de la evolución histórica de los ecosistemas acuáticos. El uso de técnicas de radioisótopos para la datación de estos archivos ambientales hace de los núcleos sedimentarios registros excepcionales de procesos ambientales a diferentes escalas (locales, regionales y globales) (Ruiz-Fernandez, 2014). Para este núcleo se realizó el análisis preliminar de la actividad de ^{210}Pb utilizando espectrometría alfa, los datos

presentados en la Figura 10, muestran la actividad de ^{210}Pb total ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$) (Matthews et al., 2007; Sánchez-Cabeza, 2012).

a)

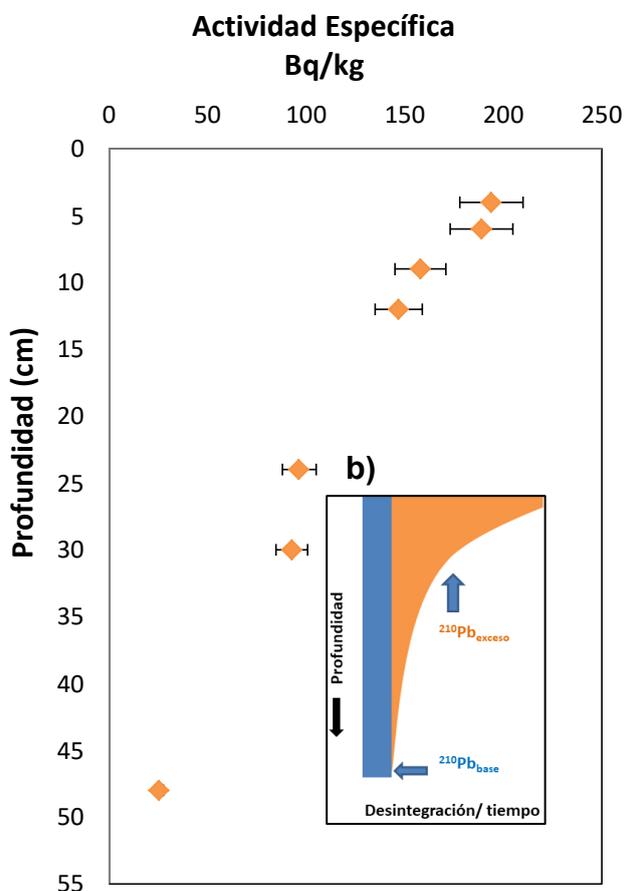


Figura 10. Profundidad vs. Actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$. **a)** Determinación de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ del núcleo sedimentario. **b)** Descripción teórica de un perfil de ^{210}Pb en un núcleo sedimentario.

Extraído de (Cerezo, 2017).

En la Figura 10a, vemos que la actividad de ^{210}Pb presenta un decaimiento progresivo de la actividad, producto de la desintegración radiactiva del ^{210}Pb que se deposita en la superficie del sedimento ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$), en su producto de desintegración el ^{210}Po . Tal y como se esperaría en un perfil ideal de ^{210}Pb (Figura 10b) (Aquino-López et al., 2020). Por tal motivo, estos son indicios muy favorables acerca de las condiciones del núcleo sedimentario para poder implementar un modelo de datación. Sin embargo, se hace relevante la implementación de

la técnica espectrometría gamma, con el fin de establecer si es viable implementar un modelo de fechado para este núcleo sedimentario, ya que permite determinar el ^{210}Pb base ($^{210}\text{Pb}_{\text{ba}}$) y ^{137}Cs (permite confirmar el modelo de fechado, detectables en los sedimentos después de las primeras pruebas nucleares presentando actividades máximas entre 1962 y 1964) (Almeida et al., 2018). Lo que permitirá realizar la primera reconstrucción de la historia de depósito en un embalse colombiano, y al contrastarlo con los datos presentados en este trabajo permitirán describir el comportamiento actual y pasado de estos contaminantes en el embalse de Tominé, otorgando así, una mejor comprensión de la evolución del embalse, lo que puede promover el cuidado y gestión de este tipo de sistemas hídricos, y, establecer una línea base para futuros estudios que permitan ampliar el conocimiento asociado a la implementación de técnicas de radioisótopos para la reconstrucción de procesos ambientales en el país.

4. Conclusiones.

En este trabajo se detectaron los tres compuestos farmacéuticos (SMX, DCF y TMP) a lo largo del núcleo sedimentario, evidenciando la capacidad que tiene estos compuestos para interactuar con la fracción sólida (sedimentos en suspensión), lo que aumenta el conocimiento acerca de la movilidad, disponibilidad y persistencia, que pueden presentar en ecosistemas acuáticos como los embalses. De igual manera se evidencia que, el perfil de los contaminantes, tiene una posible relación con la granulometría de los sedimentos y la carga orgánica presente entre las secciones ubicadas a 37 y 39 cm de profundidad, las cuales reflejan un elevado COT, sedimentos arenosos y compuestos farmacéuticos, posiblemente por un evento que aumentó la descarga al embalse.

El perfil de COT demostró que el núcleo sedimentario tiene una distribución ideal para la datación a partir del radioisótopo de ^{210}Pb , y se pudo corroborar a partir de los datos de

actividad de ^{210}Pb el acercamiento hecho con el perfil de carbono orgánico para verificar si es fechable el núcleo sedimentario, en donde se evidencia un decaimiento de la actividad de plomo, consecuente con la desintegración del ^{210}Pb a ^{210}Po .

Agradecimientos

Barreneche-Vasquez J, agradece al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por el apoyo financiero y capacitaciones brindadas (Código de proyecto COL7003), a la Universidad Antonio Nariño con las instalaciones y equipos. Al Doctor Félix Hernández y la Doctora Ana María Botero-Coy del Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas (LARP)-Certificado BPL de la Universidad Jaime I. A la doctora Karen Patricia Ibarra Gutiérrez del Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras José Benito Vives de Andrés (INVEMAR). A la Doctora Diana Martínez Pachón y al Doctor Alejandro Moncayo Lasso de la Universidad Antonio Nariño, del Grupo de Investigación en Ciencias Biológicas y Químicas, específicamente de la Línea de Investigación en Remediación Ambiental y Procesos Avanzados de Oxidación, por su contribución en el planteamiento y orientación del trabajo, además del constante apoyo, dedicación y tiempo que han brindado para la culminación de este trabajo. Por último, a mis compañeros Carlos Andrés Delgado Vargas, Paula Andrea Espinosa Barrera y Rodrigo Andrés Echeverry Gallego, bioquímicos de la Universidad Antonio Nariño, por brindarme sus conocimientos, apoyo dentro y fuera del laboratorio.

Referencias

- ACOLGEN. (2021). *Asociación Colombiana de Generadores de Energía Eléctrica*.
 Generación Eléctrica En Colombia 2021.
<http://www.acolgen.org.co/article.php?sid=1227>
- Agunbiade, F. O., & Moodley, B. (2016). Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(1), 36–46.
<https://doi.org/10.1002/etc.3144>
- Alexander, E., & Romero, O. (2019). Mapeo de la turbidez utilizando firmas espectrales obtenidas mediante el procesamiento de imágenes satelitales en el embalse de Tominé. *Ediciones Unisalle*, 39.
https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=2160&context=ing_ambiental_sanitaria
- Almeida, H. C., Nascimento, T. B. S., Taddei, M. H. T., & MAZZILLI, B. P. (2018). Comparison of ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations for sediment dating. In *International Atomic Energy Agency (IAEA)* (pp. 213–217). IAEA. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1832_web.pdf, <http://www.iaea.org/books>
- Aquino-López, M. A., Ruiz-Fernández, A. C., Blaauw, M., & Sánchez-Cabeza, J.-A. (2020). Comparing classical and Bayesian ^{210}Pb dating models in human-impacted aquatic environments. *Quaternary Geochronology*, 60, 101106.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2020.101106>
- Araujo, L., Wild, J., Villa, N., Camargo, N., Cubillan, D., & Prieto, A. (2008). Determination of anti-inflammatory drugs in water samples, by in situ derivatization, solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 75(1), 111–115.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.10.035>
- Arias, J., & Ramírez, J. (2009). Caracterización preliminar de los sedimentos de un embalse

tropical : Caracterización de la represa La Fe (El Retiro, Antioquia, Colombia). *Limnetica*,

28(1), 65–78. <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3008148>

Barceló, D. (2014). *Los contaminantes emergentes: Descripción y tratamientos*. Iagua.

<http://www.iagua.es/blogs/damia-barcelo/contaminantes-emergentes-descripcion-y-tratamientos>

Beausse, J. (2004). Selected drugs in solid matrices: a review of environmental

determination, occurrence and properties of principal substances. *TrAC Trends in*

Analytical Chemistry, 23(10–11), 753–761. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.08.005>

Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L.

P., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R., Moncayo-Lasso, A., & Hernández, F.

(2018). 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in

Colombian wastewater.' *Science of The Total Environment*, 642, 842–853.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>

Brown, D. S., & Flagg, E. W. (1981). Empirical Prediction of Organic Pollutant Sorption in

Natural Sediments. *Journal of Environmental Quality*, 10(3), 382–386.

<https://doi.org/10.2134/jeq1981.00472425001000030028x>

Cardoso, S. J., Quadra, G. R., Resende, N. da S., & Roland, F. (2019). The role of

sediments in the carbon and pollutant cycles in aquatic ecosystems. *Acta Limnologica*

Brasiliensia, 31, 1–13. <https://doi.org/10.1590/s2179-975x8918>

Carreira, R. S., Wagener, A. L. R., & Readman, J. W. (2004). Sterols as markers of sewage

contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space–time

variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(4), 587–598.

<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.02.014>

Čelić, M., Gros, M., Farré, M., Barceló, D., & Petrović, M. (2019). Pharmaceuticals as

chemical markers of wastewater contamination in the vulnerable area of the Ebro Delta

(Spain). *Science of The Total Environment*, 652, 952–963.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.290>

- Cerezo, A. (2017). *Extensión del método de datación basado en Pb-210 al Análisis de la contaminación de suelos por Uranio*.
- Chen, K.-L., Liu, L.-C., & Chen, W.-R. (2017). Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils. *Environmental Pollution*, 231, 1163–1171. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.011>
- Christou, A., Karaolia, P., Hapeshi, E., Michael, C., & Fatta-Kassinos, D. (2017). Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil, uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment. *Water Research*, 109, 24–34.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.033>
- De la Rosa Redondo, B., Torres, F., & Marrugo-Negrete, J. (2017). Plaguicidas en agua y sedimento del embalse del Guájaro, Departamento del Atlántico-Colombia. *Memorias III Seminario Internacional de Ciencias Ambientales SUE-Caribe*, 74–76.
- Devarajan, N., Laffite, A., Graham, N. D., Meijer, M., Prabakar, K., Mubedi, J. I., Elongo, V., Mpiana, P. T., Ibelings, B. W., Wildi, W., & Poté, J. (2015). Accumulation of clinically relevant antibiotic-resistance genes, bacterial load, and metals in freshwater lake sediments in central europe. *Environmental Science and Technology*, 49(11), 6528–6537. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01031>
- Douglas A. Skoog, F. James Holler, S. R. C. (2007). *Principles of instrumental analysis* (6th ed.). Thomson Brooks/Cole. <https://books.google.com.co/books?id=GrOsQgAACAAJ>
- EPA. (1996). *SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices* (pp. 1–20). <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3052-microwave-assisted-acid-digestion-siliceous-and-organically-based>
- Fairbairn, D. J., Karpuzcu, M. E., Arnold, W. A., Barber, B. L., Kaufenberg, E. F., Koskinen, W. C., Novak, P. J., Rice, P. J., & Swackhamer, D. L. (2015). Sediment–water

distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed. *Science of*

The Total Environment, 505, 896–904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.046>

Foster, I. D. L., & Lees, J. A. (1999). Changes in the physical and geochemical properties of suspended sediment delivered to the headwaters of LOIS river basins over the last 100 years: a preliminary analysis of lake and reservoir bottom sediments. *Hydrological Processes*, 13(7), 1067–1086. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199905\)13:7<1067::AID-HYP790>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199905)13:7<1067::AID-HYP790>3.0.CO;2-Y)

Gilberto, M. M., & Hernando, G. M. G. (2000). Análisis ecológico de la cuenca de captación y del embalse de Tominé. *Acta Biológica Colombiana*, 5(1), 73–74.

<https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=AV20120102582>

Golovko, O., Rehrl, A.-L., Köhler, S., & Ahrens, L. (2020). Organic micropollutants in water and sediment from Lake Mälaren, Sweden. *Chemosphere*, 258, 127293.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127293>

Grygar, T. M., Bábek, O., Sedláček, J., Lendáková, Z., Faměra, M., Štojdl, J., Pacina, J., Tolaszová, J., & Kříženecká, S. (2020). Segregation and retention of As, potentially toxic metals, and organic pollutants in a reservoir from the Ohře River (the Czech Republic).

Journal of Soils and Sediments, 20(7), 2931–2948. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02636-w>

Guatavita, A. M. (2018). *Inundación Guatavita la antigua*. Reseña Histórica.

<http://www.guatavita-cundinamarca.gov.co/noticias/inundacion-guatavita-la-antigua>

Guinez, M., Vales, J., & Siffedine, A. (2010). Variabilidad espacial y temporal de la materia organica sedimentaria, asociada a la Zona de Minimo Oxigeno (ZMO), en un ambiente costero del norte de la corriente de Humboldt, bahia de Mejillones, Chile. *Latin*

American Journal of Aquatic Research, 38(2), 242–253. <https://doi.org/10.3856/vol38-issue2-fulltext-9>

Hossain, M. B., Marshall, D. J., & Venkatramanan, S. (2014). Sediment granulometry and

organic matter content in the intertidal zone of the sungai brunei estuarine system,

Northwest coast of Borneo. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*,

9(2), 231–239.

Huang, Y., Guo, J., Yan, P., Gong, H., & Fang, F. (2019). Sorption-desorption behavior of sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 368, 739–745.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.063>

Kasonga, T. K., Coetzee, M. A. A., Kamika, I., Ngole-Jeme, V. M., & Benteke Momba, M. N.

(2021). Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *Journal of Environmental Management*,

277(October 2020), 111485. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111485>

Koumaki, E., Mamais, D., & Noutsopoulos, C. (2017). Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. *Journal of Hazardous*

Materials, 323, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.026>

Li, J., & Zhang, H. (2017). Factors influencing adsorption and desorption of trimethoprim on marine sediments: mechanisms and kinetics. *Environmental Science and Pollution*

Research, 24(27), 21929–21937. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9693-y>

Liang, X., Chen, B., Nie, X., Shi, Z., Huang, X., & Li, X. (2013). The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*, 92(11), 1410–1416.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.044>

López, E. M. (2016). *Situación Actual de los Contaminantes Emergentes en las Aguas Residuales: Efectos Ambientales y para la Salud Pública*.

[http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163729610/Martinez-](http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163729610/Martinez-Lopez+Emma/12861560-0fd6-407e-b1f3-99991e614684)

[Lopez+Emma/12861560-0fd6-407e-b1f3-99991e614684](http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163729610/Martinez-Lopez+Emma/12861560-0fd6-407e-b1f3-99991e614684)

Ltda-CAR, C. E. (2006). *Elaboración del diagnóstico, prospectiva y formulación de la cuenca*

hidrográfica del río Bogotá Subcuenca río Alto Bogotá-2120-19 (p. 730).

<https://www.car.gov.co/uploads/files/5ac252ab412f3.pdf>

- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2(5), 457–487. <https://doi.org/10.1002/wat2.1090>
- Martínez-Pachón, D., Serna-Galvis, E. A., Ibañez, M., Hernández, F., Ávila-Torres, Y., Torres-Palma, R. A., & Moncayo-Lasso, A. (2021). Treatment of two sartan antihypertensives in water by photo-electro-Fenton using BDD anodes: Degradation kinetics, theoretical analyses, primary transformations and matrix effects. *Chemosphere*, 270, 129491. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129491>
- Maruya, K. A., Vidal-Dorsch, D. E., Bay, S. M., Kwon, J. W., Xia, K., & Armbrust, K. L. (2012). Organic contaminants of emerging concern in sediments and flatfish collected near outfalls discharging treated wastewater effluent to the Southern California Bight. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(12), 2683–2688. <https://doi.org/10.1002/etc.2003>
- Masters, P. A., O'Bryan, T. A., Zurlo, J., Miller, D. Q., & Joshi, N. (2003). Trimethoprim-Sulfamethoxazole Revisited. *Archives of Internal Medicine*, 163(4), 402. <https://doi.org/10.1001/archinte.163.4.402>
- Matić Bujagić, I., Grujić, S., Laušević, M., Hofmann, T., & Micić, V. (2019). Emerging contaminants in sediment core from the Iron Gate I Reservoir on the Danube River. *Science of The Total Environment*, 662, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.205>
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., & Ndungu, P. (2015). Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(13), 10298–10308. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4217-0>

- Matthews, K. M., Kim, C.-K., & Martin, P. (2007). Determination of ²¹⁰Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(3), 267–279. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.09.005>
- Mendonça, R., Kosten, S., Sobek, S., Cardoso, S. J., Figueiredo-Barros, M. P., Estrada, C. H. D., & Roland, F. (2016). Organic carbon burial efficiency in a subtropical hydroelectric reservoir. *Biogeosciences*, 13(11), 3331–3342. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3331-2016>
- Mesa Pérez, M. A., Díaz Rizo, O., García Acosta, H., Alarcón Santos, O. A., & Sánchez-Pérez, J. M. (2020). Relationship between micro-granulometric profile and chemical sediment composition in Mampostón sub-watershed, Mayabeque, Cuba. *Journal of South American Earth Sciences*, 101, 102538. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102538>
- Mojica, A., & Guerrero, J. A. (2013). Evaluation of pesticide movement towards tota lake catchment, Colombia. *Revista Colombiana de Química*, 42(2), 29–38.
- Móra, D. V. (2016). *Carga de nutrientes y estado trófico en Neusa, Tominé y San Rafael*. (Bachelor's thesis Uniandes).
- Moreno-González, R., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Barceló, D., & León, V. M. (2015). Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a mediterranean coastal lagoon (SE Spain). *Environmental Research*, 138, 326–344. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.02.016>
- Ontiveros-Cuadras, J. F., Ruiz-Fernández, A. C., Sánchez-Cabeza, J.-A., Sericano, J., Pérez-Bernal, L. H., Páez-Osuna, F., Dunbar, R. B., & Mucciarone, D. A. (2019). Recent history of persistent organic pollutants (PAHs, PCBs, PBDEs) in sediments from a large tropical lake. *Journal of Hazardous Materials*, 368(November 2018), 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.010>
- Partida-Gutiérrez, D. I. (2003). Persistent organic pollutants in sediment cores from the southern region of the Bight of the Californias. *Ciencias Marinas*, 29(4), 521–534.

<https://doi.org/10.7773/cm.v29i4.164>

- Peng, Y., Fang, W., Krauss, M., Brack, W., Wang, Z., Li, F., & Zhang, X. (2018). Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk. *Environmental Pollution*, 241, 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.061>
- Rodil, R., Quintana, J. B., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., & Prada-Rodríguez, D. (2009). Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(14), 2958–2969. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.041>
- Ruiz-Fernandez, A. C. (2014). Chronology of recent sedimentation and geochemical characteristics of sediments in Alvarado Lagoon, Veracruz (southwestern gulf of Mexico). *Ciencias Marinas*, 40(4), 291–303. <https://doi.org/10.7773/cm.v40i4.2473>
- Sánchez-Cabeza, J. (2012). Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ²¹⁰Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones. In A. C. R. F. Joan Albert Sánchez Cabeza, Misael Díaz Asencio (Ed.), *Researchgate.Net* (1er ed.). Organismo Internacional de Energía Atómica, Centro Internacional de Viena. http://www.researchgate.net/publication/234076951_Radiocronologia_de_Sedimentos_Costeros_Utilizando_210Pb_Modelos_Validacion_y_Aplicaciones/file/32bfe50ededce8cb3e.pdf
- SCA-130-513. (2020). TOC determination with solid module SSM-5000. *Shimadzu Excellence in Science Application News*, SCA-130-513. [https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/toc/TOC_Application - TOC-L - TOC determination with solid module.pdf%0A](https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/toc/TOC_Application_-_TOC-L_-_TOC_determination_with_solid_module.pdf%0A)
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 141–

150. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.014>

Sediments, D. (2009). *DB Sediments*. La Solución a Los Problemas de Sedimentación.

file:///C:/Users/Personal/Downloads/DB Sediments - System Sensitive Solutions - DB Sediments.html

Siedlewicz, G., Borecka, M., Białk-Bielińska, A., Sikora, K., Stepnowski, P., & Pazdro, K.

(2016). Determination of antibiotic residues in southern Baltic Sea sediments using tandem solid-phase extraction and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Oceanologia*, *58*(3), 221–234.

<https://doi.org/10.1016/j.oceano.2016.04.005>

Silva, B. F. da, Jelic, A., López-Serna, R., Mozeto, A. A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2011).

Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere*, *85*(8), 1331–1339.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.051>

Solano Roa, M. V., & Garavito Cárdenas, G. (2013). Condición de venta de analgésicos

antiinflamatorios no esteroides, legalmente autorizados para su comercialización en Colombia. Estrategias de uso racional. *Revista Colombiana de Ciencias Químico - Farmacéuticas*, *42*(2), 145–168.

Strayer, D. L., May, S. E., Nielsen, P., Wollheim, W., & Hausam, S. (1997). Oxygen, organic

matter, and sediment granulometry as controls on hyporheic animal communities fig: 5 tab: 3. *Fundamental and Applied Limnology*, *140*(1), 131–144.

<https://doi.org/10.1127/archiv-hydrobiol/140/1997/131>

Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas:

Metabolitos de Fármacos. Una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, *10*(1), 80. <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>

Toro, P. P. V., Ibarra-gutierrez, K., Bernal, C. A., & Díaz, L. F. E. (2021). Accumulation Rates

Using the ²¹⁰Pb Dating Method in a Sediment Core of the Cispatá Bay, a Marine

Protected Area in the Southwestern Colombian Caribbean. *Geology, Earth & Marine*

Sciences, 3(2), 1–5. <https://doi.org/10.31038/GEMS.2021322>

UNESCO. (2017). WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 2017. *World Water Assessment Programme (UNESCO WWAP)*, 1–12.

https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247553_spa

Wang, P., Zhang, D., Zhang, H., Li, H., Ghosh, S., & Pan, B. (2017). Impact of concentration and species of sulfamethoxazole and ofloxacin on their adsorption kinetics on sediments. *Chemosphere*, 175, 123–129.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.038>

Woszczyk, M., Poręba, G., & Malinowski, Ł. (2017). 210 Pb, 137 Cs and 7 Be in the sediments of coastal lakes on the polish coast: Implications for sedimentary processes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 169–170, 174–185.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.015>

Yang, J.-F., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Tao, R., Su, H.-C., & Chen, F. (2010). Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC–MS/MS. *Science of The Total Environment*, 408(16), 3424–3432.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.049>

Yang, J. F., Ying, G. G., Zhao, J. L., Tao, R., Su, H. C., & Chen, F. (2010). Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC-MS/MS. *Science of the Total Environment*, 408(16), 3424–3432.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.049>

Yang, Y., Cao, X., Lin, H., & Wang, J. (2016). Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Sediment of Honghu Lake and East Dongting Lake, China. *Microbial Ecology*, 72(4), 791–801. <https://doi.org/10.1007/s00248-016-0814-9>

Zhang, Y.-L., Lin, S.-S., Dai, C.-M., Shi, L., & Zhou, X.-F. (2014). Sorption–desorption and

transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: effect of soil

type, dissolved organic matter, and pH. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(9), 5827–5835. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2493-8>

Zheng, T., Dang, C., Zhong, S., Sun, W., & Chen, Q. (2021). Spatiotemporal distribution, risk assessment and source appointment of metal(loid)s in water and sediments of Danjiangkou Reservoir, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(1), 139–152. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00684-2>

ANEXO 1. Validación del método de método de análisis de COT.

A partir del método de análisis de COT descrito en la metodología, se realizó la curva de CT y del Cl. El modelo lineal implementado para CT muestra una correlación entre la concentración y la medida del área de la señal reportada por el equipo, con un R estadístico de 0.996 (Figura 11a) y en cuanto al modelo lineal implementado para Cl presenta un R estadístico de 0.997 (Figura 11b).

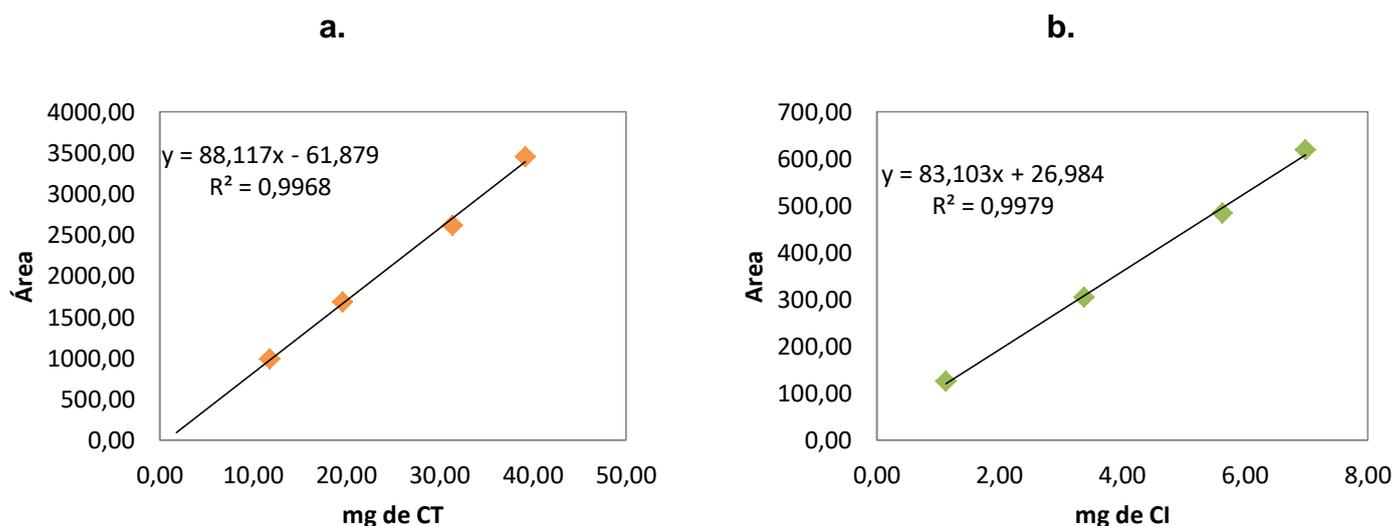


Figura 11. a) Curva de calibración de CT con un rango de cuantificación de 11 mg a 40 mg de Carbono. **b)** Curva de calibración de CI con un rango de cuantificación de 1 mg a 7 mg de Carbono.

Con el fin de confirmar la correlación lineal entre las variables, se calcularon parámetros adicionales como, la *t* de student y el factor de respuesta (Factor B) (Tablas 5b y 5c). Los datos de *t* student y *T* calculado para factor B, para las dos curvas de calibración (CT y CI), son estadísticamente favorables, puesto que el *t* calculado para las dos curvas es mayor que *t* crítico, lo que indica que la correlación lineal es significativa al nivel de confianza escogido. De manera similar, el comportamiento del factor de respuesta (Factor B) en función de la concentración del analito indica que no depende de la concentración utilizada (Douglas A. Skoog, F. James Holler, 2007), en donde la pendiente de esta tendencia no difiere significativamente de cero, lo que nos confirma que los datos obtenidos tienen una correlación lineal adecuada.

Adicionalmente, la precisión de las mediciones en las cantidades de 1 mg, 7 mg, 14 mg de C para CT y 1 mg, 4 mg, 10 mg de C para CI, siempre tuvo un coeficiente de variación inferior a 2.0%, los cuales al ser valores menores de 5.0% se confirma la precisión de los datos. Para evaluar la exactitud de las mediciones, se calculó el porcentaje de error, los cuales no fueron superiores a 3.0%, a excepción de la señal reportada a 1 mg de CI, lo que muestra el límite de detección del equipo para las mediciones de CI.

Tabla 5a. Figuras de mérito empleadas para la validación del método.

Linealidad	Coeficiente de regresión lineal	$r > 0.99$
	Factor de respuesta β	t calculado $>$ t crítico
	" <i>t</i> de student" $n-2$ grados de libertad	t calculado $>$ t crítico
Precisión	Desviación Estándar (DS)	
	Coeficiente de variación (CV)	$5\% < CV$
Exactitud	% DE Error	Cercanos a 0%

Tabla 5b. Datos estadísticos de linealidad del método de CI.

mg de Cl	Área	Factor B
1.13	125.70	87.55
3.38	304.40	82.01
5.64	483.60	80.99
6.99	618.50	84.61
R	0.999	
r ²	0.998	
t student	30.717	T crítico: 4.30
T student de B	3.57 E-04	

Tabla 5c. Datos estadísticos de linealidad del método de CT.

mg de CT	Área	Factor B
39.20	3449.00	89.56
31.36	2616.00	85.39
19.60	1681.00	88.92
11.76	987.60	89.24
R	0.998	
r ²	0.997	
t student	25.148	T crítico: 4.30
T student de B	2.33E-05	

Tabla 5d. Análisis de repetitividad y precisión a partir de las áreas reportadas por el equipo.

mg de CT	Área			Promedio	SD	CV	% de Error		
14	1269.80	1269.00	1270.00	1269.60	0.53	0.04	2.93	2.87	2.95
7	618.00	612.40	616.90	615.77	0.78	0.13	0.19	0.72	0.01
1	88.30	85.80	86.80	86.97	1.26	1.45	0.21	2.63	1.49
mg de Cl	Área			Promedio	SD	CV	% de Error		
1	91.42	89.63	91.15	90.73	0.97	1.06	16.96	18.58	17.20
4	354.30	355.80	357.00	355.70	1.35	0.38	1.42	1.00	0.67
9	755.00	755.90	756.20	755.70	0.62	0.08	2.57	2.45	2.41

ANEXO 2. Perfil de carbono del núcleo sedimentario.

a)

b)

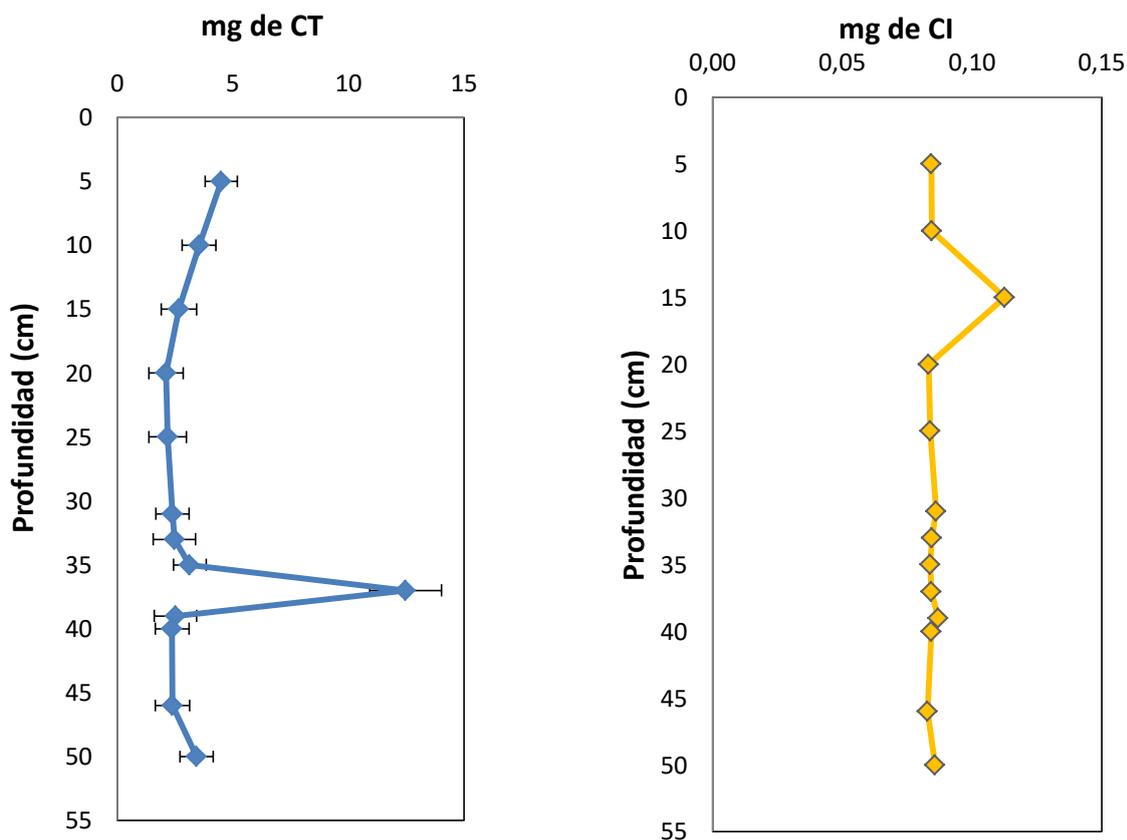


Figura 12. Perfil de carbono del núcleo sedimentario. a) Perfil de CT (200 mg por sección).

b) Perfil de CI (200 mg por sección).

ANEXO 3. Concentraciones de SMX, TMP y DCF presentes en las secciones seleccionadas del núcleo sedimentario.

Tabla 6. Concentraciones de SMX, TMP y DCF presentes en las secciones seleccionadas del núcleo sedimentario y sumatoria de las concentraciones de los fármacos de interés.

Compuesto	SMX	TMP	DCF	Fármacos
Profundidad (cm)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)
15	14,67	10,77	30,99	56,43
20	15,09	12,96	19,09	47,15
37	4,43	13,39	26,40	44,21
39	16,05	11,15	26,03	53,23
46	4,43	12,59	17,33	34,35

ANEXO 4. Muestras del núcleo que fueron escogidas para cada uno de los análisis realizados.

Tabla 7. Muestras del núcleo que fueron escogidas para cada uno de los análisis realizados.

Profundidad (cm)	Análisis de COT	Granulometría	Análisis de espectrometría de partículas alfa	Identificación y cuantificación de SMX, TMP y DCF
4			X	
5	X			
6			X	
9			X	
10	X			
12			X	
15	X	X		X
20	X	X		X
24			X	
25	X			
30			X	
31	X			
33	X			
35	X			
37	X	X		X
39	X	X		X
40	X			
46	X	X		X
48			X	
50	X			