



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERIA AMBIENTAL



TESIS DOCTORAL

MODELO DE TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN EL
RÍO TUCUTUNEMO,
MUNICIPIO ZAMORA, ESTADO ARAGUA

Autor: Ing. MSc. Samuel Felipe Cárdenas Izaguirre

Tutora: Dra. Adriana M. Márquez Romance

Valencia, noviembre de 2021



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA
ÁREA: AMBIENTE**



**MODELO DE TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS
ORGANOCOLORADOS EN EL RÍO TUCUTUNEMO,
MUNICIPIO ZAMORA, ESTADO ARAGUA**

**Ing. MSc. Samuel Felipe Cárdenas Izaguirre
Doctorante en Ingeniería**

**Tesis Doctoral, presentada ante el Área de Estudios de
Postgrado de la Universidad de Carabobo, para
optar al título de Doctor en Ingeniería,
Área Ambiente**

Valencia, noviembre de 2021

	Acta de discusión y veredicto del Jurado en la Presentación de Tesis Doctoral en modalidad virtual TD-4	 Postgrado Ingeniería Universidad de Carabobo

Valencia, 12 de Noviembre de 2021

En atención a lo dispuesto en los artículos 148, 137 y 138 del Reglamento de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, Gaceta 619, quienes suscribimos como jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y según oficio CPFI-029- CI, de fecha 11/05/2021, para revisar y evaluar la Tesis Doctoral:

**MODELO DE TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN EL RÍO
TUCUTUNEMO, MUNICIPIO ZAMORA, ESTADO ARAGUA**

Bajo la línea de investigación: **Transporte y transformación de contaminantes (Modelos Matemáticos)**

Presentado por el Estudiante Graduado **SAMUEL CÁRDENAS**, cédula de identidad **V-11.753.640** para optar al título de Doctor en Ingeniería, ha decidido que el mismo está:

Apellidos y Nombres del Jurado	Cédula de identidad	Veredicto individual
DRA. ZULAY NIÑO (PRESIDENTE)	V – 4.631.415	Aprobado
DR. HENRY LABRADOR (JURADO INTERNO)	V – 6.728.079	Aprobado
DR. LUIS ZARATE (JURADO INTERNO)	IDMEX 1536012325871	Aprobado
DRA. NAHIR CARBALLO (JURADO EXTERNO)	V – 11.961.711	Aprobado
DR. FREDDY LA CRUZ (JURADO EXTERNO)	V – 11.961.668	Aprobado
Veredicto final: Aprobado		

Tomando en cuenta que las razones que motivan la decisión son:

1. El caso analizado aborda un problema que se puede presentar en Venezuela y en cualquier parte del mundo de gran relevancia para la salud y la población.
2. Toma conceptos fundamentales de muchas áreas del conocimiento, desde el análisis químico hasta el modelado matemático y los ensambla en un modelo aplicable a un problema práctico.
3. Realizó diversas publicaciones en torno al tema que fueron evaluadas y aceptadas por jurados externos. Y algunas publicados en revistas indexadas en Scopus.
4. Presenta resultados de datos tomados durante 3 años. Los cuales analizó y comparó su veracidad con lo reportado por otros investigadores.

Cada miembro del jurado constituido de manera virtual, a viva voz expresó su veredicto individual el cual quedó grabado por el Administrador (Host – Hospedador) Prof. Samuel Cárdenas, cédula de identidad V-11.753.640 de la Plataforma MEET acordada para esta presentación.

	Acta de discusión y veredicto del Jurado en la Presentación de Tesis Doctoral en modalidad virtual TD-4	 Postgrado Ingeniería Universidad de Carabobo

La presidente del Jurado, previamente identificada anteriormente, después de oír los miembros del Jurado, toma la palabra y expone: Estando dentro del lapso concedido al estudiante, y ya subsanado en cada una de las observaciones hechas con antelación, se da por cumplido los extremos establecidos en el artículo 140 del Reglamento de los Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo. No habiendo más nada que tratar, se da por terminado el acto a las 2:58 pm. Se leyó y conformes firman.



Dra, Zulay Niño
Presidente del Jurado



Dra. Nahir Carballo
Miembro del Jurado



Dr. Freddy La Cruz
Miembro del jurado



Dr. Luis Zarate
Miembro del jurado



Dr. Henry Labrador
Miembro del jurado

Comentarios adicionales:

Importante: Esta acta debe ser enviada en formato digital al presidente del jurado, con copia a todos los miembros del Jurado.

DEDICATORIA

*Al único y sabio Dios, nuestro Salvador,
sea gloria y majestad, imperio y potencia,
ahora y por todos los siglos. Amén.*

La Biblia

*Al eterno Dios, el Dios de mis padres,
Rey de Reyes, Admirable y Sublime.*

*Mi gran amigo y Salvador
sea Honor, Gloria y Majestad,
desde ahora y para siempre.*

Samuel Felipe

A mi amada esposa Azucena, por su constante apoyo.

A mis hijos; Patricia, Daniela y Samuel David.

A ellos mi gran amor y dedicación siempre

¡¡¡God bless you.!!!

*A quienes pueda ser de utilidad
la presente investigación.*

AGRADECIMIENTOS

A los Profesores de la Ilustre Universidad de Carabobo, cuyos conocimientos contribuyeron significativamente a mi formación como profesional e investigador; especialmente a los Drs. Adriana Márquez, Edilberto Guevara y Sergio Pérez. Les recordaré siempre.

Al personal del Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales (CIHAM-UC), a su Coordinadora, Dra. Adriana Márquez, quien dedicó largas jornadas de trabajo para revisar procedimientos del tema de investigación.

A un grupo distinguido de profesores que fueron designados jurados para revisar y corregir el manuscrito de esta tesis; reconozco sus valiosas correcciones para consolidar esta investigación.

A la memoria de mis padres: Don Max y Doña Rita, gracias por su legado en mi formación moral y espiritual.

A mi amada esposa Azucena y queridos hijos Patricia, Daniela y Samuel David, a quienes el Señor de la Gloria me ha permitido tener cerca, siempre. Muchas gracias por animarme para alcanzar esta meta.

A mis hermanos Esther, David, Jonathan y Rita, mis cuñadas y cuñado, mis sobrinos y primos; y de una manera especial, a la memoria de la ñaña Isola; a todos ellos, gracias por su constante apoyo, cariño y comprensión.

A tres damas especiales de la Iglesia Gilgal: Cora Gutiérrez, Sara Callochia y Juanita de Rivera; gracias por su apoyo material y espiritual, son muy apreciados.

Al personal profesional y técnico del Laboratorio de Calidad Ambiental del Ministerio del poder Popular para el Ecodesarrollo, Hábitat y Vivienda: Lcdo. Alejandro Valles, Ing. Mairo Torres, TSU Angel López y Argenis Díaz. También al personal de la Biblioteca “Marcel Roche” del IVIC y de INAMEH.

A mis compañeros de estudios del Doctorado, con quienes compartí un buen tiempo en el aula y en el laboratorio; gracias por animarme a seguir. También a la Lcda, Aneida Cardozo, Dilia Boada, Raquel Muñoz y Coromoto; a todos ¡Gracias!.

Modelo de transporte de Plaguicidas Organoclorados en el río Tucutunemo, municipio Zamora, estado Aragua

Autor: Ing. M Sc. Samuel F. Cárdenas Izaguirre

Tutora: Dra. Adriana Márquez Romance

Fecha: Noviembre de 2021

RESUMEN

Esta investigación desarrolló un modelo para el transporte de Plaguicidas Organoclorados (POCs) en agua y sedimentos de la cuenca del río Tucutunemo. Para estimar la erosión, transporte y transformación de los POCs, fueron utilizados: imágenes satelitales, modelos de elevación digital, USLE, ecuación de Monod, isothermas de adsorción y otros modelos fundamentados en procesos de advección-difusión. La precipitación mensual se estimó utilizando modelos geo-estadísticos basados en el “Kriging” ordinario para los registros de 23 medidores de precipitación. Se analizaron un total de 126 muestras, las cuales se procesaron con cromatografía de gases. Se detectaron los siguientes POCs: p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDD, p.p'-DDE, o.p'-DDE, aldrín, dieldrin y endrin. Las concentraciones de POCs totales en agua variaron desde 0,073 hasta 0,098 $\mu\text{g L}^{-1}$, por debajo de la regulación de la República Bolivariana de Venezuela que propone 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. En los sedimentos, las concentraciones totales de POCs variaron desde 13,34 hasta 45,91 $\mu\text{g kg}^{-1}$. La variación temporal de los POCs en agua y sedimentos durante el período 2013 al 2016, revela procesos de acumulación, transformación y transporte; en la acumulación ocurrió el proceso de sorción/desorción; para el caso de la transformación, se consideró el efecto de los microorganismos, a través de la oxidación para promover los POCs y en el transporte, los procesos de advección y difusión. El modelo desarrollado para el transporte de los POCs en la interfaz agua-sedimento, fue calibrado utilizando el coeficiente de determinación ajustado (R^2), obteniéndose resultados en el intervalo, desde 72,55% (p.p'-DDT) hasta 86,98% (p.p'-DDE). El modelo propuesto para el transporte de POCs en la cuenca del río Tucutunemo, incluye difusión molecular, difusión advectiva y transformación bioquímica.

Palabras clave: Plaguicidas Organoclorados, erosión hídrica, modelos de transporte y transformación de POCs.

**Transport model of Organochlorine Pesticides in the Tucutunemo river,
Zamora municipality, Aragua state.**

Author: Ing. M Sc. Samuel Felipe Cárdenas Izaguirre

Tutora: Dra. Adriana M. Márquez Romance

Date: November 2021

ABSTRACT

This research developed a model for the transport of Organochlorine Pesticides (COPs) in water and sediments of the Tucutunemo river basin. To estimate the erosion, transport and transformation of the COPs, the following were used: satellite images, digital elevation models, USLE, Monod's equation, adsorption isotherms and other models based on advection-diffusion processes. Monthly precipitation was estimated using geostatistical models based on ordinary Kriging for the records of 23 precipitation meters. A total of 126 samples were analyzed, which were processed with gas chromatography. The following COPs were detected: p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDD, p.p'-DDE, o.p'-DDE, aldrin, dieldrin and endrin. The concentrations of total COPs in water ranged from 0.073 to 0.098 $\mu\text{g L}^{-1}$, below the regulation of the Bolivarian Republic of Venezuela that proposes 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. In the sediments, the total concentrations of COPs ranged from 13.34 to 45.91 $\mu\text{g kg}^{-1}$. The temporal variation of COPs in water and sediments during the period 2013 to 2016, reveals accumulation, transformation and transport processes; in accumulation, the sorption / desorption process occurred; In the case of transformation, the effect of microorganisms was considered, through oxidation to promote COPs and in transport, advection and diffusion processes. The model developed for the transport of COPs in the water-sediment interface was calibrated using the adjusted coefficient of determination (R^2), obtaining results in the interval, from 72.55% (p.p'-DDT) to 86.98% (p.p'-DDE). The proposed model for the transport of COPs in the Tucutunemo river basin includes molecular diffusion, advective diffusion and biochemical transformation.

Key words: Organochlorine pesticides, water erosion, transport and transformation models of COPs.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Págs
Páginas preliminares	i – ii
Veredicto	iii
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Resumen	vii
Abstract	viii
Indice general	ix
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.	
EL PROBLEMA	
1.1. Planteamiento del Problema	6
1.2. Formulación del Problema	12
1.3. Objetivos	12
1.3.1. Objetivo general	12
1.3.2. Objetivos específicos	13
1.4. Justificación	13
1.5. Alcance y limitaciones	16
1.5.1. Alcance	16
1.5.2. Limitaciones	17
CAPÍTULO II.	
MARCO TEÓRICO	
2.1. Antecedentes de la investigación	18
2.2. Bases teóricas	29
2.2.1. Modelos.....	29
2.2.1.1 Modelos de transporte de POCs.....	30

2.2.1.2	Modelos de transformación de POCs.....	35
2.2.1.3	Modelo de tasa de utilización de sustratos por microorganismos en una interfaz agua-suelo.....	37
2.2.1.4	Modelo de transformación bioquímica de sustratos.....	39
2.2.1.5	Modelo acoplado para procesos de transporte y transformación bioquímica.....	43
2.3.	Estado del arte	48
2.3.1.	Modelos de erosión hídrica	49
2.3.2.	Modelos de Acumulación de Sedimentos	52
2.3.3.	Modelos de base física.....	63
2.3.4.	Modelos empiricos.....	65
2.3.5.	Modelos matemáticos.....	67
2.3.6.	Limitaciones, alcances y áreas de oportunidades de los modelos.....	68
2.3.7.	Principios de conservación de la materia y energía	74
2.3.8.	Sistema de Informacion Geográfica.....	75
2.3.9.	Hipotesis y variables.....	77
2.3.10	Operacionalizacion de variables.....	77
2.4.	Calibración de los parámetros de un modelo	77
2.5.	Validación de los parámetros de un modelo	78
2.6.	Definición de Términos	78

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1.	Tipo de investigación	86
3.2.	Diseño de la investigación	87
3.3.	Población y muestra	88
3.4.	Tamaño de la muestra	89
3.5.	Etapas de la Investigación	90

3.5.1.	Etapa 1. Caracterización de POCs en agua y sedimentos del ríoTucutunemo.....	90
3.5.1.1	Área de estudio	90
3.5.1.2	Delimitación y características de la cuenca del río Tucutunemo	91
3.5.1.3	Delineación y propiedades de la red hídrica de la cuenca del río Tucutunemo.....	93
3.5.1.4	Recolección de muestras de POCs en agua y sedimentos	94
3.5.1.5	Recolección de información sobre cultivos agrícolas	96
3.5.1.6	Operacionalización de las variables	98
3.5.1.7	Validéz y confiabilidad del instrumento	98
3.5.1.8	Determinación de parámetros fisicoquímicos en aguas del río Tucutunemo.....	99
3.5.1.9	Análisis estadístico	99
3.5.2.	Etapa 2. Formulación de modelos matemáticos para el transporte de POCs en el río Tucutunemo.....	100
3.5.2.1	Modelo USLE para estimar la erosion del suelo	100
3.5.2.2	Modelo Langbeing-Schumm para estimar la producción de sedimento..	109
3.5.2.3	Modelos de transporte de POCs en el río Tucutunemo	109
A)	Modelos de transporte de POCs basados en isotermas de adsorción	109
B)	Modelos de transporte de POCs basado en Difusión-Advección.....	111
3.5.2.4	Modelo de transformación de POCs en el río Tucutunemo	122
3.5.3.	Etapa 3. Calibración del modelo para el transporte de POCs en el río Tucutunemo	123
3.5.4.	Etapa 4. Validación del modelo para el transporte de POCs en el río Tucutunemo	125
3.5.5.	Formulación de Hipótesis.....	126

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Caracterización de los POCs en agua y sedimentos en el río Tucutunemo.....	128
4.1.1.	Resultados de la caracterización de los POCs totales en agua y sedimentos en el río Tucutunemo	132
4.1.2.	Resultados de la caracterización de los POCs individuales en agua y sedimentos en el río Tucutunemo	139
4.1.3.	Determinación de los parámetros fisicoquímicos en aguas del río Tucutunemo	160
4.1.4.	Descarga media del río Tucutunemo.....	161
4.1.5.	Tendencia observada de la variación en las concentraciones de POCs a lo largo del río Tucutunemo	162
4.2.	Formulación de modelos matemáticos para el transporte y transformación de POCs en el río Tucutunemo.....	164
4.2.1.	Resultados de la formulación de modelos matematicos de transporte de sedimentos en el río Tucutunemo	164
4.2.1.1	Resultados de la formulación del modelo USLE para estimar la erosión del suelo.....	165
4.2.1.2	Resultados de la formulación del modelo de erosión del suelo y producción de sedimento	180
4.2.1.3	Resultados de la formulación del modelo, razón de entrega de sedimentos, (RES)	181
4.2.2.	Resultados de la formulación de modelos de transporte de POCs basados en isotermas de adsorción	182
4.2.3.	Resultados de la formulación de modelos de transporte de POCs basados en procesos de advección-difusión	184
4.3.	Calibración de los modelos de transporte de POCs.....	184

4.3.1.	Resultados de la calibración de modelos de transporte de los POCs asociados con la interfaz agua-sedimento del río	184
4.3.2.	Resultados de la calibración de los modelos de transporte de POCs basados en el proceso de difusión-advección	190
4.3.2.1	Resultados del escenario 1: modelo difusión molecular sin transformación bioquímica	190
4.3.2.2	Resultados del escenario 2: calibración del modelo de difusión molecular con transformación bioquímica	196
4.3.2.3	Resultados del escenario 3: calibración del modelo de difusión advectiva sin transformación bioquímica	205
4.3.2.4	Resultados del escenario 4: calibración del modelo de difusión advectiva con transformación bioquímica	211
4.3.3.	Resultados de la calibración de los modelos de transporte y transformación de POCs en agua y sedimentos del río Tucutunemo.....	216
4.3.3.1	Resultados de la calibración de modelos de transformación bioquímica de POCs, disueltos en aguas a lo largo del río basados en la ecuación de Monod.....	217
4.3.3.2	Resultados de la calibración del modelo de transporte bioquímico y transformación de POCs sorbidos en sedimentos a lo largo del río Tucutunemo basados en la ecuación de Monod	227
4.3.3.3	Resultados de la calibración del modelo de transporte y transformación bioquímica de POCs disueltos en agua a través del río basados en la ecuación de Monod.....	235
4.3.3.4	Resultados del modelado de transporte bioquímico y transformación de POCs sorbidos en sedimentos a través del río.....	238
4.4.	Validación de modelos de transporte de POCs y transformación de dDDTs/dL y dDRINs/dL en agua y sedimentos del lecho del río	240
4.4.1.	Validación de los modelos de transporte y transformación de POCs en agua y sedimentos del lecho del río, usando componente principal.....	240

4.4.2.	Validación de los modelos de transporte y transformación de POCs en agua y sedimentos del lecho del río usando errores estadísticos.....	244
4.5.	Discusión	249
CAPÍTULO V		
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		
5.	Conclusiones y Recomendaciones	256
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		
6.	Referencias bibliográficas.....	260
VII ANEXOS		
7.	ANEXOS.....	279

ÍNDICE DE TABLAS

	CONTENIDO	Págs.
Tabla 1	Comparación de condiciones experimentales y de modelos de advección-difusión de contaminantes.....	69
Tabla 2	Comparación de limitaciones, alcances y áreas de oportunidades de los modelos de transporte de sustancias químicas.....	73
Tabla 3	Componentes del muestreo por racimos para POCs en el río Tucutunemo, municipio Zamora, estado Aragua. Lapso: desde el 2013 al 2016.....	89
Tabla 4	Escenarios para el modelado del transporte y transformación de plaguicidas organoclorados (POCs), por difusión-advección	112
Tabla 5	Concentraciones totales de los POCs en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en el período seco de los años: 2013-2016.....	133
Tabla 6	Concentraciones totales de los POCs en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en el período lluvioso, años: 2013 al 2016.....	134
Tabla 7	Concentraciones totales de los POCs en sedimentos ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo seco años 2013-2016.....	134
Tabla 8	Concentraciones totales de POCs en sedimentos ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en periodo lluvioso años: 2013-2016.....	135
Tabla 9	Concentraciones totales de POCs, en agua y sedimentos, por estaciones de medición y según el periodo climático del año 2015....	136
Tabla 10	ANOVA de los resultados de residuos de POCs en agua, en $\mu\text{g L}^{-1}$ de tres estaciones en el río Tucutunemo, en el periodo seco, 2015.....	156
Tabla 11	ANOVA para los resultados de residuos de POCs en agua, en $\mu\text{g L}^{-1}$, de tres estaciones en el río Tucutunemo, en el periodo lluvioso, 2015.	157

Tabla 12	ANOVA para los resultados de residuos de POCs en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), de tres estaciones del río Túcunemo, en el periodo seco, 2015.	158
Tabla 13	ANOVA para los resultados de residuos de POCs en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de tres estaciones del río Túcunemo, en el periodo lluvioso, 2015.....	159
Tabla 14	Parámetros fisicoquímicos medidos en aguas del río Túcunemo, en el período 2014-2016.....	160
Tabla 15	Caudal promedio del río Túcunemo, en tres estaciones, en los periodos seco y lluvioso de los años 2014 al 2016.....	161
Tabla 16	Estaciones pluviométricas de 23 medidores de lluvia, cercanas a la cuenca del río Túcunemo.	165
Tabla 17	Código de estructuras para diferentes tipos de suelo	172
Tabla 18	Código de permeabilidad para diferentes tipos de suelo	172
Tabla 19	Coeficientes de partición sedimento-agua de ocho POCs, disueltos en agua y sorbidos en sedimentos, para el modelado de transporte de POCs en la interfaz sedimento-agua, durante el período 2013-2016...	186
Tabla 20	Escenarios para el modelado del proceso de difusión-advección de plaguicidas organoclorados (POCs), ecuaciones, parámetros y variables del río Túcunemo, 2013-2016:	189
Tabla 21	Parámetros de ajuste estadístico del modelo de difusión molecular para POCs, expresado por la ecuación 57 del escenario 1.....	191
Tabla 22	Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular para POCs en condiciones del escenario 1, ecuación 57.....	192
Tabla 23	Parámetros del modelo de difusión molecular expresado por la ecuación 68 para POCs en condiciones del escenario 2.....	198
Tabla 24	Parámetros del modelo de difusión molecular expresado por la ecuación 68 para POCs en condiciones del escenario 2.....	199

Tabla 25	Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular expresados por la ecuación 68 para POCs en condiciones del escenario 2.....	200
Tabla 26	Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular expresados por la ecuación 69 para POCs, en condiciones del escenario 2.....	205
Tabla 27	Parámetros de modelo de difusión molecular advectiva expresados por la ecuación 77 para POCs, en condiciones del escenario 3.....	206
Tabla 28	Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular advectiva expresado por la ecuación 77 para POCs, en condiciones del escenario 3.....	207
Tabla 29	Parámetros de modelo de difusión molecular advectiva expresados por las ecuaciones 68 y 77 en DDTs, en condiciones del escenario 4.	212
Tabla 30	Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular advectiva expresado por las ecuaciones 68 y 77 para DDTs, en condiciones del escenario 4.....	213
Tabla 31	Coefficientes cinéticos para el modelo representado por la ecuación 83 de la tasa de utilización de los POCs disueltos en agua y absorbidos en sedimentos, considerando las longitudes efectivas de ella, a lo largo (dirección x) y a lo ancho (dirección z) del río.....	218
Tabla 32	Parámetros estadísticos de ajuste del modelo de difusión molecular, para validación, expresados por la ecuación 57, para POCs, en condiciones del escenario 1.....	244
Tabla 33	Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular para validación expresado por la ecuación 68 para POCs, en condiciones del escenario 2.....	245
Tabla 34	Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular para validación expresado por la ecuación 69 para POCs, en condiciones del escenario 2.....	245

	Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular advectiva	
Tabla 35	para validación expresado por la ecuación 77, para POC en condiciones del escenario 3.....	246
	Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular advectiva,	
Tabla 36	para validación, expresados por las ecuaciones 68 y 77 para POCs, en condiciones del escenario 4.....	246
	Parámetros de validación basados en las diferencias del Componente	
Tabla 37	Principal 1 (<i>PC1</i>) de <i>DRINs</i> disueltos en agua entre los valores observados y simulados por los escenarios 1 al 4.....	248
	Comparacion de niveles de POC en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) de varios ríos del	
Tabla 38	mundo con valores de referencia de la República Bolivariana de Venezuela, Australia y WHO.	263

ÍNDICE DE FIGURAS

	CONTENIDO	Págs.
Figura 1	Patrones generales para diferentes isotermas de adsorción	32
Figura 2	Procesos de transporte y transformación de sustratos en la biopelícula en la interfaz agua-sólido de biofiltro.....	37
Figura 3	El ciclo hidrológico	50
Figura 4	Proceso general de erosión hídrica	55
Figura 5	Estaciones de muestreo de POCs en el río Tucutunemo	91
Figura 6	Esquema para la estimación de variables hidrológicas, cuenca del río Tucutunemo: 1) A, Erosión del suelo, 2) SY, Rendimiento de sedimentos y 3) RES, Relación de Entrega de Sedimentos.....	108
Figura 7	Esquema de definición para el análisis del proceso de crecimiento biológico a través de un volumen de control fluvial.....	115
Figura 8	Pendiente de terreno de la cuenca del río Tucutunemo incluyendo perfil longitudinal de elevaciones (msnm) en el eje del río.....	130
Figura 9	Mapa de uso y cobertura de la tierra en la cuenca del río Tucutunemo.....	131
Figura 10	Concentraciones de POCs totales medidos en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), en tres estaciones y dos periodos climáticos. Río Tucutunemo, año 2015.....	137
Figura 11	Concentración de POCs en agua, en el río Tucutunemo: aldrín; dieldrín; p.p'-DDD; p.p'-DDE; p.p'-DDT; endrín; o.p'-DDE y o.p'-DDT, año 2015.....	140
Figura 12	Concentración de POC en sedimentos, río Tucutunemo: aldrín; dieldrín; p.p'-DDD; p.p'-DDE; p.p'-DDT; endrín; o.p'-DDE y o.p'-DDT, año 2015.....	141
Figura 13	Caudal promedio de tres estaciones de monitoreo a lo largo del río Tucutunemo, durante el período seco y lluvioso. Años: 2014-2016	162

	Concentración de POCs medidos en las estaciones de monitoreo:	
Figura 14	(a) POCs en agua: abril de 2013-2016, b) POCs en agua octubre de 2013-2015, c) POC sorbidos en sedimentos de abril de 2013-2016, d) POC sorbidos en sedimentos de octubre de 2013-2015...	163
Figura 15	Precipitación mensual de 30 minutos. Cuenca del río Tucutunemo, 2015.....	168
Figura 16	Factor R. Erosividad mensual de la lluvia. Cuenca del río Tucutunemo, 2015.....	169
Figura 17	Factor K. Parámetros físicos que influyen en la erosionabilidad del suelo. Cuenca del río Tucutunemo, año 2015.....	171
Figura 18	Parámetros físicos que influyen en el factor topográfico de la cuenca del río Tucutunemo, estado Aragua, durante 2015.....	175
Figure 19	Factor C. Uso y cobertura mensual de la tierra, correspondiente a la cuenca del río Tucutunemo, estado Aragua, 2015.....	177
Figura 20	Imágenes mensuales en falso color del uso y cobertura del suelo. Cuenca del río Tucutunemo, 2015.....	178
Figura 21	Factor P. Práctica de conservación en la cuenca del río Tucutunemo, estado de Aragua, 2015.....	179
Figura 22	Razón mensual de entrega de sedimentos (RES) en la cuenca del río Tucutunemo, estado de Aragua, 2015.....	182
Figura 23	Esquema de los modelos cinéticos para el transporte y transformación de los POCs por la biopelícula a lo largo y a través de un río tropical.....	186
Figura 24	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular para plaguicidas DDTs, expresado por la ecuación 57, en condiciones del escenario 1.....	194
Figura 25	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular para plaguicidas DRINs, expresado por la ecuación 57, en condiciones del escenario 1.....	195

	Distribución espacio-temporal de <i>POCs</i> , simulada aplicando la	
Figura 26	ecuación 57 del escenario 1, en compuestos conocidos como <i>DRINs</i> disueltos en agua en el río Tucutunemo.....	196
	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular expresado	
Figura 27	por la ecuación 37 para plaguicidas DDTs en condiciones del escenario 2.....	202
	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva	
Figura 28	expresado por la ecuación 69 para plaguicidas <i>DRINs</i> , en condiciones de escenario 2.....	203
	Distribución espacio-temporal de <i>POCs</i> , simulada aplicando la	
Figura 29	ecuación 69 del escenario 2, en compuestos conocidos como <i>DRINs</i> disueltos en medio acuoso.....	204
	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva	
Figura 30	expresado por la ecuación 77 para plaguicidas DDTs, en condiciones de escenario 3.....	208
	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva	
Figura 31	expresado por la ecuación 77 para plaguicidas <i>DRINs</i> , en condiciones del escenario 3.....	209
	Distribución espacio-temporal de <i>POCs</i> , simulada mediante la	
Figure 32	ecuación 77 en condiciones del escenario 3 en los compuestos conocidos como <i>DRINs</i>	210
	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva	
Figure 33	expresado por las ecuaciones 68 y 77 para DDTs, en condiciones del escenario 4.....	214
	Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva	
Figura 34	expresado por las ecuación 68 y 77 para <i>DRINs</i> , en condiciones del escenario 4.....	215

	Distribución espacio-temporal de POCs, simulada mediante las ecuaciones 68 y 77 para para DRINs (aldrín, dieldrín y endrín) disueltos en un medio acuoso, en condiciones del escenario 4.....	216
Figura 35	Tasas de utilización de POCs disueltos en agua, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a lo largo del río (dirección x).....	219
Figure 36	Conversión ambiental de aldrín.	220
Figura 37	Modelo de transformación representado por la ecuación 83 para estimar la tasa de utilización de DDTs disueltos en agua por los microorganismos en una biopelícula en la interfaz agua-sedimento a lo largo del río Tucutunemo, ($d\text{DDT} / dL$).....	223
Figura 38	Modelo de transformación representado por la ecuación 83 para estimar la tasa de utilización de DRINs disueltos en agua, por los microorganismos en una biopelícula en la interfaz agua-sedimento a lo largo del río Tucutunemo, ($d\text{DRINs} / dL$).....	224
Figura 39	Tasas de utilización de POCs absorbidos en sedimentos, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a lo largo del río (dirección x).....	228
Figura 40	Vía de degradación anaeróbica del DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil) etano) como sustrato	229
Figura 41	Vía de degradación aeróbica del DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil) etano) como sustrato	230
Figura 42	Modelo de transformación $d\text{DDTs}/dL$, ecuación 83, en sedimentos a lo largo del río Tucutunemo.....	233
Figura 43	Modelo de transformación $d\text{DRINs}/dL$, ecuación 83, en sedimentos a lo largo del río Tucutunemo.....	234
Figura 44	Tasa de utilización de POCs disueltos en agua, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a través del río (dirección z).....	236
Figura 45		

	Tasas de utilización de POCs absorbidos en sedimentos, ecuación	
Figura 46	83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a través del río (dirección z).....	239
	Componentes principales de <i>DRINs</i> disuelto en medio acuoso	
Figura 47	versus la varianza de los valores propios, durante el período 2013-2016 en el área agrícola de la cuenca del río Tucutunemo.....	241
	Diferencias del componente principal 1 (CP1) de <i>DRINs</i> disueltos en medio acuoso observados y simulados por las ecuaciones de los escenarios 1 al 4, en el intervalo $\pm 1,3$ desviaciones típicas, durante el periodo 2013 – 2016.....	242
Figura 48		
	Diferencias del componente principal 1 (CP1) de <i>DRINs</i> disueltos en medio acuoso observado y simulado por las ecuaciones de los escenarios 1 al 4, en el intervalo $\pm 1,5$ desviaciones típicas, durante el período 2013-2016	243
Figura 49		

ANEXOS

	CONTENIDO	Pág.
I	Características de los Modelos de Elevación Digital utilizados en la investigación.....	280
II	Licencias otorgadas al CIHAM-UC, para el uso de programas digitales.....	281
III	Aval de INAMEH	282
IV	Cuestionario y entrevistas aplicadas a productores agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo.....	283
V	Tabla de operacionalización de variables	285
VI	Registro de concentraciones de POCs en Agua, $\mu\text{g L}^{-1}$ y sedimentos, $\mu\text{g kg}^{-1}$, durante periodos secos y lluviosos, río Tucutunemo. Año 2015....	286
VII	Revista TYCA. “Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos, en el río Tucutunemo, Venezuela”, volumen IX, núm. 5, 2018. https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-05-06 . México.....	289
VIII	Revista de Ingeniería-UC, “Modeling of the monthly distribution of soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo Basin”. Volumen 26, N° 1. 2019 http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/index.htm . Venezuela	309
IX	Revista DYNA. Variation analysis of organochlorine pesticides in waters and sediments from a tropical River. Publicado: 216 Vol. 88 págs. 203-209. 2021 https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/86802 . Colombia.....	334
X	Journal of Environmental Quality Management. An approach to models for transport and transformation of organochlorine pesticides in rivers. Wiley editor. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/tqem.2179 .	343
XI	Journal of Applied Water Engineering and Research. Diffusion-advection process modeling of organochlorine pesticides in rivers. Taylor & Francis. https://doi.org/10.1080/23249676.2021.1982029	369

INTRODUCCIÓN

Esta investigación se propone desarrollar un modelo de transporte de Plaguicidas Organoclorados (POCs) en el río Túcunemo, mediante el uso de variables y funciones, de relaciones matemáticas como ecuaciones y operadores lógicos, que se relacionen con las características del sistema real. La investigación pretende mejorar las condiciones de vida del grupo de estudio en la cuenca del río Túcunemo, identificando los plaguicidas de usos prohibidos, con efecto residual en los cultivos y la contaminación de los suelos y las aguas.

En el estudio se llevó a cabo la modelación del transporte de POCs, la producción de sedimentos provenientes de la erosión hídrica y la transformación de los plaguicidas en el recorrido del río Túcunemo, desde la estación 1 hasta la estación 3. Los POCs que han sido detectados en agua y sedimentos del río, incluye: p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDE, aldrín, dieldrín y endrín.

A finales del siglo XX, la persistencia de muchos plaguicidas orgánicos modernos en el medio ambiente, generó un gran interés científico por sus posibles efectos nocivos sobre la vida silvestre y los seres humanos. Desde la década de los 60 hasta la actualidad, se realizaron estudios de Plaguicidas Organoclorados (POCs) en suelos agrícolas, sedimentos y cuerpos de agua, principalmente en relación al DDT técnico (diclorodifeniltricloroetano), su ingrediente activo p,p'-DDT [1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-

clorofenil) etano] y sus isómeros como son: p.p'-DDD [tetraclorodifeniletano] y p.p'-DDE [2,2-Bis (4-clorofenil) -1,1-dicloroetileno], (OMS, 2017; ATSDR, 2019).

En 1997, el Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, identificó el DDT y sus metabolitos como contaminantes orgánicos persistentes y resistentes a la degradación por microorganismos, (OMS, 2017).

El DDT y sus metabolitos, se adsorben fácilmente en sedimentos y suelos, que pueden actuar como sumideros y como fuentes de exposición a largo plazo. Debido a su fuerte tendencia a adsorberse en las superficies, la mayor parte del DDT que entra al agua, permanece firmemente adherido a las partículas del suelo. (IPCS, 1989).

Con respecto a los modelos de transformación bioquímica de contaminantes en agua y sedimentos, la evaluación de la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos es fundamental para predecir hasta qué punto se puede propagar la contaminación y estimar el tiempo necesario para alcanzar niveles aceptables. La cinética propuesta por Monod, se usa a menudo para definir las tasas de biodegradación de compuestos orgánicos, (Monod, 1949).

Esta expresión se ha utilizado con éxito para describir la tasa de remoción de compuestos orgánicos en estudios de laboratorio donde las aguas residuales domésticas e industriales eran la única fuente de carbono y energía (Maldonado *et al.*, 2020; 2018a; Márquez *et al.*, 2020; Freytez *et al.*, 2019).

Sin embargo, la ecuación de Monod presenta limitaciones para modelar las tasas de biodegradación en los sistemas acuáticos, que no han sido ampliamente probadas y discutidas. (Battersby, 1990; Lau, 1990).

Como uno de los principales procesos de transformación, la biodegradación de POCs por microorganismos aeróbicos y anaeróbicos podría ser el mecanismo predominante, para aumentar las concentraciones de los metabolitos de los POCs que se encuentran en el agua y los sedimentos del río Tucutunemo, en una proporción de 1:1, (Cárdenas *et al*, 2021a).

La persistencia de los POCs en el medio ambiente durante más de seis décadas, ha llevado al desarrollo de herramientas para predecir el transporte de contaminantes y técnicas para la degradación química y bioquímica. En el transporte de contaminantes, se han utilizado modelos paramétricos y no paramétricos, para estimar procesos físicos, químicos y bioquímicos.

Para desarrollar el modelo de transporte de POCs en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, se probaron varios modelos para estimar la producción de sedimentos y explicar el transporte y transformación de plaguicidas. En el modelado se incluye la calibración y la validación del modelo.

También, Lau, (1990) calibró un modelo cinético de primer orden para la remoción

de carbono orgánico a través del consumo de la biopelícula de fondo en una longitud de canal abierto que varió entre 12 y 14 km, encontrando un valor medio de la tasa de desaparición de $0,45 \mu\text{g} / \text{L.m.}$ Otro parámetro crítico, es la tasa de utilización del sustrato por la biomasa sobre compuestos orgánicos absorbidos en sedimentos del río, que no han sido reportadas en los estudios sobre la desaparición de compuestos orgánicos en sistemas fluviales.

Entre otras experiencias reportadas, sobre transformación de compuestos orgánicos a lo largo de los ríos, la mayoría de los estudios han sido enfocados en condiciones no estables para determinar coeficientes cinéticos, para la tasa de remoción de compuestos orgánicos por la biomasa en el lecho del río. La cinética de desaparición del 2,4 y 3,4-diclorofenol en un sistema fluvial, se estimó utilizando una relación de primer orden con respecto a la distancia a lo largo de los 7 km del Canagagigue Creck, Canadá.

Carey *et al.*, (1994), obtuvieron valores medios de la tasa de desaparición correspondientes a $4,89 \times 10^{-5}$ y $4,19 \times 10^{-6} \mu\text{g} / \text{L.m.}$, respectivamente. Los resultados sugirieron que la desaparición se debió a la degradación dentro del biofilm que cubre el lecho del arroyo y que la velocidad se controla mediante la difusión de los clorofenoles a través de la interfaz agua-biopelícula.

El informe de esta investigación se ha estructurado en cinco capítulos como se indica a continuación: en el Capítulo I, se suministra información acerca del problema y los objetivos de la investigación; de igual manera, se incluyen los argumentos que

justifican el presente trabajo, así como sus alcances y limitaciones. El Capítulo II, contiene el marco teórico orientado a conocer los antecedentes y las bases teóricas del problema. Además, se presenta una breve descripción del estado del arte de los procesos involucrados en la investigación. En el Capítulo III, se presenta la metodología desarrollada para la modelación del transporte y transformación de los POCs contenidos en aguas y sedimentos en el contexto del río Tucutunemo, estado Aragua, Venezuela. El Capítulo IV, muestra los resultados y la discusión de los mismos, los cuales explican lo ocurrido en el estudio con base a los objetivos planteados. En el Capítulo V, se incluyen las conclusiones y recomendaciones de la investigación realizada.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1. Planteamiento del Problema

A escala global, los organismos reguladores del ambiente han dirigido la atención a los Plaguicidas Organoclorados (POCs), los cuales a mediados del siglo pasado impulsaron la agricultura a niveles altos de rendimiento. Sin embargo, debido a su persistencia y su toxicidad en suelos, aire, ríos, lagos y mares, los POCs constituyen una amenaza para la salud de humanos, plantas, animales y ecosistemas acuáticos, (Orta, 2002; ATSDR, 2002c; FAO, 2013; Guevara *et al.*, 2019).

Se estima que casi dos terceras partes del agua utilizada por el hombre se destinan a la agricultura, en tanto que la necesidad de agua dulce para sostener la vida terrestre es cada vez más sentida. Sin embargo, aunque el uso de los POCs está prohibido en muchos países, algunos agricultores todavía los aplican a sus cultivos. En consecuencia, el uso de plaguicidas ha incrementado la contaminación de los suelos y cuerpos de agua, en los últimos años, (FAO, 2013).

Debido a que los POCs se transportan principalmente por los ríos a través del agua y los sedimentos, es necesario comprobar su producción, para lo cual es útil la modelación de procesos que conviertan la lluvia en escorrentía; y su destino final, el transporte y la transformación. Estos sedimentos son la respuesta de la cuenca a eventos de precipitación a escala espacial y temporal.

Los modelos empíricos, se utilizan para simular la producción de sedimentos en forma continua. En este sentido, la erosión produce pérdidas de suelo, que se estabiliza con la tasa de generación; sin embargo, la mecanización agrícola, la compactación del suelo, el riego y otros procesos del cultivo, alteran esta dinámica por lo que se hace necesario considerar el balance de producción y pérdida de sedimentos, (López R., 2002).

Para desarrollar un modelo de transporte de plaguicidas, ha sido necesario proveer datos de variables y parámetros, relacionados con la topografía, cobertura vegetal, clima y residuos de POCs, presentes en agua y sedimentos en la cuenca del río Tucutunemo.

En general, el término plaguicidas involucra todos los productos químicos que se utilizan para controlar vectores que transmiten la fiebre amarilla, el tifus, la malaria y otras enfermedades transmitidas por insectos. En la agricultura, el vocablo incluye, herbicidas para las malezas, insecticidas para los insectos, fungicidas para los hongos, fertilizantes (como el 2-4-D, que en altas concentraciones se considera plaguicida), entre los más importantes, (COMUNIICA, 2007; OMS, 2011; EPA, 2014).

Dentro de este grupo, se distinguen los POCs, que son moléculas químicas altamente cloradas. Su estructura química les confiere estabilidad, haciéndolos insolubles en agua, poco volátiles y altamente solubles en disolventes orgánicos. Estas características favorecen su persistencia en el ambiente y su lenta biodegradación (Stoker & Seager, 1981; EPA, 2014; Jayaraj *et al*, 2016).

La evolución de la agricultura intensiva causó mayor dependencia de los plaguicidas y acentuó los graves problemas ambientales. La calidad de las aguas de los ríos que cruzan los sembradíos, se ve afectada principalmente por el incremento de la actividad agrícola, erosión y descargas de aguas residuales. (FAO, 2002; Álvarez y Guevara, 2003; Camacho, 2018).

A escala global, en el continente africano, en la República de Ghana, los residuos de POCs han sido medidos en los sedimentos y el agua del río Densu; encontrando mayor concentración de POCs en sedimentos. Se reporta que la concentración media de aldrín para sedimentos en el río Densu, oscila entre 0,03 y 10,98 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Así mismo, la concentración más alta de los POCs en agua, ha sido de 0,185 $\mu\text{g L}^{-1}$, para el sulfato de endosulfán, (Kuranchie-Mensah H. *et al*, 2012).

En América Latina y el Caribe, un 90% de los contaminantes son transportados por los ríos directamente al mar. Entre un 70 y 80% de la población mundial, se ubican en las costas o cerca de ellas, especialmente en zonas urbanas; allí una parte importante de los desechos se depositan directamente en la ribera de los ríos, lagos y océanos, (CEPAL, 2002).

A modo de ilustración, se comenta el caso de la empresa química, “Montrose Chemical Corporation” de California, la cual operó durante 35 años, con una producción aproximada de 800.000 toneladas de DDT. Esta empresa constituía una fuente puntual de

contaminación en un radio de 2 km, con efectos aún más distantes como fue la afectación de los sedimentos oceánicos en suelos de la plataforma Palos Verde en California, (Ford A., 1999; EPA, 2009).

Otro caso significativo de contaminación es el de Colombia; entre 1997 y 1999 se aplicaron 4.353.417 litros, de POCs de categoría toxicológica II a IV para el control de sigatoka negra en cultivos de banano, (PNUMA, 2000; 2012). Como se enfatizó anteriormente, estos se transportan a través de la escorrentía superficial hasta los ríos y otros cuerpos de agua, poniendo en riesgo la salud humana, de animales y de los ecosistemas acuáticos.

En la República Bolivariana de Venezuela también se ha reportado el uso de cantidades significativas de POCs. El Ministerio del Poder Popular para el Ambiente (2006), ha reportado que entre 1975 y 2003, se importaron en el país 8.600 toneladas de POCs entre los cuales se mencionan: DDT, aldrín, hexaclorobenceno, clordano, toxafeno, heptacloro, dieldrín y endrín; los cuales aún persisten en el ambiente, especialmente en cuencas agrícolas, causando contaminación de suelos, aguas y aire.

Una de las cuencas afectadas por el uso de estos plaguicidas es la cuenca del río Tucutunemo; ubicada en el estado Aragua, en un sector agrícola de importancia estratégica, por ser el primer productor de semilla certificada de maíz y sorgo por más de dos décadas, (Pérez y Nieves, 2004). Cada año, estos suelos reciben una carga de

plaguicidas que pueden ser lixiviados o transportados al cauce del río por escorrentía superficial. Las aguas de drenaje proveniente de los cultivos transportan cantidades variables de contaminantes que finalmente llegan a lagos, mares y océano.

Otro estudio referido al uso de los POCs, cercano a la cuenca del río Tucutunemo fue realizado en la cuenca del Lago de Valencia por Romero (2002). Este investigador, en muestras de agua, peces y sedimentos, reportó concentraciones de metabolitos de DDT, lindano, heptacloro y su epóxido los que variaron en agua desde 0,015 hasta 0,060 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en sedimentos desde 2,50 hasta 8,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para las campañas de muestreo de julio y noviembre de 2001, respectivamente.

Con relación al transporte de sedimentos y POCs en la cuenca del río Tucutunemo, el proceso se inicia en las parcelas agrícolas adyacentes al río, cuando las lluvias o el agua de riego proveniente de pozos, arrastran las partículas del suelo al cauce del río, a través del proceso lluvia escorrentía.

A escala global, los requerimientos de agua dulce son una prioridad. Según el Informe de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Agua, se espera que para el año 2025 se logre mantener un suministro suficiente de agua de buena calidad para toda la población del planeta y preservar al mismo tiempo las funciones hidrológicas, biológicas y químicas de los ecosistemas, adaptando las actividades humanas a los límites de la capacidad de la naturaleza, (PNUMA, 1977; American Chemical Society, 1988).

Para lograr este objetivo, se recomienda contar con tecnologías innovadoras, entre ellas las técnicas locales mejoradas y desarrollo de modelos que permitan aprovechar plenamente los recursos hídricos limitados y protegerlos contra la contaminación, (PNUMA, 1977).

En las últimas décadas la transición entre modelos concentrados a modelos distribuidos, ha sido posible gracias a diversos factores tales como el notable avance de la tecnología informática, el desarrollo de Sistemas de Información Geográfica (SIG), la disponibilidad de productos de detección remota, imágenes satelitales y modelos digitales de elevación (DEM).

El proceso de advección-difusión se explica por el balance de masa integrado en un volumen de control. Esta ecuación incluye el término asociado a la transformación bioquímica como un elemento para la producción en masa de solutos. La biodegradación es el mecanismo más importante que mitiga el desplazamiento de contaminantes en el agua. Los microorganismos nativos utilizan con frecuencia la biodegradación de diferentes tipos de compuestos orgánicos sintéticos como un nicho metabólico para obtener energía y construir bloques para la síntesis de nuevo material celular, Focht, (1988).

Como una contribución al uso de herramientas tecnológicas adaptadas a las condiciones locales, en esta investigación se propone desarrollar un modelo matemático

de transporte de POCs en agua y sedimentos, de manera que las variables y parámetros que son sus componentes principales, puedan relacionarse con las características del sistema real que luego se calibra y válida para su aplicación en la modelación de la cuenca del río Túcunemo.

1.2. Formulación del problema

Sobre la base de lo anteriormente expuesto, se formulan las siguientes interrogantes:

¿Cuáles son los plaguicidas organoclorados presentes en agua y sedimentos en el río Túcunemo?

¿Cuáles son las relaciones matemáticas que modelan el transporte de POCs en aguas y sedimentos del río Túcunemo?

¿Cuál es el grado de precisión en que el modelo estima el transporte de POCs con respecto a los valores observados para calibrar el modelo?

¿Qué variables se comprobaran para validar el modelo desarrollado para el transporte de POCs en el río Túcunemo?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo de transporte de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Túcunemo.

1.3.2. Objetivo específicos

1. Caracterizar plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos del río Tucutunemo.
2. Formular modelos matemáticos para el transporte de plaguicidas organoclorados en el río Tucutunemo.
3. Calibrar modelos matemáticos para el transporte de plaguicidas organoclorados en el río Tucutunemo.
4. Validar modelos matemáticos para el transporte de plaguicidas organoclorados en el río Tucutunemo.

1.4. Justificación

Aunque a nivel global, hay numerosa información sobre modelos ambientales, en Venezuela el uso de esta técnica es más evidente en la planificación de obras hidráulicas para estimar caudales y conocer la cantidad y calidad de ese recurso.

Lo novedoso de esta investigación es que ofrece una herramienta de análisis rápida y eficiente, para demostrar cómo se transportan y transforman los POCs en el río Tucutunemo. Este objetivo se ha logrado probando modelos tradicionales y ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales, principalmente, en flujos de plaguicidas en la interfaz agua-sedimentos.

Además, esta investigación describe el efecto de los microorganismos que utilizan como vía de transformación la oxidación, convirtiendo el sustrato en sus congéneres a lo largo del río. Luego, el régimen hidráulico contribuye en los procesos de sorción y solubilización de los POCs.

Por otra parte, esta investigación tiene relevancia para las comunidades de la cuenca del río Tucutunemo y el cuidado de los ecosistemas acuáticos vinculados con este cuerpo de agua porque revela la variabilidad de los POCs en agua y sedimentos que afectan la salud de humanos, peces y cultivos bajo diferentes condiciones ambientales locales; estimando las posibles cargas de contaminantes a una importante fuente de consumo humano como el embalse de Camatagua, que abastece agua, aproximadamente al 80% de la población del Distrito Capital, estimada en 1.943.901 habitantes para 2011, (INE, 2014).

Es significativo destacar que el desarrollo de un modelo de transporte de plaguicidas en agua y sedimentos es importante, porque permite predecir los cambios de concentración de POCs que puedan ocurrir en los cuerpos de agua, inclusive la contaminación de aguas subterránea, en respuesta a alteraciones de las actividades desarrolladas por el hombre.

Aunque se conocen los beneficios económicos que obtienen los agricultores por el uso de plaguicidas en el control de plagas y malezas, sin embargo los POCs causan efectos adversos sobre el medio ambiente exhibido en la contaminación de ríos, lagos y mares y

consecuentemente el riesgo para la salud de humanos, de peces y de animales.

El incremento de la población mundial y los procesos de degradación ambiental iniciados, como por ejemplo la deforestación, nuevas prácticas agrícolas, urbanismos entre otras, ha provocado la erosión y la reducción de la productividad del suelo por el arrastre de materia orgánica, nutrientes y partículas del suelo.

Esta investigación da la oportunidad de poner en práctica los conocimientos relacionados con teorías, principios, relaciones matemáticas, deducciones lógicas, como una expresión del saber adquirido y aplicado a soluciones ambientales. Además, incentiva a estudios más complejos de problemas similares en otras cuencas agrícolas del país.

Los resultados del modelado del transporte de POCs en aguas y sedimentos son de importancia para ingenieros, personal de regulación de empresas hidrológicas, administradores de fincas, consultores, la industria química, Ministerio del Poder Popular del Ambiente y público interesado, porque revela el estado de la contaminación del río Tucutunemo y explica la forma cómo se transportan y transforman los POCs en el tiempo y espacio.

Así mismo, este estudio ha sido desarrollado en el Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales de la Universidad de Carabobo (CIHAM-UC) bajo la línea de investigación sobre “transporte y transformación de contaminantes en el ambiente”, por lo

que constituye un aporte a los casos que los miembros del CIHAM-UC podrán divulgar en la comunidad científica y en la cátedra de Hidrología de la Escuela de Ingeniería Civil-UC

Modelar el transporte y destino de POCs en agua y sedimentos es a menudo una de las herramientas más utilizadas, para salvaguardar la salud de humanos y animales y proteger los ecosistemas acuáticos de otros cuerpos de agua. Por lo tanto, esta investigación es importante para evaluar las alternativas de remediación.

1.5. Alcances y limitaciones

1.5.1. Alcances

1. La investigación se desarrolló en la cuenca del río Tucutunemo ubicada en el municipio Zamora, al sureste del estado Aragua, en la Región Central de Venezuela. Esta cuenca abastece de productos agropecuarios a diferentes mercados a nivel regional y nacional.
2. En el caso específico del transporte de POCs en agua y sedimentos, se debe realizar el modelaje de la cuenca que cuenta con una superficie total estimada en 116,67 km² de los cuales 11,79 % están destinados a cultivos; caracterizar los POCs, los parámetros físicos y químicos de la cuenca, como caudal, pendiente del cauce, pH, CE y tipo de suelo.
3. Los parámetros de la red hidrológica para determinar las características de los drenajes superficiales de la cuenca, se obtuvieron del modelo de elevación digital

(DEM), que permitió visualizar la dirección del flujo de agua en la red de drenaje y la obtención del orden de drenaje.

4. El río Tucutunemo es afluente del río Guárico, que conduce agua a la represa de Camatagua, la cual abastece de este recurso al 80% de la población del Distrito Capital.
5. Esta investigación permitió determinar, como se transportan y transforman los residuos de POCs a otros cuerpos de agua que tienen relevancia a nivel nacional y global.

1.5.2. Limitaciones:

1. Los datos disponibles de las distintas estaciones pluviométricas fue limitada. Solo se dispuso de información incompleta, desde el año 2014.
2. Debido al costo de la recolección de muestras, reactivos, determinación de POCs y procesamiento de imágenes satelitales, el periodo de muestreo fue limitado, desde el año 2014 al 2016.
3. Esta investigación no contó con financiamiento por lo que se desarrolló, de forma general, con recursos económicos personales y algunas colaboraciones institucionales, entre ellas: Laboratorio de Calidad Ambiental del Ministerio del Poder Popular para Vivienda, Hábitat y Ecosocialismo, CIHAM-UC, INAMEH y

Biblioteca “Marcel Roche” del IVIC.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Una vez que se ha demarcado el problema a términos precisos y explícitos, es decir a dimensiones manejables, es necesario emplazar el marco teórico que oriente la investigación en todos sus aspectos. En principio se presentan los antecedentes referidos a otras investigaciones que se han realizado y que son inherentes al problema en estudio y después, los enfoques teóricos derivados del paradigma que ha sido definido, (Balestrini, M., 2006; Hernández Roberto, Fernández Carlos y Baptista Pilar, 2014).

A un nivel más específico, el marco teórico contiene la ubicación contextual del problema a una realidad histórica social, sus relaciones con otros escenarios y las vinculaciones de los resultados por obtener con los ya alcanzados. También debe señalarse, que la recopilación de conceptos y definiciones de autores, pueden utilizarse para la formulación de hipótesis, objetivos específicos y para la operacionalidad de las variables de investigación, (Áreas, 2015; Balestrini, 2006).

2.1. Antecedentes de la investigación

Se refiere a los principales estudios o investigaciones previas del ámbito regional, nacional e internacional relacionados con el problema planteado, es decir, investigaciones realizadas que guardan alguna vinculación con el objeto de estudio, que se colocan en

orden cronológico, desde las fechas más antiguas hasta las más recientes, (Balestrini y Lares, 2007; Ramírez, 2010).

Regoyos (de) (2003), desarrolló una metodología para la evaluación de la erosión hídrica, con modelos informáticos, aplicando el modelo GEOWEPP a dos pequeñas cuencas en Madrid, para valorar la funcionabilidad y confiabilidad de los resultados; buscando unificar los procesos con la información geográfica disponible. Los resultados de sensibilidad muestran que la erosión hídrica obtenida con el modelo GEOWEPP permite desarrollar políticas de conservación de suelos ajustado a la diversidad temporal y espacial de las áreas afectadas.

La erosión hídrica de los suelos agrícolas y el transporte de sedimentos por los ríos, son procesos importantes en el desarrollo de esta investigación porque en ellos se da el transporte de POCs, debido al fenómeno de advección por la afinidad de los POCs con las partículas del suelo.

Saavedra y Mannaerts (2003), investigaron la evaluación y monitoreo de modelos de erosión y sedimentación a escala regional, usando sensores remotos y SIG en la región andina de Cochabamba, Bolivia; desarrollaron modelos para la evaluación y monitoreo de la erosión de suelos sobre grandes extensiones. Se plantearon desarrollar un sistema operacional de evaluación y seguimiento de los procesos de erosión y sedimentación aplicables a la mencionada región, basado en datos de sensores remotos y modelación con SIG, para lo cual usaron como superficie de resolución espacial, un (01) km² con intervalo

de tiempo de un mes. La información geográfica en relación con datos de clima, topografía y cobertura de la tierra, fueron tomados de registros a escala mundial, para dirigir la dinámica de la cobertura de la tierra con cinco (05) modelos utilizados; apreciándose claras diferencias en los riesgos de erosión. La variación es resultado inmediato de los criterios de modelación utilizados en cada caso.

Esta investigación explica, la utilidad de la información geográfica para estudios que inicialmente no pudieran estar disponibles, tales como: la erosividad de la lluvia, erodabilidad del suelo, la dinámica de la cobertura vegetal, tasas de escurrimiento mensual entre otras, así como también mapas preliminares de riesgo de erosión; que son datos de entrada para los diferentes modelos utilizados.

Menéndez (2010), explica el transporte de contaminantes en un medio acuático. Plantea conocimientos básicos del problema de la contaminación de los recursos hídricos, poniendo especial énfasis en la cuantificación del proceso de contaminación, el transporte y destino de contaminantes desde fuentes no puntuales. Utilizó un modelo matemático unidimensional y planteo las ecuaciones del movimiento integrado en toda la sección transversal. Recurre a un tramo de un curso superficial de agua, que se caracteriza por presentar una dirección de movimiento bien definida, identificada con la coordenada espacial x . Señala que la variación temporal del volumen de agua, dentro del tramo durante un intervalo de tiempo Δt se debe al balance neto de los caudales entrantes y salientes del tramo.

Esta investigación, describe de una manera sencilla el fenómeno de transporte de contaminantes, desde fuentes no puntuales, donde la variación del volumen de agua y la transferencia de los POCs están relacionados con el balance de los caudales de entrada y salida del tramo.

Márquez (2011), investigó la modelación de la erosión hídrica y el transporte de sedimentos en la cuenca del embalse Pao-Cachinche. Empleo modelos como WEPP, DWEPP, EUROSEM y CIHAM-UC, basados en procesos físicos. Se realizaron 526 pruebas de infiltración, se midieron 97 tormentas de lluvia y 300 eventos de riego. El suelo de la cuenca varió, tanto verticalmente en un estrato de 0 a 60 cm como espacialmente, entre un limo orgánico de baja plasticidad (OL) y una arena limosa (SM). Para la estimación de la erosión en surcos, se propuso el modelo CIHAM-UC, el cual incluye ecuaciones ajustadas para los procesos de desprendimiento de partículas y transporte de sedimentos. El modelo de transporte de sedimentos está representado por la ecuación ajustada de Simmons.

Esta investigación hace importantes aportes para la estimación de la erosión en surcos con la aplicación del modelo CIHAM-UC, especialmente en los procesos de desprendimiento de partículas y transporte de sedimentos. Se encontró que los modelos utilizados estiman la tasa de erosión y el transporte de sedimentos en forma satisfactoria con R^2 mayor a 0.6.

Según Márquez y Guevara (2011), en la modelación de la erosión y el transporte de sedimentos en surcos en un campo agrícola bajo riego; hicieron pruebas de campo para modelar la erosión y el transporte de sedimentos en surcos irrigados con pendientes desde 0,8 hasta 13,0 % en un campo agrícola ubicado en la cuenca agrícola de Chirgua, Venezuela. La investigación tuvo como objetivo calibrar y validar los procesos de erosión en surcos y comparar los procesos teóricos de erosión en estos surcos con los datos experimentales. Se encontró un ajuste satisfactorio de los modelos de estimación de la capacidad de transporte de sedimentos a los datos observados. En la aplicación, los valores de la capacidad de transporte de sedimentos obtenidos, se aproximaron satisfactoriamente a los valores de la carga de sedimentos para la mayoría de las pendientes, presentando algunas diferencias significativas para la pendiente más baja (0,8%).

La presente investigación permite conocer una metodología para utilizar modelos como WEPP y EUROSEM, los cuales modelan la capacidad de transporte de sedimentos combinado con el desprendimiento, cuando la carga de sedimentos es mayor que la capacidad de transporte (WEPP), y con la deposición, cuando la carga de sedimentos es menor que la capacidad de transporte (EUROSEM).

Cárdenas y Márquez (2015), en la determinación de POCs en suelos agrícolas, replantearon en primer lugar, una superficie de 100 m² en una parcela agrícola, para obtener cinco (05) muestras simples de suelo, tomadas a 20 cm de profundidad las cuales mezclaron para determinar sus propiedades físicas y químicas. Las muestras de sedimentos se secaron al ambiente y cernieron con tamiz de 0,5 mm de diámetro. Los

resultados del laboratorio de suelo de la Universidad Central de Venezuela, revelaron textura predominante franco-arcillosa, buena fertilidad, materia orgánica en el intervalo media-alta y pH alrededor de siete (7). Las muestras de agua y sedimentos se obtuvieron del río Tucutunemo en tres estaciones.

Esta investigación, presentada en San Cristóbal, en el XXI Congreso Venezolano de la Ciencia del Suelo, reportó concentraciones en el suelo de aldrín, p.p'-DDE, p.p'-DDT, en el intervalo 2,0 a 10,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Los POCs presentes en los sedimentos arrastrados por el río, fueron: heptacloro, aldrín, o.p'-DDE y p.p'-DDT, con concentraciones entre 0,2 a 7,20 $\mu\text{g kg}^{-1}$. En el agua, los POCs, mostraron valores menores a 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$

Sánchez y Rivero (2015), investigaron el uso de modelos cinéticos y de difusión, relacionados con el cadmio; revelaron que la adsorción de contaminantes en el suelo puede ser descrito por modelos de transferencia de masa por difusión, modelos cinéticos o una combinación de ambos mecanismos. El experimento consistió en poner el suelo en contacto con una disolución enriquecida del metal para determinar la cantidad de contaminante adsorbido en distintos lapsos de tiempo. Encontraron valores de los coeficientes de difusión mediante la aproximación de Vermeulen para los suelos de Mariara y El Tigre: de $1,85 \times 10^{-8}$ y $2,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

La investigación concluye que el proceso de adsorción de cadmio en estos suelos, puede ser explicado por la combinación de los mecanismos de difusión y de cinética de reacción.

Cárdenas *et al*, (2016) detectaron POCs en muestras de agua y sedimentos en el río Tucutunemo encontrando concentraciones variadas de plaguicidas. En las muestras se detectaron: heptacloro, aldrín, o.p-DDE, p.p'-DDE y p.p'-DDT. Por otra parte, hallaron que las menores concentraciones de POCs, se detectaron en muestras de agua, lo cual es debido a la naturaleza hidrofóbica de estos compuestos. En sedimentos, la concentración de los plaguicidas, estuvo en el intervalo de 1,0817 para p.p'-DDT hasta 3,233 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para heptacloro. El análisis de varianza, para sedimentos, reveló que no hay diferencias significativas en los residuos de POCs ($p > 0,05$).

Esta investigación, caracterizó los POCs presentes en agua y sedimentos en el río Tucutunemo. El estudio no detectó, en ningún caso, concentraciones totales de POCs en agua, superiores a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, como límite máximo permitido para riego en cultivos agrícolas, en la República Bolivariana de Venezuela.

Cárdenas, *et al* (2018), realizaron la caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo. Los investigadores, mediante análisis químico y utilizando cromatografía de gases, detectaron ocho plaguicidas, que son como sigue: aldrín, dieldrín, p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT. En el agua, las concentraciones de POCs totales variaron desde 0,073 hasta 0,098 $\mu\text{g L}^{-1}$. El promedio de las concentraciones de POCs más altas detectadas en agua fueron las siguientes: aldrín, 0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$; dieldrín, 0,022 $\mu\text{g L}^{-1}$; p.p'-DDT, 0,011 $\mu\text{g L}^{-1}$, rango de valores que, exceptuando el p.p'-DDT, son más bajos que los propuestos por la

Environmental Protection Agency (EPA) de 1,300, 0,730 y 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$, para aldrín, dieldrín y DDT, respectivamente. En los sedimentos, los POCs totales variaron desde 13,34 hasta 45,91 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Los resultados de esta investigación son importantes por los POCs encontrados en el agua y los sedimentos en el río Tucutunemo, comprobándose, que las concentraciones de éstos fueron variadas, con niveles más altos en sedimentos. En el agua, las concentraciones de POCs fueron bajas debido a su naturaleza hidrofóbica y al fenómeno de adsorción por retención de los plaguicidas en la superficie de las micropartículas de suelo o de las moléculas orgánicas disueltas.

Camacho (2018) investigó los efectos del transporte de sedimentos de la Cuenca del río Chirgua, sobre la capacidad de almacenamiento del Embalse Pao Cachinche. Utilizó imágenes satelitales, hizo predicción de la erosión en parcelas experimentales y en pequeñas cuencas con pendientes de montaña y demostró el efecto del transporte y el posterior almacenamiento de sedimentos en los embalses. Los resultados de la investigación revelaron que la predicción ha sido exitosa, usando modelos que requieren una medición detallada de parámetros. La erosión y el transporte de sedimentos en la cuenca del río Chirgua, se estimó usando la data mensual obtenida de sensores remotos a partir de imágenes satelitales en el periodo 2015 al 2017. Los modelos de pérdida de suelo y transporte de sedimentos, determinaron la influencia de los sedimentos sobre la capacidad de almacenamiento del embalse Pao Cachinche.

Esta investigación aporta conocimientos sobre la degradación de los suelos y la pérdida de la fertilidad ocasionada por la erosión. Por otra parte, la sedimentación ocasiona la contaminación de los cuerpos de agua y conduce al relleno de los cauces, canales y embalses, por lo que se hace necesario estimar la erosión de los suelos y la sedimentación en grandes extensiones a una escala regional.

Maldonado, *et al* (2018a), utilizaron dos modelos matemáticos híbridos: uno para el diseño de filtros de flujo ascendente anaeróbicos separados en dos fases (DI-FAFS) y otro para el diseño de los filtros de flujo ascendente anaeróbicos separados en tres fases (TRI-FAFS), basados en la ecuación de Streeter – Phelps, derivadas de un balance de masa en condiciones no estacionarias, $dS/dt = 0$ y advectivas, $dS/dZ \neq 0$. El modelo incluye la transformación bioquímica como un proceso para la producción en masa de soluto. Los microorganismos autóctonos utilizan con frecuencia, la biodegradación de diferentes tipos de compuestos orgánicos sintéticos, como un nicho metabólico para obtener energía.

Estos modelos, proveen un sistema de tratamientos anaeróbico de mayor eficiencia, que remueve contaminantes orgánicos en descargas de vertidos sobre los cuerpos receptores de aguas y de los ecosistemas de influencia, aguas abajo.

Cárdenas, *et al* (2019), realizaron la modelación de la distribución mensual de la erosión del suelo y la producción de sedimentos en la cuenca del río Tucutunemo. Los modelos concentrados tienen una base empírica y asumen una pendiente uniforme; entre estos modelos se han encontrado, USLE (Wischmeier y Smith, 1978), RUSLE, (Renard *et*

al., 1991) y EPIC, (Williams, 1985). Utilizaron las técnicas de detección remota de imágenes satelitales LANDSAT y el modelo de elevación digital global ASTER, con una resolución espacial de 30 metros. Encontraron que la erosión del suelo y la producción de sedimentos ocurren en la parte alta y media de la cuenca. Según la ubicación, la precipitación de 30 minutos, ocurre en una magnitud de alta moderada a alta durante la temporada de lluvias.

El modelo USLE implementado en la cuenca del río Tucutunemo para estimar la erosión del suelo y el rendimiento de sedimentos, utiliza imágenes satelitales que permiten aplicar técnicas de clasificación para estimar el uso y cobertura del suelo en el área de estudio, lo que influye en el factor de manejo del cultivo (C), el factor de prácticas de conservación (P) y el número de curva (NC).

Cárdenas, *et al* (2021a), analizaron la variación temporal de plaguicidas organoclorados (POCs) en agua y sedimentos de un río influenciado por la actividad agrícola en un país tropical durante el período 2013-2016. El modelo determinó valores promedios de los POCs disueltos en agua y sorbidos en sedimentos. Como un ejemplo se muestra las variaciones del: p,p'-DDT (0,001 - 0,022 $\mu\text{g L}^{-1}$), (0,1 - 8,24 $\mu\text{g kg}^{-1}$); aldrín: (0,004 - 0,053 $\mu\text{g L}^{-1}$), (0,23 - 8,22 $\mu\text{g kg}^{-1}$) y dieldrín (0,001 - 0,032 $\mu\text{g L}^{-1}$), (1,13-6,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Lo novedoso de esta investigación es la comparación de estos resultados con 31 estudios en correspondencia con la caracterización de los POCs disueltos en aguas superficiales y sorbidos en sedimentos, en el período 1980 – 2020.

Cárdenas *et al*, (2021b), propusieron un modelo para predecir la tasa de acumulación-utilización de sustratos, así como los coeficientes cinéticos de biodegradación de POCs disueltos en agua y adsorbidos en sedimentos en ríos tropicales. Se ajustó un modelo de isoterma de primer orden para estimar el coeficiente de sorción-desorción en la interfaz suelo-agua, así como el modelo de transporte y transformación bioquímica, que se propuso en dos direcciones: a lo largo del río ($\partial C_{POC} / \partial x$) y a través del río (dirección z), ($\partial C_{POC} / \partial z$), proporcionando parámetros cinéticos vinculados a la ecuación de Monod en una condición de estado estacionario para POCs solubles y particulados.

Este estudio proporciona coeficientes cinéticos para explicar los procesos de transporte y transformación de contaminantes que ocurren en la interfase suelo - agua, provocando inmovilización y retraso de la transformación, entre los cuales la sorción es uno de los principales procesos asociados al retardo de contaminantes. El modelo es útil para diseñar técnicas de biorremediación para restaurar cuerpos de agua.

Márquez *et al*, (2021) modelaron el proceso de difusión-advección de plaguicidas organoclorados (POCs) disueltos en aguas de un río tropical para estimar los coeficientes físicos de difusión molecular, difusión advectiva, partición y los coeficientes bioquímicos relacionados con la tasa de utilización del sustrato de los procesos de advección-difusión de POCs combinados con procesos de transformación bioquímica. Los POCs involucrados fueron DDT (p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDD, p.p'-DDE, o.p'-DDE) y DRINs (aldrín,

dieldrín y endrín). Se calibraron cuatro escenarios para simular el transporte de POC: (1) difusión molecular, (2) transformación bioquímica, (3) advección-difusión y (4) una combinación de advección-difusión, transformación bioquímica y procesos de sorción / desorción.

Los escenarios evaluados pronosticaron con un buen acercamiento a la distribución espacio-temporal de los POCs con capacidad de predicción dentro de un intervalo de hasta 1,5 desviación típica con respecto a la media de la diferencia entre los POCs observados y simulados. El escenario N ° 4 asociado a un modelo acoplado, ofreció una predicción adecuada de procesos para un río tropical.

2.2. Bases teóricas

Según Hernández *et al*, (2014) y Arias, (2012), las bases teóricas conceptualizan un conjunto de conocimientos y proposiciones, que explican el fenómeno o problema planteado. En esta sección se discuten los aspectos conceptuales sobre los modelos de transporte y transformación de POCs en el río Tucutunemo.

2.2.1. Modelos

En algunas ocasiones, el acervo de conocimientos disponibles no es suficiente para resolver determinadas dificultades, por lo que la investigación científica recurre a modelos que simplifican la realidad modelada, reduciéndolos a un grupo de variables que puedan ser manejables, (Bunge, 1985).

Se presenta un conjunto de teorías, a veces basados en la observación directa para desarrollar ecuaciones que describen el experimento y en otras, ecuaciones basadas en la lógica matemática cuyos elementos son variables, funciones y sus relaciones entre ellas.

2.2.1.1. Modelos de transporte de POCs.

Se revisan los enfoques del modelado para evaluar el transporte y destino de los de los POCs, con el objeto de predecir la distribución espacial y temporal de los componentes. En este apartado, se detalla el movimiento de los POCs en agua y sedimentos desde su ubicación original en los suelos agrícolas hasta los cuerpos de agua: ríos, lagos y océanos, (Holeman, 1968).

Con respecto a los modelos de transporte, Boithias *et al.*, (2014) estimaron el coeficiente de partición sólido-agua para modelar el transporte fluvial de un grupo de plaguicidas, relacionando las concentraciones observadas de los plaguicidas sorbidos en sedimentos con el proceso de sorción-desorción. Sin embargo, el análisis de este mecanismo de sorción, basado en el proceso de adsorción para la acumulación de material en la interfaz sólido-agua, no ha sido ampliamente estudiado en el transporte de los POCs en los ríos tropicales.

Para explicar estos mecanismos de transporte de POCs, es necesario abordar la **adsorción**, que es el proceso mediante el cual las moléculas libres del contaminante se adhieren a ciertas partículas, que se mueven en el flujo de los ríos, acuíferos y otros medios.

La adsorción constituye un mecanismo importante de retención de contaminantes agroquímicos en el suelo. En ella influyen factores como la naturaleza del producto, el tamaño de la molécula del contaminante, el contenido en materia orgánica y la mineralogía. Debido a la adsorción, concentraciones de contaminantes que llegan a puntos de interés pueden ser más bajas que las esperadas en tiempos determinados y en consecuencia, se dice que el contaminante ha sido retardado en su transporte y en otros casos, removidos de la masa de agua.

Los parámetros de adsorción para los contaminantes de interés se determinan mediante pruebas de laboratorio. Para sustancias iónicas inorgánicas, la prueba determina la capacidad de intercambio de cationes de una muestra de material del acuífero. Para sustancias orgánicas la prueba determina la relación entre concentración acuosa y concentración adsorbida a una temperatura particular. La relación de equilibrio entre la concentración del contaminante en el suelo y la fase acuosa, se conoce como isoterma de adsorción, (Álvarez & Guevara, 2003).

En acuíferos, el agua que contiene trazas de un elemento y los sólidos granulares que lo conforman se representan a través de isotermas de adsorción, que se pueden determinar experimentalmente (“batch test”).

Por otra parte, las isotermas tienen formas variadas, pudiendo ser lineal cóncava, convexa, o una mezcla de ellas, como se observa en la Figura 1.

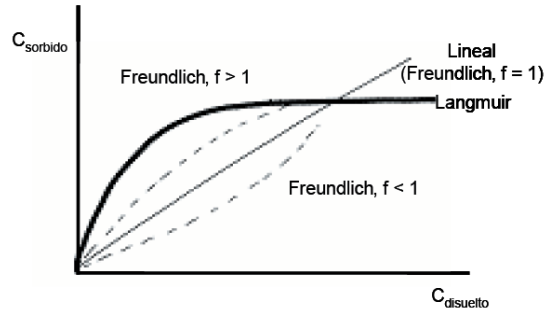


Figura 1. Patrones generales para diferentes isoterma de adsorción, Fuente: Álvarez y Guevara, (2003).

Dentro de los diferentes tipos de isoterma de adsorción; la más utilizada en hidrogeología de contaminación, es la que asume una relación lineal entre la concentración acuosa y la adsorbida; también se encuentran las isoterma de Freundlich y Langmuir, las cuales son dos modelos de adsorción no lineales de uso menos frecuente para sistemas de acuíferos.

Algebraicamente, el modelo lineal considera que el contaminante sorbido es igual al contaminante disuelto multiplicado por un coeficiente distribución lineal K_d , ($L^3 M^{-1}$), el mismo que puede calcularse a partir de la siguiente expresión (1):

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (1)$$

Donde K_{oc} es el coeficiente de partición entre el carbono orgánico del suelo y la fase acuosa, el cual es específico para cada compuesto y, f_{oc} es la fracción de carbono

orgánico del suelo, Álvarez y Guevara (2003).

El modelo de Freundlich es empírico y generalmente es más flexible para describir el equilibrio de sustancias hidrofóbicas entre el agua subterránea y los suelos. La isoterma de Langmuir, por otro lado, se basa en principios cinéticos y describe la saturación de la superficie del adsorbente por una monocapa del contaminante. (Álvarez y Guevara, 2003) expresada como la ecuación 2.

$$C_{sorvido} = \frac{M_s K_d C_{disuelto}}{(1 + K_d C_{disuelto})} \quad (2)$$

En la isoterma de Langmuir, el término M_s es la máxima masa de contaminante, que se puede adsorber en una capa que cubra al material adsorbente del acuífero [M/M]. La isoterma muestra el efecto de alta afinidad del contaminante, por el material adsorbido a baja concentración acuosa o invariable afinidad a altas concentraciones acuosas, cuando ocurre la saturación. El comportamiento de adsorción de un químico en el material del acuífero se caracteriza analizando los datos de laboratorio: $C_{disuelto}$ vs $C_{sorvido}$ y ajustándolos con varios tipos de isothermas, para seleccionar la expresión matemática de mejor ajuste.

Con relación al transporte de POCs y una vez que el contaminante es liberado al medio ambiente, el transporte del mismo se produce a través de tres mecanismos: la advección, la difusión y la dispersión, que son comunes en las aguas superficiales, aguas subterráneas y el aire. Los POCs, son sustancias químicas que tienen en su estructura molecular varios átomos de cloro; estos compuestos son hidrofóbicos, con gran afinidad

por partículas del suelo donde se adhieren y son transportados por procesos de advección, de difusión molecular y dispersión hidrodinámica.

La **advección** es el transporte de contaminantes junto con el flujo medio o grueso del agua. Por lo tanto es el proceso mediante el cual el agua al moverse arrastra con ella las sustancias disueltas. Por lo tanto, en los procesos hidrodinámicos y químicos cuando ocurre la advección, el agua y las sustancias disueltas en ella se mueven a la misma velocidad.

La **difusión** es la mezcla de partículas de suelo, que están en conducción con los gradientes de concentración del contaminante y se puede ver de dos maneras. En primer lugar, la **difusión molecular** que se produce debido al movimiento aleatorio de las moléculas dentro del fluido y, en segundo lugar, la **difusión turbulenta** que es la mezcla debido al movimiento turbulento en el fluido y depende si el movimiento ocurre a una escala suficientemente fina, este proceso se conoce como advección.

En general, en el movimiento turbulento los coeficientes de dispersión turbulenta son de magnitudes mayores, que los coeficientes de difusión molecular ($D_t \gg D_m$). Por esta razón en la mayoría de las aplicaciones prácticas se desprecian los términos de difusión molecular.

La **dispersión de cizallamiento** es la mezcla debido a los gradientes de velocidad en el fluido. Tanto la difusión turbulenta y la dispersión de cizallamiento, se presentan a menudo en modelos ambientales análogos a la difusión molecular, es decir tienen tasas que son proporcionales al gradiente de concentración del contaminante. (Ramaswami, Milford y Small, 2005). El transporte de contaminantes, incluye dos aspectos:

1) Transporte dentro de cada elemento principal que contiene el contaminante. En este caso los contaminantes son transportados principalmente en la fase líquidas y gaseosas por procesos de: (a) Turbulencia y circulación hidráulica; (b) Circulación térmica, (c) Difusión molecular.

2) Transporte de los elementos principales que contiene el contaminante. En este caso, se lleva a cabo por el agua y aire, a gran escala, desde la superficie del suelo o el agua a la atmósfera.

2.2.1.2. Modelo de transformación de POCs

El modelo de transformación de contaminantes en el agua y los sedimentos en el río Tucutunemo, es un componente de la ecuación de balance de masa del sustrato, que se expresa mediante la siguiente relación:

$$\begin{aligned} & \textit{Acumulación de los límites del sistema} \\ &= \textit{entrada del sustrato al sistema} \\ &+ \textit{tasa de utilización del sustrato} \end{aligned}$$

En este estudio, se hipotetiza que los procesos de transporte y transformación de sustratos particulados y solubles, representados como las concentraciones de los POCs disueltos en agua y sorbidos en sedimentos (C_{POC}), por microorganismos autóctonos en condiciones anaeróbicas o aeróbicas en un río tropical son aproximaciones a las que se producen en los reactores de filtros biológicos.

Mediante el análisis de un elemento dentro del medio acuoso bajo estudio (Figura 2), el sustrato soluble en la entrada al elemento (S_i), es transportado y transformado hasta lograr una concentración (S_e) debido a un procesos de difusión con componentes horizontal (D_H) y vertical (D_V) por la masa biológica innata (X) que habita el suelo del cauce del río, formando una película conocida como biopelícula. (Maldonado *et al.*, 2018a; 2018b; 2020; 2021; Márquez *et al.* 2020).

La biopelícula se adhiere a la matriz sólida del suelo, por ejemplo, el lecho del río, en la interfaz entre las fases acuosa y sólida dentro del ambiente fluvial, similar a los filtros biológicos (Maldonado *et al.*, 2018a, 2018b, 2020; 2021; Márquez *et al.*, 2020). Se supone que la biopelícula consta de una parte activa (X_A) y una parte inactiva (X_G), (Figura 2). Las reacciones intracelulares dependen de la concentración de (X_A) y del nivel de sustrato intracelular (Nielsen y Villadsen, 1992).

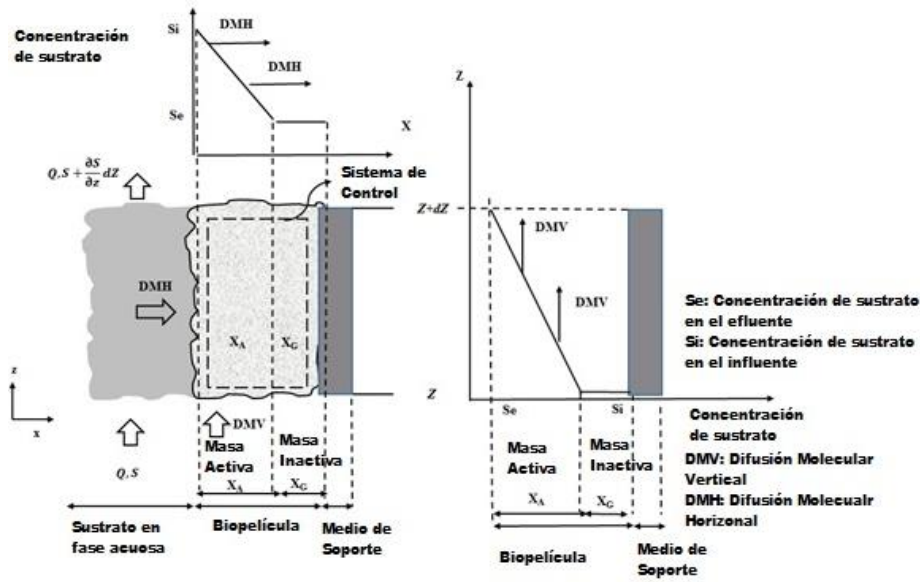


Figura 2. Procesos de transporte y transformación de sustratos en la biopelícula en la interfaz agua-sólido del biofiltro. Fuente: Márquez *et al.*, (2020)

2.2.1.3. Modelo de la tasa de utilización de sustratos por microorganismos en una interfaz agua-suelo.

La tasa de utilización de sustratos por los microorganismos en la biopelícula en una interfaz agua-suelo se puede expresar mediante la siguiente ecuación general (Metcalf y Eddy, 1991; Márquez *et al.*, 2020):

$$\frac{dS}{dt} V_r = Q S_i - Q S_e + V_r r_s \quad (3)$$

Donde V_r es el volumen del reactor, Q la descarga, S_i concentración de sustrato en el afluente, S_e concentración de sustrato en el efluente, r_s la tasa de utilización del sustrato (SUR) por los microorganismos en la masa activa, X_A . La tasa de utilización de sustratos se define a partir de la ecuación de Monod, (Monod, 1949) como la cantidad de células

nuevas producidas en masa y los productos orgánicos e inorgánicos finales obtenidos de la oxidación para un sustrato dado:

$$r_s = - \frac{\mu_m X S_e}{Y (K_s + S_e)} \quad (4)$$

Donde μ_m es la tasa máxima de crecimiento específico de microorganismos, tiempo⁻¹, X es la concentración de microorganismos, masa/unidad de volumen, Y coeficiente de producción máximo medido durante cualquier período finito de la fase de crecimiento exponencial definida como la relación entre la masa de células formadas y masa de sustrato consumida, masa / masa, K_s la constante de velocidad media, concentración del sustrato a la mitad de la tasa de crecimiento máxima, unidad de masa / volumen, S_e concentración del sustrato en el efluente que limita el crecimiento, masa por unidad de volumen, el término μ_m / Y se reemplaza por k , definido como la tasa máxima de utilización del sustrato por unidad de masa de microorganismos:

La tasa de utilización de sustratos por microorganismos se estima utilizando una ecuación modificada de la ecuación de Monod, que se expresa de la siguiente manera (Freytez *et al.*, 2019c; Márquez *et al.*, 2020):

$$r_s = \frac{dS}{dt} = - \frac{r_{m,s} S_e}{(S_e + K_s)} \quad (5)$$

Donde $r_{m,s}$ es un coeficiente que representa la tasa de utilización máxima de S_e , (masa volumen⁻¹ tiempo⁻¹), obtenido de la ecuación anterior y expresada de la siguiente manera:

$$r_{m,S} = \frac{\mu_m X}{Y} \quad (6)$$

2.2.1.4. Modelo de transformación bioquímica de sustratos

El modelo para la transformación bioquímica de sustratos biodegradables en una interfaz agua-suelo, la cual podría ser asociada a un biofiltro, se basa en la ecuación de Monod y la Ley de Velz vinculada a procesos extracelulares e intracelulares.

El balance de masa correspondiente a los compuestos orgánicos solubles contenidos en el volumen del líquido, en la interfaz agua-suelo se puede observar en la ecuación 7:

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial t} dV = QS - Q \left(S + \frac{\partial S}{\partial Z} dZ \right) + dV r_s \quad (7)$$

Donde $((\partial \bar{S})/(\partial t) dV)$: tasa de acumulación de sustrato con el tiempo dentro de los límites del sistema, Q : relación volumétrica, $m^3 d^{-1}$, QS_0 : cantidad de sustrato que ingresa al volumen del elemento, $Q (S_0 + \partial S/\partial Z dZ)$: cantidad de sustrato que sale del elemento volumen, r_s : tasa de flujo de materia orgánica hacia la capa biológica; $dV r_s$: flujo del sustrato desde el volumen elemental al interior de la película biológica; w : ancho de sección, m; Z : profundidad del filtro, m.

Suponiendo una condición de estado estable $(\partial \bar{S})/(\partial t = 0)$, la ecuación 7 se puede simplificar para obtener:

$$Q \frac{\partial S}{\partial Z} dZ = dV r_s \quad (8)$$

Atkinson *et al* (1974), adaptaron la ecuación propuesta por Monod, (1942) generada en condiciones experimentales que muestra que los sustratos o los nutrientes para el crecimiento de los microorganismos están presentes en cantidades limitadas. El modelo adaptado para filtros percoladores que describe el caudal de materia orgánica a la película biológica corresponde a la ecuación 9, (Maldonado *et al.*, 2021; Márquez *et al.*, 2020):

$$r_s = -\frac{f h k_0 \bar{S}^2}{K_m + \bar{S}} \quad (9)$$

Donde f: factor de la proporcionalidad; h: espesor de la película biológica, m; k_0 : velocidad máxima de reacción; d^{-1} : concentración media del sustrato expresada como DBO₅ o DQO en un volumen elemental dentro de una masa líquida, mg /L; K_m : constante de velocidad media; concentración de sustrato a la mitad de la tasa máxima de crecimiento, mg L⁻¹.

Reemplazando la ecuación 8 en la ecuación 9, se obtiene la siguiente expresión:

$$Q \frac{dS}{dZ} = -f k_0 h w \frac{\bar{S}^2}{K_m + \bar{S}} \quad (10)$$

Si se supone que el valor del coeficiente de saturación es pequeño en relación con el de la DBO, la ecuación 10 se puede escribir como:

$$\frac{dS}{dZ} = -\frac{f h k_0 w \bar{S}}{Q} \quad (11)$$

La ecuación 8 se puede integrar entre los límites de S_e y S_i y entre 0 y D obteniendo una expresión que represente a la Ley de Velz. Velz (1948), afirma que la tasa de

extracción de compuesto orgánico por intervalo de profundidad de un lecho biológico es proporcional a la concentración restante de compuesto orgánico, medida en términos de su capacidad de eliminación:

$$\frac{S_e}{S_i} = \exp \left[- (fhk_0) \frac{wD}{Q} \right] \quad (12)$$

Donde S_e : concentración en el efluente, mg / L; S_i = concentración en la afluencia después de mezclar el agua residual a tratar.

La ecuación 11 es equivalente a la cinética de reacción de un sustrato orgánico medida a través de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) formulada a continuación para una derivada de primer orden (ecuación 13):

$$\frac{dL_t}{dt} = -k L_t \quad (13)$$

Donde L_t es la cantidad de sustrato orgánico biodegradable expresada como la primera fase que permanece en el agua en el tiempo t (días), y k es la constante de reacción (1/d). Según Germain (1966), en cualquier sistema biológico, la tasa de remoción de DBO del sustrato es proporcional a la cantidad restante (S_e/S_0) . La integración de la ecuación 8 entre S_e y S_i , $t = 0$ y t ; da como resultado la ecuación 14:

$$\frac{S_e}{S_i} = e^{-kt} \quad (14)$$

Combinando las ecuaciones 11 y 13, el parámetro k se puede explicar en términos de f , h y k_0 ; de la misma manera, t es igual a wD/Q (ecuación 15); transformar una

expresión matemática dependiente de principios de la cinética por relaciones geométricas asociadas a la profundidad del filtro (D) como ha sido propuesto por Schulze, (1960); Howland, (1958).

$$k = fhk_0; \quad t = wD/Q \quad (15)$$

Para el proceso de filtrado biológico, el tiempo de contacto con la masa biológica es directamente proporcional a la profundidad del filtro e inversamente proporcional a una función de la tasa de dosificación hidráulica. (Schulze, 1960; Howland, 1958), han expresado esta relación temporal de la siguiente manera:

$$t = CD/Q^n \quad (16)$$

Con base en Howland, (1958) y Schulze, (1960), las ecuaciones 14 y 15 se modifican para incorporar la concentración de sustrato en el Si de entrada y expresar el flujo de aguas residuales (Q) en términos de la carga orgánica volumétrica (VOL). Se ha propuesto como una variable que influye en la descripción de la cinética general de los reactores biológicos (Stover & Kincannon, 1982), ya que se ha probado experimentalmente para los reactores UAF-2SS y UAF-3SS (Maldonado et al 2018a, 2018b, 2020), resultando en la ecuación 17:

$$kt = fhk_0S_i(VOL)^{-n} \quad (17)$$

La ecuación 17 se ha modificado en el factor k para crear expresiones matemáticas empíricas para biofiltros separado en dos y tres etapas con un medio de soporte plástico, dando como resultado las ecuaciones 18 al 21 descritas a continuación (Maldonado *et al.*, 2018a,b; 2020; Márquez *et al.*, 2020):

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^T \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p (VOL)^{-n} \right] \quad (18)$$

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^{T-20} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p (VOL)^{-n} \right] \quad (19)$$

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^T \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p \left(\frac{D_2}{D_3} \right)^q (VOL)^{-n} \right] \quad (20)$$

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^{T-20} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p \left(\frac{D_2}{D_3} \right)^q (VOL)^{-n} \right] \quad (21)$$

2.2.1.5. Modelo acoplado para procesos de transporte y transformación bioquímica.

El modelo acoplado está integrado de los componentes de transporte y transformación bioquímica de compuestos orgánicos en biofiltros (Márquez et al., 2020). Los modelos para estimar los procesos de transformación bioquímica extracelular e intracelular de compuestos orgánicos para reactores biofiltros (UAS-2SS y UAF-3SS) están basados en la ecuación de Monod (Monod, 1942), Ley de Velz, (Velz, 1948) y la teoría del tiempo de contacto desarrollado por Schulze, (1960); Howland, (1958). Las ecuaciones 1 y 2 se definen como el componente N ° 1 en el modelo acoplado para determinar los parámetros cinéticos involucrados en los procesos de transformación extracelular de sustratos poliméricos dentro de la biopelícula, como la adsorción y la hidrólisis.

Las ecuaciones 22 al 25 propuestas en Márquez *et al.*, (2020) son una combinación de las ecuaciones propuestas por Van't Hoff, (1884); Shulze, (1960); Germain, (1966) y

Albertson y Davies, (1984) para el biofiltro de flujo ascendente separado en dos y tres fases.

Para el biofiltro separado en dos fases se proponen las siguientes dos expresiones (Márquez *et al.*, 2020):

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^{T-20} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p (VOL)^{-n} \right] \quad (22)$$

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^{T-20} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p (VOL)^{-n} \right] \quad (23)$$

Las ecuaciones 24 a 25 son la adaptación de las ecuaciones 22 y 23 para el biofiltro separado en tres fases (UAF-3SS) (Márquez *et al.*, 2020):

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^T \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p \left(\frac{D_2}{D_3} \right)^q (VOL)^{-n} \right] \quad (24)$$

$$S_e = S_i \exp \left[-k_{eip}(A)^{T-20} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^p \left(\frac{D_2}{D_3} \right)^q (VOL)^{-n} \right] \quad (25)$$

Las ecuaciones 22 a 25 se utilizan para estimar la variable dependiente expresada como S_e : la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en el efluente del filtro biológico de flujo ascendente separado en dos y tres fases en mg/L. Las variables independientes en las ecuaciones son: S_i , DQO total en la entrada al filtro en mg/L. En la relación D_1/D_2 ; D_1 la profundidad del filtro en la primera etapa, D_2 la profundidad del filtro en la segunda etapa en m, en la relación D_2/D_3 ; D_3 la profundidad del filtro en la tercera etapa en m; VOL: carga orgánica volumétrica en $\text{kg} / \text{m}^3 \cdot \text{día}$; T: temperatura del líquido residual en la entrada en ° C. k_{eip} : coeficientes de los procesos extracelulares e intracelulares.

Se propone el componente N°2 del modelo acoplado para estimar los parámetros cinéticos de los procesos de transporte y transformación intracelular correspondiente al segundo tipo de sustrato, el cual consiste en los compuestos orgánicos solubles hidrolizados presentes en el medio acuoso extracelular, siendo transportados por el proceso de difusión molecular a nivel celular dentro de los microorganismos en la biopelícula (Williamson & McCarty, 1976). En este proceso, la masa del sustrato soluble fluye de un área de mayor a otra de menor concentración, debido a un movimiento aleatorio de moléculas (Guevara, 2016).

El proceso de difusión molecular de sustratos biodegradables solubles de la interfase medio acuoso-biopelícula en los reactores biofiltro (UAF-2SS) y UAF (3SS) se explica en función del gradiente de concentración de DQO asumiendo un sistema hidrodinámico unidimensional (1D) en la dirección ($dCOD/dx$). En la dirección x , la profundidad efectiva está representada por el espesor de la capa activa de la biopelícula donde se realiza la difusión molecular horizontal de los sustratos, D_{MH} . La dirección z se ha considerado como la profundidad efectiva del filtro. La profundidad vertical efectiva se puede definir a lo largo de la capa activa de la biopelícula, en la que los procesos de difusión molecular vertical, D_{MV} y transformación bioquímica de los sustratos están vinculados a procesos anaeróbicos extracelulares e intracelulares.

Se supone que la difusión molecular es isotrópica en el medio acuoso. La difusión molecular de la DQO se estima asumiendo que la masa de este compuesto se vierte en un

volumen elemental fluido ($dx dy dz$) con un régimen estático de flujo que se expresa como el balance de masa indicado en la ecuación 5:

$$\frac{\partial \rho_{COD}}{\partial t} dx dy dz = \rho_{COD} U_{COD} dy dz - \left[\rho_{COD} U_{COD} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{COD} U_{COD}) dx \right] dy dz + r_{COD} dx dy dz \quad (26)$$

Donde la variación temporal de la masa de DQO se representa como $\frac{\partial \rho_{COD}}{\partial t} dx dy dz$, ρ_{COD} la densidad de DQO. El flujo de entrada en el elemento en la dirección x es $\rho_{COD} U_{COD} dy dz$, siendo U_{COD} , la velocidad de difusión de DQO en el medio acuoso. El flujo de salida del elemento en la dirección x es $\left[\rho_{COD} U_{COD} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{COD} U_{COD}) dx \right] dy dz$. La velocidad de reacción química o bioquímica es $r_{COD} dx dy dz$, siendo r_{COD} es el índice de producción de DQO.

Donde r_{COD} es el índice de producción. En la dirección x este balance de masa se reduce a la ecuación 27:

$$\frac{\partial \rho_{COD}}{\partial t} = \frac{\partial (\rho_{COD} U_{COD})}{\partial x} + r_{COD} \quad (27)$$

Sin considerar la producción bioquímica y dividiendo por el peso molecular M_{COD} para alcanzar la concentración molar, $S_{COD} = \rho_{COD} / M_{COD}$ la ecuación 7 se expresa como:

$$\frac{\partial S_{COD}}{\partial t} = - \frac{\partial (S_{COD} U_{COD})}{\partial x} \quad (28)$$

Basado en la Ley de Fick para flujo unidimensional:

$$q = S_{COD} U_{COD} = -D_{MH} \frac{\partial S_{COD}}{\partial x} \quad (29a)$$

Donde q es el flujo de material, como masa que se transfiere por unidad de tiempo, por unidad de área en la dirección z , D_M es el coeficiente de difusión molecular, con el signo negativo indicando que el transporte ocurre desde un área de alta concentración a una de menor concentración U_{COD} , la velocidad de difusión molecular de la DQO en el acuoso $\ll U$ (velocidad advectiva).

Luego se obtiene la ecuación 29b:

$$\frac{\partial S_{COD}}{\partial t} = D_{MH} \frac{\partial^2 (S_{COD})}{\partial x^2} \quad (29b)$$

La solución analítica para el modelo de difusión molecular se expresa como ecuación 30:

$$(S_{COD})_e(x, t) = \frac{(S_{COD})_i}{\sqrt{4\pi D_{MH} t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{MH} t}\right) \quad (30)$$

Los procesos involucrados dependen de la velocidad de movimiento del fluido (difusivo), la actividad de transformación bioquímica de la DQO que llevan a cabo los microorganismos. El modelo se acopla englobando las ecuaciones 1 y 3 para la transformación bioquímica y los procesos de difusión molecular como se muestra en las ecuaciones 31 y 32 para biofiltros separados en dos y tres etapas, respectivamente.

$$(S_{COD_e}/S_{COD_i})(x, t) = \exp\left[-k_{ep}(A)^{T-20}\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^p (VOL)^{-n}\right] + \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{MH} t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{MH} t}\right) \quad (31)$$

$$(S_{COD_e}/S_{COD_i})(x, t) = \exp\left[-k_{ep}(A)^{T-20}\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^p\left(\frac{D_2}{D_3}\right)^q(VOL)^{-n}\right] + \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{MH}t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{MH}t}\right) \quad (32)$$

Donde k_{ep} es el coeficiente cinético de los procesos extracelulares, T temperatura en °C, (D_1/D_2) relación de profundidades en UAF-2SS, (D_2/D_3) relación de profundidades en UAF-3SS, VOL carga orgánica volumétrica en $\text{kg/m}^3\text{-d}$, x profundidad efectiva en la dirección x dentro de la biopelícula en cm, D_{MH} difusión molecular horizontal en $\text{cm}^2 / \text{día}$, t es el tiempo de retención hidráulica (HRT) en días.

2.3. Estado del arte

El estado del arte se lo considera una etapa inicial de la investigación para la exploración del campo teórico, la indagación y la síntesis de los antecedentes del problema y la redacción del marco teórico.

Hoy en día, el estado del arte es una modalidad de la investigación documental, que puede abordarse considerando que su realización implica tres grandes pasos: contextualización, clasificación y categorización.

De esta manera se observa que la realización del estado del arte permite la circulación de la información, genera una demanda de conocimiento y establece comparaciones con otros conocimientos paralelos a éste, ofreciendo diferentes posibilidades de comprensión del problema; pues brinda más de una alternativa de estudio, (Flores G, 2011).

2.3.1. Modelos de erosión hídrica

Se revisa el contexto de la erosión hídrica por lo cual se ha introducido en esta sección, el ciclo hidrológico como fenómeno natural que da lugar a este proceso, especialmente en campos cultivados y laderas desforestadas.

El ciclo hidrológico, la Figura 3, describe el movimiento y conservación del agua en la tierra. Comprende toda el agua presente sobre la superficie del planeta o debajo de ella, es decir, el agua del mar, ríos y lagos; el agua subterránea y superficial; el agua presente en las nubes y la atrapada en rocas así como la que está debajo de la superficie terrestre, (Mackenzie Davis y Masten Susan, 2005).

Este fenómeno, comienza con la *precipitación*, tanto en forma de lluvia como de nieve o hielo, que forma parte del proceso de transporte del agua desde la atmósfera a la superficie terrestre. La precipitación puede ser *interceptada* por la vegetación o bien depositarse directamente sobre el terreno. Esta última (luego de la *fusión*, en el caso de nieve o hielo) se distribuye por la superficie del terreno en forma de *escorrentía* (flujo superficial), se *infiltra* hacia el suelo o vuelve a la atmósfera por *evaporación* o *sublimación*, en el caso de nieve o hielo, (Menéndez, 2010)

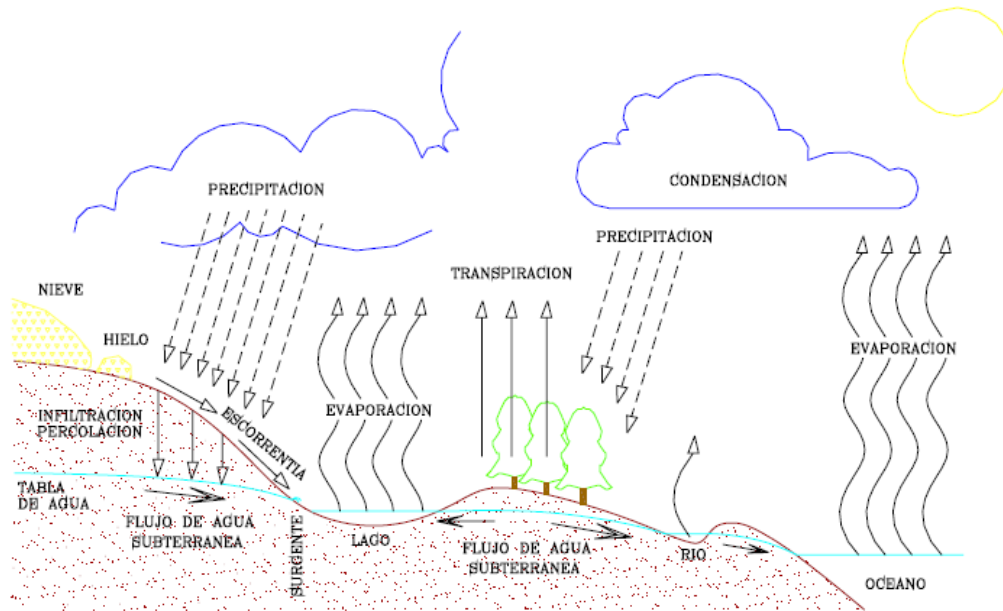


Figura 3. El Ciclo Hidrológico. Fuente: Menéndez, (2010)

Retornando al tema de los **modelos de erosión hídrica**, se explica que estos modelos se han utilizado para desarrollar políticas de conservación de suelos, aunque hasta los momentos han sido modelos paramétricos como la Ecuación Universal de la Pérdida de Suelo (USLE), el SLEMSA y últimamente la RUSLE. Pero teniendo en cuenta, que el conocimiento de los procesos erosivos ha mejorado significativamente en los últimos años, hoy en día se pueden desarrollar modelos con base física, con soporte digital.

Estos modelos se clasifican según los datos obtenidos, como modelos cuantitativos, de evaluación indirecta básicamente físicos. Por lo tanto la revisión de los modelos existentes, intenta clasificar los modelos según sean empíricos o físicos, pero sin olvidar que el límite entre un tipo de modelo y otro no es nítido y la evolución en el desarrollo del modelo es importante.

La predicción de la erosión puede ser para un año, un día o para periodos cortos de una tormenta; en otros casos se refiere a una ladera, una parcela o una cuenca. Estas perspectivas en el tiempo y en el espacio influirán en los procesos que deben incluirse en el modelo, en la forma que deben describirse y en el tipo de datos necesarios para validar el modelo y su funcionamiento.

Por lo tanto para seleccionar un modelo de predicción, que pueda ser utilizado en conservación de suelos o en el desarrollo de estrategias políticas, se requiere un análisis de los modelos para determinar su capacidad para trabajar según la escala espacial (a nivel local, regional o nacional) y la exactitud de los datos requeridos.

Durante la década de los años sesenta aparecieron varios modelos sencillos de tipo caja negra, empíricos, que relacionan la pérdida del suelo con la lluvia o con la escorrentía en grandes cuencas, pero con la gran limitación que supone no saber cuál es la causa de la erosión.

Otro modelo empírico desarrollado por los años 60, considera una caja gris que relacionaba la producción media anual de sedimentos (QS , g/m^2), la altitud media (H , m) y la pendiente media de la cuenca (S , en grados) y la lluvia mediante una ecuación de regresión. Este modelo, considera variables como la precipitación media mensual y otros factores como la relación p^2/p , que es un índice de concentración de la precipitación en un

solo mes. El problema estriba en que la ecuación no se puede extrapolar más allá del campo de valores que la definieron.

Para mejorar el conocimiento sobre los procesos hidrológicos en cuencas pequeñas, se puede realizar en estudios de campo con los que se tendría información detallada de la producción de sedimentos, que sin embargo son costosos y requieren mucho tiempo para obtener resultados. Adicionalmente, se presentan limitaciones porque con ellos no se pueden determinar las interrelaciones entre los procesos ni generalizar los resultados.

Por esta razón, la tendencia es la utilización de la modelación computacional, que se ha convertido en una gran herramienta para simular la producción de sedimentos en cuencas y se ha desarrollado rápidamente, gracias al crecimiento de la capacidad de los computadores y de los lenguajes de programación.

La razón de estimar la erosión y la producción de sedimentos, se debe a que los procesos geomorfológicos son de mayor riesgo debido a su extensión superficial; se estima que una sexta parte de los suelos del planeta se encuentran afectados por la erosión hídrica (Alatorre y Beguería, 2009).

2.3.2. Modelos de Acumulación de Sedimentos.

La erosión hídrica es también un fenómeno de acumulación de materiales, sobre la superficie terrestre que comprende tres procesos: la erosión, el transporte y la acumulación

de sedimentos. La **erosión** se refiere al desprendimiento de los sedimentos por la acción de la escorrentía superficial del agua; el **transporte** comprende el tránsito de los sedimentos a través del flujo y la acumulación corresponde a la decantación de los sedimentos sobre la ladera y los cuerpos de agua (Nearing *et al.*, 1989; Ramaswami *et al.*, 2005).

La carga de material sólido que llega hasta la salida de una cuenca hidrográfica, durante un periodo determinado, por medio de los procesos sedimentológicos se denomina tasa de producción o rendimiento de sedimentos.

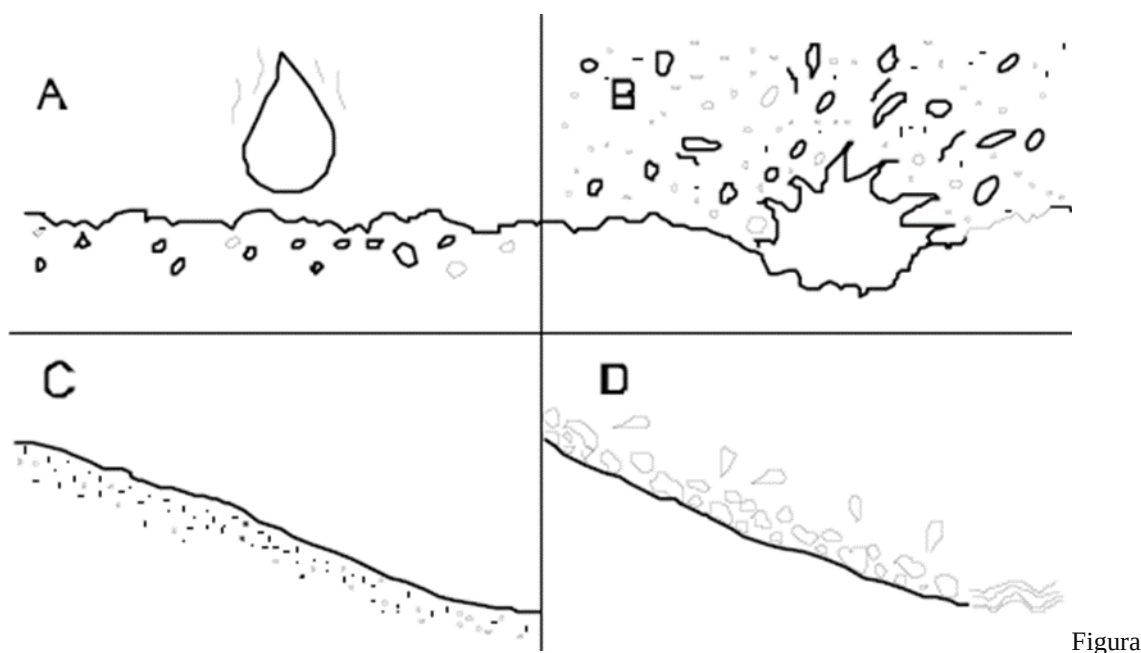
Se observa, un acercamiento representativo de la realidad física considera que los procesos de erosión, transporte y depósito de sedimentos son función del material disponible y la capacidad de arrastre del flujo. Según esta aproximación los procesos erosivos dependen de dos grupos de variables: las que dominan la energía del flujo y las que reflejan las propiedades de los sedimentos. En el primer grupo se pueden mencionar variables como la precipitación, la pendiente y la rugosidad; en el segundo grupo se encuentran factores como la textura del suelo y la cohesión de los agregados.

Para calcular la producción de sedimentos en la ladera existen diversas aproximaciones, unas totalmente empíricas y otras con base física. La Ecuación Universal de Pérdidas de Suelos (USLE), (Wischmeier y Smith, 1978) y sus derivados han sido las aproximaciones empíricas más empleadas; sin embargo estos modelos presentan muchos inconvenientes tales como la limitación en el intervalo de aplicación, la carencia de

significado físico y la necesidad de usar un factor de entrega (SDR) dependiente del área de agregación.

Williams (1975) determinó que la estimación del transporte de sedimentos para una tormenta individual, puede ser simplificada por el uso de la USLE, reemplazando el factor R, para lo cual llevo a cabo la revisión de la USLE con el uso de 778 eventos de lluvia de 18 cuencas pequeñas, con áreas que variaban entre 15 a 1500 ha, pendiente de 0,9 a 5,9 % y longitud de pendiente de 78,64 a 173,74 m, (Haan *et al*, 1994) y es denominada la ecuación universal de perdida de suelo modificada (MUSLE).

En cuanto a los procesos que intervienen en el transporte de sedimentos, Zambrano, (2015) señala que la erosión hídrica se inicia con la **precipitación**. Las gotas de lluvia generan un impacto sobre el suelo, causando que sus agregados sean desintegrados en partículas minúsculas, que cubren los poros formando una selladura superficial y provocando el escurrimiento superficial del agua de lluvia (Figura 4).



Figura

4. Proceso general de erosión hídrica. Fuente, Derpsch, (2000).

La erosión hídrica se inicia con el impacto de las gotas de lluvia sobre el terreno, que ha sido preparado para la siembra. Los suelos boscosos o con vegetación perenne, interceptan la lluvia y el impacto se reduce significativamente.

El **salpique**, que ocurre cuando las partículas del suelo se separan y son transportadas, como resultado del impacto de la caída de la gota de lluvia. La erosión laminar se inicia mediante remoción de capas del suelo y es causada por una combinación del efecto de las gotas de lluvia y la escorrentía superficial.

El **desprendimiento** es la separación de partículas de suelo, que puede ser originada por la energía cinética del impacto de las gotas de la lluvia o por el

desplazamiento provocado por la corriente de agua sobre las partículas del suelo. Una vez que una partícula de suelo ha sido desprendida, se encuentra disponible para su transporte.

Las partículas de suelo pueden ser **transportadas** en unos pocos milímetros, como en el caso de las removidas por la salpicadura de las gotas de lluvia, o transportadas cientos de kilómetros por la corriente del agua. No todos los sedimentos llegan hasta los océanos; algunos son depositados en las bases de las laderas, en las represas, acequias y otros lugares.

Posteriormente, a medida que el agua se concentra, se forma la erosión en surcos y finalmente cuando la concentración del flujo se profundiza, hay una ampliación en los surcos, dando origen a la erosión en cárcavas. La dinámica de cárcavas se limita a flujos superficiales.

Los procesos hidrológicos presentes en una ladera están divididos según la ocurrencia o no de periodos recesivos de un evento de lluvia. Estos son: la precipitación, la interceptación, la transpiración, la evaporación (estos dos últimos, a veces considerados de manera conjunta como evapotranspiración), almacenamiento, percolación (infiltración) y flujos superficial y sub-superficial. (Beven, 2001).

Para realizar la modelación hidrológica se requiere conocer la cantidad de precipitación, que debe estar asociada a una tormenta de frecuencia y duración determinada

y además la distribución temporal de la precipitación durante el transcurso del evento o hietograma.

Otra manera de obtener los hietogramas es a partir del análisis de eventos de tormenta observados. Por ejemplo, Huff (1967) desarrolló relaciones de distribución temporal para tormentas fuertes en el estado de Illinois, E.E.U.U. Adicionalmente en EE.UU, el Soil Conservation Service (SCS), desarrolló hietogramas sintéticos de tormentas con duraciones de 6 y 24 horas.

La distribución temporal de la precipitación depende de los procesos que se desean modelar. En cuencas pequeñas, cuando se requiere modelar procesos erosivos locales, se demanda una alta resolución de la escala temporal, por lo que se realiza la evaluación de los eventos detonantes de los procesos erosivos. En este tipo de modelación, el intervalo de tiempo de análisis es más corto que en cuencas fluviales, utilizando como norma general intervalos de 5 a 10 minutos o incluso menores según el tamaño de la cuenca, (Gómez, 2006).

Alternativamente, se utilizan resoluciones temporales mayores cuando se desea evaluar tendencias globales en el tiempo, debido a los cambios en la precipitación, usos del suelo o gestión del paisaje.

Por otra parte, es importante precisar la distribución espacial de la precipitación

para lo cual se debe definir la ubicación de las estaciones pluviométricas a utilizar en la modelación hidrológica. En el caso de cuencas pequeñas como las urbanas, cuando se dispone de una sola estación se puede asumir distribución espacial uniforme sin mayores problemas, (Zambrano, 2015).

Durante un evento de lluvia, parte de la precipitación puede ser interceptada por la vegetación o caer directamente al suelo. La lluvia interceptada retorna a la atmósfera mediante la evaporación y del resto, una parte escurre superficialmente y la otra se infiltra. Es importante tener en cuenta que la precipitación varía espacialmente y temporalmente, por lo que la respuesta de la cuenca puede ser muy diversa según el punto y el tiempo analizado. La respuesta hidrológica se manifiesta considerablemente en el canal y áreas cercanas (denominadas áreas ripiarias), por lo que esta área (que representa solo 1 a 3% del área total), contribuye significativamente en el proceso de escorrentía.

Las variables involucradas en la modelación, son la infiltración, que se inicia una vez que el agua toca la superficie del suelo, excepto en las áreas impermeables en donde la escorrentía se inicia casi inmediatamente. La tasa y cantidad de infiltración está limitada por la cantidad precipitada y la capacidad de infiltración del suelo. Si la capacidad de infiltración es excedida, se genera escorrentía superficial por exceso de precipitación. Como los suelos normalmente son localmente heterogéneos en cuanto a sus características, la capacidad de infiltración y el flujo superficial pueden variar considerablemente de un sitio a otro.

En muchos sitios, particularmente en superficies cubiertas con vegetación, la precipitación rara vez excede la capacidad de infiltración antes que el suelo se sature. Pero si la superara, la escorrentía se iniciará en aquellas zonas en las que, la permeabilidad es más baja, o donde los contenidos iniciales de agua son mayores. Por esta razón los suelos desnudos son más vulnerables a este tipo de escorrentía.

La escorrentía superficial también se puede presentar por exceso de saturación, y ocurre primero donde el déficit de humedad es menor. Es decir, en las zonas más bajas de las cuencas, donde convergen flujos y donde las capas de suelo son muy delgadas (ya que la capacidad de almacenamiento es limitada) o en zonas de baja permeabilidad y/o baja pendiente porque tienden a permanecer húmedas durante los periodos recesivos.

El área de suelo saturado se expande con la humedad durante los eventos de lluvia y se reduce durante los periodos recesivos (esta área se denomina área contribuyente dinámica). En dicha área, la escorrentía superficial se debe a la precipitación y también a los procesos de reflujo del agua sub-superficial, de modo que la escorrentía superficial se puede seguir presentando aunque cese la lluvia.

Cuando el flujo superficial es generado por cualquiera de los mecanismos mencionados, el flujo tiende a fluir siguiendo pequeños surcos y regueros antes de fluir en forma laminar por toda la superficie. Este mismo concepto se puede aplicar a aquellas áreas

donde la respuesta hidrológica es controlada por el flujo sub-superficial (cuencas con altas capacidades de infiltración y suelos razonablemente profundos).

Por otra parte, en los períodos recesivos son importantes los procesos de almacenamiento y evapotranspiración. El agua almacenada en el suelo y las rocas irá decreciendo gradualmente, mientras que el nivel freático (si está presente) se hará más profundo. El almacenamiento se irá concentrando en las “zonas ripearías” debido básicamente al flujo aguas abajo, a flujos de retorno desde capas en donde el suelo tiende a ser más profundo, concretamente en el fondo del valle, (Beven, 2001).

La evapotranspiración, por su parte influirá en mayor o menor medida en el almacenamiento, dependiendo del régimen climático, del tipo de vegetación y de la profundidad de las raíces. La evapotranspiración y los procesos de drenaje determinan las condiciones de humedad precedente a un evento de lluvia, las que a su vez son importantes porque determinan la respuesta de la cuenca a la precipitación.

Adicionalmente, el modelo debe incluir la respuesta de la ladera a los procesos antes explicados. La respuesta hidrológica de la ladera puede ser representada por diferentes modelos de acuerdo a las teorías adoptadas para tal fin.

a) **Modelo Hortoniano:** expone que la escorrentía superficial es generada por un exceso de infiltración sobre toda la ladera (Horton, 1938). Este es uno de los modelos más ampliamente utilizados.

b) Un **modelo de área parcial**, es una generalización del modelo Hortoniano, que indica que para un evento es más usual que sólo parte de la cuenca presente flujo superficial por exceso de infiltración. En este caso, las capacidades de infiltración tienden a decrecer al incrementarse la humedad del suelo generándose zonas más húmedas en las partes más bajas de la ladera, lo que hace que la escorrentía superficial se genere cerca de los canales y se extienda luego hacia arriba.

c) **Modelo de flujo sub-superficial**: indica que pueden existir flujos superficiales restringidos al canal debido a flujos sub-superficiales dominantes (Hursh y Brate, 1941).

d) **Modelo de Dunne**: expone otro tipo de respuesta de área parcial, para aquellos suelos con capacidades de infiltración muy altas. En este tipo de suelos, el modelo Hortoniano no aplica y la escorrentía superficial se genera por excesos de saturación. El flujo superficial producido por este mecanismo es muy pequeño, tardío y poco sensible a las fluctuaciones en las intensidades de precipitación, (Dunne y Black, 1970).

Estas cuatro conceptualizaciones son subconjuntos del modelo general presentado por Beven (2001). En resumen, los excesos de infiltración, excesos de saturación o respuestas netamente sub-superficiales, pueden ocurrir en la misma cuenca en diferentes tiempos o diferentes lugares, debido a las diferentes condiciones antecedentes, las características del suelo o la intensidad de la precipitación. Adicionalmente, dentro del suelo se puede presentar también exceso de infiltración, cuando existen cambios bruscos de permeabilidad asociados por ejemplo con estratos de suelos, lo que puede generar cuñas de saturación.

Un modelo completo de una ladera deberá incluir todos los procesos antes mencionados, pero las condiciones particulares de un área, así como las limitaciones de información permiten realizar ciertas simplificaciones. Es así como en cuencas pequeñas con grandes áreas impermeables y/o poca cantidad de vegetación, los procesos de interceptación y evapotranspiración pueden ser omitidos, ya que representan un porcentaje muy bajo de las pérdidas totales, mientras que la Infiltración y percolación representan casi la totalidad de las pérdidas.

En climas áridos o con humedad baja, poca vegetación e intervención humana, los flujos hortonianos dominan los hidrogramas mientras que los flujos sub-superficiales son menos importantes ya que normalmente la capacidad de infiltración de los suelos es rápidamente excedida por precipitaciones intensas y cortas. Por otra parte, en climas húmedos con vegetación densa, el flujo de escorrentía se producirá por diferentes mecanismos, dependiendo de las características topográficas y de los suelos.

Si la topografía se caracteriza por laderas con pendientes suaves, valles amplios y suelos con permeabilidades variables (altas a bajas), el flujo de escorrentía se producirá principalmente por la precipitación directa y el flujo de retorno. En este caso, los flujos sub-superficiales son poco o nada importantes. Por el contrario, si la topografía es abrupta y escarpada, los suelos son muy permeables y valles estrechos, el flujo de escorrentía se generará principalmente por los flujos sub-superficiales, pero los picos estarán dominados por la precipitación y el flujo de retorno, (Beven, 2001).

Según Beven (2001), se tiene en la clasificación de los mecanismos de respuesta a un evento de precipitación en una ladera. a) flujo Hortoniano o por exceso de infiltración, b) modelo de área parcial de Betson, c) modelo de flujo superficial por exceso de saturación de Dunne, d) modelo de flujo sub-superficial dominante de Hursh y Brater, y e) modelo de flujo por saturación debido a cuñas de Weyman.

Una vez definidos los procesos, se deben determinar las formulaciones matemáticas que se pueden emplear para modelarlos. A continuación se realiza una descripción de los fundamentos físico-matemáticos para cada uno de los procesos que se han de modelar.

2.3.3. Modelos de base física

Estos modelos incorporan las leyes de conservación de la materia y energía. Muchos de ellos utilizan la ecuación diferencial de continuidad que representa el estado de conservación de la materia y el transporte de materiales en el tiempo y espacio.

Se presentan dos grupos; en el primer grupo, modelos a partir de las ecuaciones de movimiento de flujo permanente o Ley de Darcy y en el segundo grupo, los modelos no permanentes, basados en la Ecuación de Richards; a partir de ellos se han desarrollado una cantidad de modelos de base física. Un resumen de los diferentes modelos se encuentra en, Ravi y Williams (1998).

Dentro del primer grupo se encuentran modelos como el de Bouwer (1969), Mein y Larson (1973), Swartzendruber (1974); James y Larson (1976), Smith y Parlange, (1978), Philip (1992, 1993), entre otros citados en Ravi y Williams, (1998). Dentro del segundo grupo, se registran 33 trabajos realizados por otros autores para encontrar soluciones a las ecuaciones de Richards.

Los modelos de base física se fundamentan en la modelación matemática de los procesos físicos, que intervienen en el fenómeno erosivo para determinar la producción de sedimentos (Morgan y Quinton, 2001). Muchos de estos modelos aún contienen ecuaciones empíricas y por lo tanto resulta más apropiado denominarlos modelos basados en procesos, que modelos de base física (Morgan y Quinton, 2001), aunque normalmente no se hace la distinción entre uno u otro tipo.

El modelo, desarrollado por Meyer y Wischmeier, (1969), tienen un esquema relativamente simple que es usado para comprobar la factibilidad de una aproximación matemática que simule la erosión. El modelo utiliza 4 ecuaciones para describir los procesos de:

- Desprendimiento de las partículas del suelo por la lluvia
- Desprendimiento de las partículas del suelo por la escorrentía
- Capacidad de transporte de la lluvia
- Capacidad de transporte por la escorrentía

Estas ecuaciones pueden aplicarse, por ejemplo a la erosión del suelo sobre un pequeño segmento de ladera, con una entrada de sedimento que proviene del segmento superior anterior y una salida de material en el segmento situado ladera abajo. En este caso, la diferencia entre la entrada y salida representa la erosión de material del segmento.

De esta manera, el modelo evalúa el patrón de erosión a lo largo de toda la ladera. Sin embargo el modelo de Meyer y Wischmeier (1969), tiene algunas limitaciones a causa de su sencillez, pues considera:

- La condición únicamente de régimen permanente de intensidad de lluvia, velocidad de infiltración y velocidad de escorrentía.
- Que el suelo esté descubierto. En este caso, el modelo no considera las prácticas agronómicas de laboreo.
- Ignora el almacenamiento de agua superficial en los depósitos del terreno
- Las cotas de los puntos más altos y más bajos permanecen constantes en el tiempo por lo que no produce salidas de material por la base de la ladera.

2.3.4. Modelos empíricos

Por la década de los años 70, aparecen estos modelos llamados de caja negra que relacionan la pérdida de suelo con la lluvia o escorrentía en cuencas grandes; estos modelos tienen la limitación de no saber cuál es la causa de la erosión, (Regoyos (de), 2003).

Entre los modelos empíricos, se menciona el USLE (Universal Soil Loss Equation),

desarrollado por Wischmeier y Smith (1978). Está basado en una lógica inductiva y generalmente son aplicables sólo en aquellas condiciones para los cuales los parámetros han sido calibrados. El ejemplo clásico de los modelos paramétricos lo constituye la *Ecuación Universal de Pérdida de Suelo* que actualmente es utilizada prácticamente en todo el mundo. Su expresión general considera que la tasa media anual de pérdida de suelo depende del factor de erosividad de la lluvia, de la inclinación de la pendiente, de la longitud de la pendiente, de la cobertura y manejo y de las prácticas de conservación.

La adaptación del modelo USLE a nuevas condiciones ambientales requiere una mayor inversión de recursos y tiempo para desarrollar la base de datos requerida para manejar el modelo, aunque han sido desarrolladas algunas extensiones para la producción de sedimentos. (Lal, 1994; 2001).

Las variaciones del modelo USLE lo constituyen el modelo RUSLE revisado y el modelo MUSLE (USLE modificado). En este último, el factor de erosividad de la precipitación se reemplaza por un factor de escorrentía, que incluye el volumen total de escorrentía de la tormenta y el caudal pico correspondiente, (Williams, 1975).

Los modelos empíricos están basados en formas concentradas especialmente del agua y en las ecuaciones de continuidad para los sedimentos. El enfoque de los modelos conceptuales, ha sido estimar la producción de sedimentos, principalmente usando el concepto de hidrogramas unitarios, (Guevara y Márquez, (2011). Estos modelos se basan en mediciones de campo y pruebas de laboratorio ajustados a un modelo sencillo.

El modelo ANSWERS (Areal Nonpoint Source Watershed Environmental) es un modelo de parámetros distribuidos y fue desarrollado para planificar y evaluar estrategias para controlar las fuentes de contaminación no puntual de cuencas agrícolas (Beasley *et al*, 1982). Representa a la cuenca mediante una malla cuadrada. El volumen y el caudal pico de la escorrentía son estimados mediante el modelo de infiltración de Holtan *et al.*, (1985). El componente de erosión y transporte de sedimentos utiliza los conceptos propuestos por Meyer y Wischmeier (1969) y una modificación de la relación de transporte de Yalin (1963). La información de salida incluye el flujo y la tasa de sedimentos y deposición a lo largo del cauce, Guevara y Márquez, (2011)

2.3.5. Modelos matemáticos

Son representaciones idealizadas, que se expresan en términos de símbolos y expresiones matemáticas. Por tanto, los procesos y las relaciones físicas se representan por un conjunto de formulaciones matemáticas que se usan por la necesidad de deducir los procesos físicos, químicos y biológicos que se traducen en términos matemáticos, (Márquez, 2011; Guevara, 2016).

Los modelos matemáticos están basados en la lógica matemática, cuyos elementos son variables y funciones; y las relaciones entre ellas que están expresadas por medio de ecuaciones, inecuaciones y operadores lógicos, entre otros, (Regalado A; Peralta E. y González C., 2008).

Generalmente los modelos matemáticos derivan ecuaciones diferenciales ya sean ordinarias o parciales, las que se pueden resolver por métodos analíticos o numéricos. Los

métodos numéricos pueden transformar la ecuación diferencial ordinaria o parcial que se encuentra en tiempo continuo en una ecuación de diferencias finitas o tiempo discreto, (Basile, 2002; Regalado *et al*, 2008).

Los modelos matemáticos utilizados en flujos de corriente de ríos son dinámicos, donde algunos de los elementos que intervienen en la modelización operan en función del tiempo, describiendo trayectorias temporales específicas de algunos de sus elementos.

Estos modelos como instrumentos de la investigación son usados para describir un fenómeno natural en términos matemáticos, permitiendo conclusiones valiosas. En este caso, los elementos que lo componen son tomados del cálculo, el álgebra, la geometría y otros campos. La importancia de los modelos matemáticos, está en que:

- a) Revela relaciones que son evidentes a primera vista.
- b) Una vez formulado el modelo, es posible extraer propiedades y características de las relaciones que de otra manera estarían ocultas.
- c) En ciertas situaciones en las que no es posible experimentar con la realidad, ofrecen un marco teórico para evaluar la toma de decisiones y sus consecuencias.

2.3.6. Limitaciones, alcances y áreas de oportunidades de los modelos.

Numerosos estudios han realizado intentos de estimar los procesos de transporte de contaminantes en ríos acoplando los principales componentes del transporte basados en procesos de difusión y advección (Guevara, 2016).

Entre estos estudios (Tabla 1), Carey (1994) determina expresiones cinéticas para describir las tasas de biodegradación, las cuales podrían ser utilizadas en modelos de transporte y transformación de sustratos o contaminantes (S) por las comunidades de microorganismos que flotan libremente en el agua; adherido a partículas suspendidas, adherido a sustratos sólidos y sedimentarios en los ríos según la ecuación de primer orden con respecto a la distancia río abajo (dS / dx) o al tiempo (dS / dt).

Taba 1 Comparación de condiciones experimentales y de modelos de advección-difusión de contaminantes. Fuente: Elaboración propia.

Nº	Autores	Dominio y Distribución Espacial	Tipo de modelo	Procesos	Demostración	Parámetros
1	Carey et al., (1994)	Ríos (1D)	Transporte y transformación basados en primer orden con respecto a la distancia aguas abajo (dS / dx) o al tiempo (dS / dt)	Bioquímica	2,4- and 3,4-dichlorophenol	Tasa de desaparición (km^{-1}) Tasa de desaparición (hr^{-1})
2	Velleux et al. (2008)	Cuencas (2D)	Basado en Procesos físicos	Erosión Transporte de sedimentos Transporte químico	Transporte de sedimentos Transporte de metales (Cu, Cd, Zn)	Variables hidrológicas Kh (m / s) Manning (n) Variables de transporte de sedimentos (suelos y sedimentos) Diámetro medio (mm) Velocidad de asentamiento (mm / s) K (toneladas / ac) C Variables de transporte de productos químicos Log Kd
3	Massoudieh et al., (2010)	Ríos (1D)	Transporte de especies disueltas y asociadas a sedimentos Transferencia de masa con sedimentos del lecho debido a la erosión y re suspensión, utilizando advección-dispersión enlazada ecuaciones de reacción	Sustancia química del sedimento bentónico Modelos biogeoquímicos que involucran cinética, equilibrio o redes de reacción mixtas, incluida la disolución, precipitación y complejación de la superficie	Transporte traza de un metal sorbente, no reactivo	Modelo de transporte cohesivo de sedimentos en el alcance. Flujos laterales de concentración de TSS (mg / L) Parámetro de erosión (m^2 / s^2) Parámetro de deposición (m^2 / s^2) Coeficiente de tasa de deposición Tasa de flujo de entrada lateral uniforme Coeficiente de tasa de erosión Máxima porosidad Porosidad mínima Otros parámetros KD (OM) (L / kg) KD (NH_4^+) (L / kg) kOM (Año -1) kNH ₄ + ($\text{mM} - 1 \text{ año} - 1$)

						KO ₂ (mM) KNO ₂ (mM) Dispersión bio / mecánica coeficiente (cm ² / año), DO ₂ (cm ² / año) DNH ₄ (cm ² / año) DNO ₃ (cm ² / año) DOM (cm ² / año) Coeficiente de intercambio atmosférico de O ₂ .
4	Boithias et al., (2014)	Ríos (1D)	Transporte de especies disueltas y asociadas a sedimentos	Transporte de disolución absorbente	7 moléculas de plaguicidas (alaclor, atrazina, producto de transformación de la atrazina Detilatrastina o DEA, isoproturón, tebuconazol y trifluralina)	Kd: coeficiente de partición Koc: coeficiente de partición normalizado de carbono orgánico
5	Lindim et al., (2016)	Ríos (1D)	STREAM-EU (Modelo de evaluación de la exposición resuelta espacial y temporalmente para cuencas Europeas)	Difusión molecular Advección	Ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y ácido perfluorooctanoico (PFOA)	Ka: velocidad de reacción del compuesto (s ⁻¹). Qdisp: coeficiente de dispersión (m ² s ⁻¹) Kaw es el coeficiente de partición adimensional entre aire y agua, KPOC _i es el coeficiente de partición adimensional entre POC y agua en un compartimento de tipo i KDOC _i es el coeficiente de partición adimensional entre DOC y agua en un compartimento de tipo i. Los coeficientes de partición POC y DOC son específicos del compartimento y, en consecuencia, también lo son las capacidades de fugacidad.

Se obtienen los parámetros determinados bajo dos condiciones correspondientes a la tasa de desaparición a lo largo del río (km⁻¹) y la tasa de desaparición a lo largo del tiempo (h⁻¹), respectivamente. Estos parámetros se obtienen con base en la medición de la variación de la concentración de 2,4- y 3,4-diclorofenol en nueve estaciones de monitoreo a lo largo del río y en un período de abril a diciembre.

En este estudio no se realiza ningún ajuste por ecuaciones matemáticas vinculadas a la biodegradación de sustratos por microorganismos en río. Las tasas de desaparición se

obtienen para apoyar estudios prospectivos utilizando expresiones matemáticas para predecir las principales vías de transformación de contaminantes en los ríos.

Con respecto al dominio de la cuenca, Velleux *et al.*, (2008) desarrollaron un modelo acoplado basado en procesos físicos que incluyen ecuaciones para estimar la escorrentía, la erosión, el transporte de sedimentos y el transporte químico. Los parámetros de los modelos estimados a partir de ecuaciones para procesos hidrológicos son la conductividad hidráulica efectiva (K_h) y la rugosidad “ n ” (Manning).

Los parámetros para el modelado del transporte de sedimentos (suelos y sedimentos) incluyen: diámetro medio, velocidad de sedimentación, el factor de erosionabilidad del suelo USLE (K) y el factor de cobertura del suelo USLE (C).

El parámetro para el transporte químico es el coeficiente de distribución química (partición) (K_d). Específicamente, este modelo acoplado involucra un mecanismo único para el transporte químico en ríos enfocado en la partición química, el cual se estima mediante un proceso físico de sorción de contaminantes desde la fase acuosa a las partículas del sedimento, siendo la aplicación probada en el transporte de los metales (Cu, Cd, Zn).

En ese mismo sentido, Massoudieh *et al.*, (2010), Boithias *et al.*, (2014), Lindim *et al.*, (2016) calibraron modelos acoplados para el transporte de especies disueltas y asociadas

a sedimentos en ríos. En particular, el transporte químico y los procesos de destino en el modelo se centran en la partición química, que puede deberse a la expulsión hidrófoba, la atracción electrostática y la complejación.

La aplicación de estos modelos ha sido probada en el primero, sobre el ciclo de trazas de metales y nitrógeno no reactivos, en el segundo sobre siete moléculas de plaguicidas (alaclor, atrazina, producto de transformación de la atrazina detilatrastina o DEA, isoproturón, tebuconazol y trifluralina), en el tercero en ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y ácido perfluorooctanoico (PFOA).

Estos modelos excluyen procesos de transporte de tipo físico (volatilización), transformación química (hidrólisis, desintegración radiactiva, reacciones químicas de reducción y oxidación), transformación de biodegradación (oxidación, reducción, hidrolíticas).

En la Tabla 2 se muestra una comparación de los alcances, limitaciones y áreas de oportunidades de los modelos de transporte de sustancias químicas en ríos y cuencas.

Tabla 2. Comparación de alcances, limitaciones y áreas de oportunidades de los modelos de transporte de sustancias químicas. Fuente: Elaboración propia.

Autor	Alcances	Limitaciones	Áreas de oportunidades
Carey <i>et al.</i> , (1994)	Estimación de tasas de desaparición de sustancias químicas disueltas en agua a lo largo del río y con respecto al tiempo	-Inexistencia de ecuaciones matemáticas que expliquen el proceso de desaparición por vía biológica, o fisicoquímica -El transporte de las sustancias químicas no es explicado mediante procesos: -Transformación bioquímica -Sorción-desorción -Volatilización -Reacciones de óxido-reducción	-Validación de modelos de transporte de sustancias químicas a través de mediciones de datos medidos en campo
Velleux <i>et al.</i> (2008)	-Transporte físico de material soluble y particulado (sedimentos) mediante procesos de erosión-transporte-deposición -Procesos de sorción-desorción en la interfaz agua-suelo	-El transporte de las sustancias químicas no es justificado mediante procesos: -Transformación bioquímica -Volatilización -Reacciones de óxido-reducción	-Inclusión de procesos de transformación bioquímica -Atenuación natural -Procesos químicos
Massoudieh <i>et al.</i> , (2010)	-Transporte físico de material soluble y particulado (sedimentos) mediante procesos de erosión-transporte-deposición	-El transporte de las sustancias químicas no es explicado mediante procesos: -Transformación bioquímica -Sorción-desorción -Volatilización -Reacciones de óxido-reducción	-Inclusión de procesos de transformación fisicoquímica y bioquímica -Atenuación natural -Procesos químicos
Boithias <i>et al.</i> , (2014)	Transporte mediante procesos de sorción-desorción	-El transporte de las sustancias químicas no es explicado mediante procesos: -Físicos (erosión-transporte-deposición) -Transformación bioquímica -Volatilización -Reacciones de óxido-reducción	-Inclusión de procesos de transformación fisicoquímica y bioquímica -Atenuación natural -Procesos químicos
Lindim <i>et al.</i> , (2016)	-Transporte físico de material soluble y particulado (sedimentos) mediante procesos de erosión-transporte-deposición -Sorción- desorción	-El transporte de las sustancias químicas no es explicado mediante procesos: -Transformación bioquímica -Volatilización -Reacciones de óxido-reducción	-Inclusión de procesos de transformación fisicoquímica y bioquímica -Atenuación natural -Procesos químicos

Se ha encontrado que los estudios revisados en las décadas de los años 1990 hasta 2020 excluyen en forma total a los procesos bioquímicos que puedan llevarse a cabo por microorganismos indígenas o autóctonos en los cuerpos de aguas naturales, así como a las reacciones químicas que contribuyen a explicar la atenuación de los contaminantes en los cuerpos de aguas, mientras que predominan los componentes asociados a procesos físicos

de erosión, transporte y deposición así como fisicoquímicos de sorción-desorción, por lo que un área de oportunidad es prospectivamente la inclusión del componente de transformación bioquímica dentro de los modelos desarrollados hasta el presente.

2.3.7. Principios de conservación de la materia y energía.

Los balances de materia y energía son herramientas importantes con las que cuenta la ingeniería para comprender en forma cuantitativa el comportamiento de los sistemas ambientales y se utilizan para registrar los flujos de materia y energía entre un determinado proceso y su entorno o entre las distintas operaciones que lo integran. Además, los balances de materia proporcionan una herramienta para formular un modelo de producción, transporte y destino de los contaminantes, (Mackenzie *et al*, 2005).

La ley de conservación de la materia, conocida también como *ley de conservación de la masa* o simplemente como *ley Lomonósov-Lavoisier* (en honor a los científicos que la postularon), es el principio que plantea la química, afirmando que la materia no se crea ni se destruye durante una reacción química, sólo se transforma. En este sentido, el balance de materia es un método matemático que se basa en la ley de conservación de la materia, que propone: “la masa que entra en un sistema debe salir o acumularse dentro de él”. (Deiana A., Granados D. y Sardella M., 2018).

Los balances de energía son normalmente más complejos que los de materia, debido a que la energía puede transformarse de unas formas a otras (mecánica, térmica, química), lo que obliga a considerar este aspecto en las ecuaciones. La ley de

la conservación de la energía o primera ley de la termodinámica establece que todas las formas de energía pueden intercambiarse, pero no se pueden destruir ni crear, por lo cual la energía total del universo permanece constante. Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno y viceversa.

Cuando un contaminante es liberado al medio ambiente existe la posibilidad de que ocurran procesos de transporte, transformación y/o acumulación. En el caso del transporte de POCs en el río Tucutunemo, se debe aplicar estos principios identificando los materiales que entran y salen del sistema y las transformaciones o acumulaciones, de la siguiente manera: $\text{Entrada de materia} = \text{Salida de materia} + \text{Acumulación de materia}$.

2.3.8. Sistemas de Información Geográfica (SIG):

En las diferentes épocas del año, la cobertura del suelo cambia continuamente, debido a la dinámica de la actividad agrícola. En este sentido, los cambios de cobertura son detectados por las imágenes satelitales periódicas; por lo que se hace necesario incluir los Sistemas de Información Geográfica (SIG) que proporciona datos referenciados con coordenadas para el manejo, análisis y producción de datos espacialmente referenciados. Los SIG son de utilidad en la toma de decisiones, principalmente en el área del manejo de los recursos naturales. (Trucios *et al* 2007).

En general, el mapa SIG posee varias capas en el cual cada ubicación está caracterizada por un solo tipo de dato (ej. suelos, elevación, o vegetación). Los estratos de datos SIG pueden considerarse como una pila de "mapas flotantes" con referencias

espaciales comunes, lo que permite al usuario "mirar" hacia abajo y a través de los datos utilizando las capacidades de despliegue y análisis del SIG.

Los SIG se utilizan en una amplia variedad de situaciones. Los ingenieros civiles y arquitectos dedicados al desarrollo de grandes áreas tienen intereses y técnicas comparables, incluida la consideración de los impactos ambientales tales como la percepción del ruido y el obscurecimiento o cambio de las vistas.

Los profesionales forestales usan esta tecnología para la confección de mapas y manejo de terrenos y para el seguimiento de plagas y enfermedades. Los planificadores de ciudades, utilizan el SIG para ayudar a automatizar la tasación de impuestos, el establecimiento de rutas para los vehículos de emergencia y el mantenimiento de los servicios de transporte y tierras públicas.

Los administradores del medio ambiente y los científicos utilizan estos sistemas, en actividades tales como, el mantenimiento de un inventario de especies raras y de sus hábitats, así como para el monitoreo de vertederos riesgosos.

Hay cinco elementos esenciales que debe contener un SIG: adquisición de datos, reprocesamiento, manejo-manipulación de datos, análisis, y generación de productos. Los Sistemas de Información Geográfica tienen conexión con los modelos de simulación y aplicación a las materias relacionadas con la erosión y transporte de contaminantes, entre otros.

2.3.9. Hipótesis y Variables.

La hipótesis de investigación es una declaración que efectúan los investigadores cuando especulan sobre el resultado de una investigación o experimento. En la formulación de hipótesis, es necesario presentar el sistema de variables como un importante aspecto del Marco Teórico. Las variables plantean un tipo de relación entre ellas y es una dimensión de un objeto que adquiere diferentes valores y por lo tanto varia, (Balestrini, 2006).

2.3.10. Operacionalización de las variables

Un conjunto de procedimientos que describe las actividades que se deben realizar para observar y medir cada característica. El proceso define conceptos difusos que pueden ser medidos empírica y cuantitativamente, aumentando de esta manera la calidad de los resultados y mejorando la fortaleza del diseño.

2.4. Calibración de los parámetros del modelo

Debido a que los parámetros de los modelos son a menudo desconocidos, se hace necesario realizar el ajuste de uno o más parámetros que caractericen el comportamiento del sistema.

El objetivo de la calibración consiste en ajustar las diferencias entre las respuestas observadas del sistema y las simuladas por el modelo desarrollado con el objeto de hacerlas mínimas.

2.5. Validación de los parámetros del modelo

Es un procedimiento que consiste en comprobar el adecuado funcionamiento del modelo con datos reales, (Farías, 2015). La validación es el acto documentado de probar si el proceso, equipo, material o sistema llega al resultado esperado.

2.6. Definición de términos

Absorción

Acción de absorber sustancias químicas. Fijación y concentración selectiva de sustancias disueltas en el interior de un material sólido por difusión.

Adsorción

Fenómeno fisicoquímico que consiste en la fijación de sustancias gaseosas, líquidas o moléculas libres disueltas en la superficie de un sólido. Las moléculas libres del contaminante se adhieren a ciertas partículas que se mueven en el flujo de ríos, acuíferos y otros medios. La adsorción remueve contaminantes de la masa de agua.

Advección

Fenómeno que se presenta cuando los contaminantes son arrastrados con la corriente de agua, por acción de la velocidad del fluido.

Afluente

Arroyo o río secundario que lleva sus aguas a otro mayor o principal.

Agroquímicos

Son todas aquellas sustancias que se utilizan en la agricultura para el

mantenimiento y conservación de los cultivos y pueden ser, plaguicidas, herbicidas, fertilizantes e insecticidas, entre los más conocidos.

Aldrín

Es un producto químico artificial, altamente tóxico, utilizado como insecticida, persistente en el medio ambiente de uso prohibido en muchos países. Usado para el tratamiento del suelo contra termitas y hormigas, se absorbe a través de la piel y por ingestión; alterando el sistema nervioso central. En exposición prolongada puede provocar daños en el cerebro, hígado y plasma sanguíneo.

Bioacumulación

El término está relacionado con el desplazamiento de sustancias químicas en el ambiente. Los compuestos hidrófobos, que rechazan el agua, tienden a ser lipófilos, es decir, que aceptan lípidos por lo que estos compuestos propenden a la partición o movimiento hacia adentro en el tejido adiposo de animales.

Confiabilidad de un instrumento de medición

Es el grado en que la aplicación repetida de un instrumento de medición, al mismo objeto, produce iguales resultados. Para esta medición se aplica el coeficiente desarrollado por Cronbach, que toma valores en el intervalo 0 a 1.

Desprendimiento

Es la disgregación de las partículas del suelo de su masa, por los agentes erosivos.

Difusión

Fenómeno que se produce en la naturaleza, que resulta de la mezcla o masa de contaminantes que se transporta, sin necesidad de movimiento mayor. Por lo tanto, la

difusión no debe confundirse con la advección, que es otro mecanismo de transporte que utiliza mayor movimiento para transportar partículas de un lugar a otro.

Dilución

La dilución es la reducción de la concentración de una sustancia química y consiste en rebajar la cantidad de soluto por unidad de volumen de disolución. Históricamente se asumió que los compuestos químicos vertidos al medio ambiente podían ser asimilados por la naturaleza, sosteniendo que “la solución para la polución era la dilución”. Pero se hizo claro, que muchos compuestos químicos sintéticos no eran asimilados debido a su persistencia.

Dieldrín

Es un metabolito del Aldrín que sin embargo se puede encontrar comercializado como Dieldrín. Se utiliza para proteger estructuras de madera, frente a la carcoma y termitas. Su carácter organoclorado hace que tenga una tendencia alta a acumularse en los tejidos de tipo graso. Produce hiper excitabilidad, convulsiones acompañadas de vómitos, dolor de cabeza y se degrada lentamente en el ambiente o se acumulan en los tejidos grasos.

Dispersión

Ocurre cuando la concentración de contaminantes disminuye a medida que se alejan del punto de descarga del contaminante y son dispersados por la esorrentía, el viento y otras fuerzas naturales, pudiendo estar afectados por factores climáticos y geográficos.

Ecosistema

Sistema biológico constituido por una comunidad de organismos vivos y el medio

físico donde se relacionan.

Enantiómero

Son isómeros ópticos, cuyas moléculas son imágenes de espejo entre sí pero estas no pueden ser superpuestas una en la otra. Pueden ser Enantiómero + o –

Endrín

Usado básicamente en agricultura para el control de plagas de algodón. Tiene dos isómeros: endrín aldehído y endrín-cetona.

Evaporación de contaminantes

Es el paso de la sustancia contaminante del agua o suelo al aire. Responde a la “ley física de Henry” de manera que para cada sustancia química existe un coeficiente de reparto aire-agua constante, que depende de sus características químicas y determina la volatilidad.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son ecuaciones, que se ajustan a las condiciones de equilibrio después de que la fase que contiene el adsorbato ha estado en contacto con el adsorbente, suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio.

Metales pesados

Elementos metálicos de alta densidad, generalmente tóxicos en bajas concentraciones a hombres, animales y plantas. Ejemplos: mercurio, cadmio, cromo y plomo.

Modelo

Es una representación o abstracción de la realidad. Su estructura está conformada por dos partes: la primera son todos aquellos aspectos que caracterizan la realidad modelada y la segunda son las relaciones existentes entre los elementos del modelo.

Modelos Ambientales

Se usan con fines científicos y como herramientas aplicadas al desarrollo de políticas, de implementación de fenómenos naturales y de gestión.

Modelos matemáticos

Son representaciones idealizadas, que se expresan en términos de símbolos y expresiones matemáticas

Muestreo

Es una técnica estadística que consiste en seleccionar de la población los elementos previamente calculados con el fin de hacer inferencia sobre el grupo total. La estimación de los parámetros desconocidos de la población incluye una proposición de probabilidad.

Plaguicidas

Son sustancias químicas usadas para eliminar organismos no deseados. Tienen la propiedad de bloquear procesos metabólicos vitales de organismos y agrupa a insecticidas, herbicidas fungicidas.

Plaguicidas Organoclorados (POCs)

Son sustancias que conforman un grupo de compuestos artificiales desarrollados principalmente para controlar las poblaciones de insectos, malezas y otras plagas. En

esencia, son hidrocarburos con alto contenido de átomos de cloro. Los que más problemas ambientales han causado son los que integran la llamada “docena sucia”: DDT, aldrín, clordano, dieldrín, endrín, heptacloro, lindano, HCH (hexaclorociclohexano) y toxafeno.

Retardo de contaminantes.

El retardo se refiere a una disminución de la velocidad de migración del contaminante, relativo a la velocidad del agua superficial o subterránea, ocasionada por la adsorción.

Sedimentación

Son depósitos de partículas de suelo, arrastrados por el flujo superficial y que llegan a los cauces de ríos, donde una parte se deposita en el límite de la pendiente y otras son arrastradas a los embalses y valles. Los sedimentos, reducen la capacidad de transporte, carga de canales y vías fluviales.

Simulación hidrológica.

Es la aplicación de un modelo a una cuenca para evaluar indirectamente su comportamiento ante ciertas funciones de entrada.

Transporte de sedimentos

Es el movimiento de los sedimentos de su ubicación original. Los sedimentos viajan desde las zonas altas a través de los arroyos pudiendo llegar hasta los océanos.

Transporte de contaminantes

Incluye dos aspectos: El primero es el Transporte dentro de cada elemento principal que contiene el contaminante. En este caso los contaminantes son transportados

principalmente en la fase líquidas y gaseosas. Y en segundo lugar, el transporte de los elementos principales que contiene el contaminante.

Unidades de análisis (Muestreo estadístico)

Son aquellos elementos, medidas o unidades de análisis, seleccionadas según un plan de muestreo aleatorio sobre los cuales se lleva a cabo el estudio. Estas unidades de análisis constituyen un subconjunto de la población que se caracteriza por ser representativo de ella y que suministra la información que luego va a ser analizada a fin de obtener conclusiones. Cuando los elementos de la población de estudio son sustancias líquidas o gaseosas, la unidad de análisis es el volumen unitario de esa sustancia colectadas en puntos de control bien identificados.

Unidades de observación (Población de estudio)

Son aquellos elementos, objetos o medidas que en conjunto constituyen la población de estudio, dada una característica común observable. Cuando los elementos de la población son sustancias líquidas o gaseosas, la unidad de observación es el volumen unitario de esa sustancia.

Validez de un instrumento de medición.

Es el grado en que una variable realmente mide lo que pretende medir. El instrumento relaciona lógicamente los rasgos representados por la variable a través del juicio de 3 expertos en la temática de la investigación que evalúan el contenido del instrumento clasificado en preguntas.

Variograma

El variograma o semivariograma es una herramienta que permite analizar el comportamiento espacial de una variable sobre un área definida, obteniendo como resultado un variograma experimental que refleja la distancia máxima y la forma en que un punto tiene influencia sobre otro punto a diferentes distancias.

Zona ripearía

Es la zona ribereña de un río; ejemplo bancos de arena, sedimentos o zonas donde crecen macrófitas.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo, se consideran las instancias donde es necesario situar al detalle los métodos, las técnicas y los protocolos instrumentales, que se emplearán en el proceso de recolección de los datos requeridos en la investigación; en este caso, “Desarrollar un modelo de transporte de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo,” (Balestrini, 2006).

Se han desarrollado aspectos relacionados con el tipo y el diseño del estudio, incorporados a los objetivos, la población y la muestra, esto es, explicar la manera como se seleccionaron y se codificaron las muestras en el periodo seco y lluvioso, las repeticiones en cada estación de muestreo y su relación con el transporte de POCs en el río Tucutunemo, en el periodo considerado. (Balestrini, 2006; Hernández *et al*, 2014).

3.1. Tipo de investigación.

En general hay diferentes criterios para clasificar los tipos de investigación, cada uno con argumentos de mucho valor. Sin embargo, de acuerdo con Salinas y Gabaldón (1985) y considerando la finalidad que puedan tener los resultados de este estudio, se la cataloga como investigación de tipo aplicada con resultados que se pueden usar de inmediato a la solución de problemas.

De acuerdo con la (Universidad Pedagógica Experimental Libertador), UPEL (2005); Hernández *et al*, (2014), esta investigación se considera de tipo correlacional explicativa; es correlacional porque tiene como propósito evaluar la relación que existe entre los factores climáticos, topográficos y edáficos con el transporte y transformación de los POCs, así como explicativa, porque responde a las causas de los fenómenos físicos mencionados.

Ademas, por su naturaleza y las diferentes actividades llevadas a cabo en cada instancia, esta investigación se considera de campo y de laboratorio, (UPEL, 2005; Balestrini, 2006).

Por tanto, como el objetivo de esta investigación es desarrollar un modelo de transporte de POCs, la información obtenida a través de esta investigación, será también aplicable en lugares similares a la cuenca del río Tucutunemo y por lo tanto ofrece oportunidades significativas para su difusión. (Málaga *et al*, 2008)

3.2. Diseño de la investigación

Tomando en consideración el problema planteado y los objetivos específicos que se han enunciado, el diseño de esta investigación es no experimental, que se caracteriza porque en ella no se manipularon las variables, es decir, se desarrolló un estudio donde las observaciones relacionadas a los factores hidrológicos, topográficos, edáficos y ambientales, no se hicieron variar de forma intencional para ver su efecto sobre las otras

variables; simplemente se observó el fenómeno como se dió en su contexto natural y luego se analizó, (Hernández *et al*, 2014).

3.3. Población y muestra

La población de estudio, esta representada por un conjunto infinito de puntos o unidades de observación en el río Tucutunemo, por donde circula agua, sedimentos, residuos de POCs y otros materiales que son transportados a otros cuerpos de agua. En consecuencia, la población de estudio es infinita.

Para obtener la muestra, se hizo necesario constituir las unidades de análisis, que han de ser captadas. En el muestreo por racimos, Hernández *et al.*, (2014), recomienda diferenciar entre la unidad de análisis y la unidad muestral. En esta investigación, las unidades de análisis son volúmenes de agua de un litro, que van a ser medidos, para caracterizar los elementos de la población presentes en el río Tucutunemo y la unidad muestral se refiere al racimo por medio del cual se logra el acceso a la unidad de análisis en un periodo determinado.

El muestreo por conglomerados en su forma particular de racimos, considera la población dividida en subgrupos llamados conglomerados o racimos, con características externas uniformes y marcada variabilidad interna, dentro de los subgrupos o unidades de análisis. (Hernández *et al.*, 2014).

La Tabla 3, registra los POCs que circulan en el agua y sedimento del río

Tucutunemo durante los periodos seco y lluvioso del lapso 2013 al 2016.

Tabla 3. Componentes del muestreo por racimos para POCs en el río Tucutunemo. Lapso: 2013 a 2016. Adaptado de Hernández *et al.*, (2014).

Unidad muestral (Racimos)	Periodo climático	Unidad de análisis Elementos de la población que se miden
Estación de medición E1	seco	p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDE, p.p'-DDD, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín
	lluvioso	p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDE, p.p'-DDD, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín
Estación de medición E2	seco	p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDE, p.p'-DDD, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín
	lluvioso	p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDE, p.p'-DDD, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín
Estación de medición E3	seco	p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDE, p.p'-DDD, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín
	lluvioso	p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDE, p.p'-DDD, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín

3.4. Tamaño de la muestra.

El proceso de obtención de muestras se inicia con el calculo del tamaño de la misma, la cual debe ser representativa de la población para que los resultados del estudio sean confiables. Según Martínez, (2000); Anderson, *et al* (2008) y Hernández, *et al* (2014), señalan que en poblaciones infinitas, el tamaño de la muestra “n” se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$n = \frac{Z^2 P * Q}{E^2}$$

Donde Z, es el valor de la variable normalizada para un determinado nivel de confianza; P y Q representan la probabilidad de éxito o fracaso y E, es el error que asume el investigador.

3.5. Etapas de la Investigación

Una vez definido el título, los objetivos y justificación de la investigación, se presenta la metodología que estuvo enmarcada en cuatro etapas, que están en correspondencia con los objetivos que se plantearon en esta investigación.

3.5.1. Etapa 1. Caracterización de POCs en agua y sedimentos del río Tucutunemo.

3.5.1.1. Área de estudio.

El área de estudio es la cuenca del río Tucutunemo, ubicada en el municipio Zamora, del estado Aragua en la Región Central de Venezuela. Las coordenadas proyectadas obtenidas con un sistema GPS (Global Positioning System) son: Norte 1110000 - 1123000 y Este 666000 – 685000, (Figura 5). (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021a).

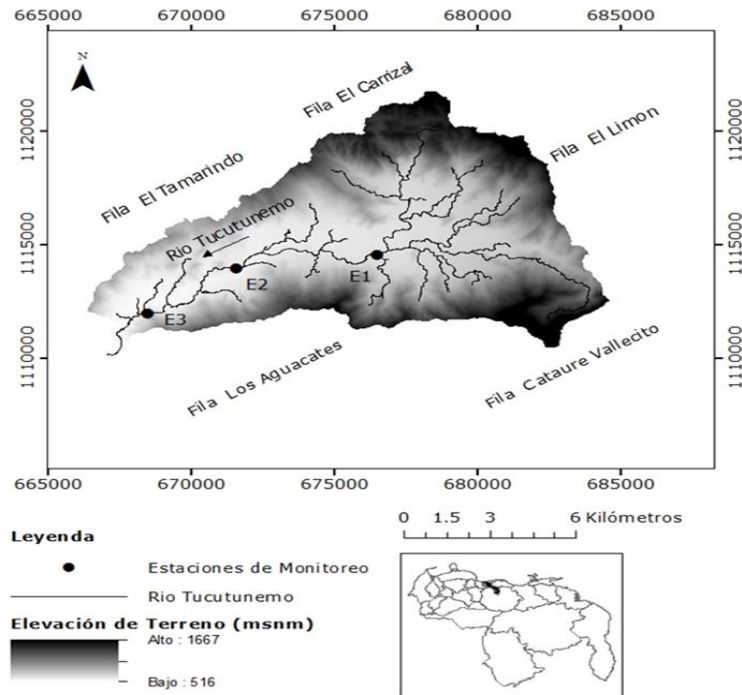


Figura 5. Estaciones de muestreo en el río Tucutunemo. Fuente: Cardenas *et al*, (2018; 2021a)

En el eje del río Tucutunemo, se ubicaron las estaciones de muestreo, desde la estación 1 hasta la estación 3, para recolectar las muestras de agua y de sedimentos, destinadas a medir POCs y parámetros fisicoquímicos, en los meses de abril y octubre del periodo 2014 al 2016.

3.5.1.2. Delimitación y características de la cuenca del río Tucutunemo.

La delimitación y características físico-naturales de la cuenca del río Tucutunemo fueron llevadas a cabo, usando modelos de elevación digital de los satélites ASTER y ALOS-PALSAR (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021a). Las características de los modelos de elevación digital utilizados se muestran en el ANEXO I.

En el entorno de ArcGIS V-10.0, las escenas de los satélites ASTER y ALOS-PALSAR fueron proyectadas en el plano al transformar las coordenadas geográficas a coordenadas proyectadas aplicando el método Universal Transverse Mercator (UTM), usando la Zona UTM 19, Datum WGS84 y elipsoide WGS84 (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b). Posteriormente se realizó un mosaico consistente de los cuatro MEDs hacia un único ráster. Cada ráster dentro del mosaico poseía la misma cantidad de bandas y la misma profundidad de bit.

Una vez preparados los MEDs ASTER y ALOS-PALSAR, la cuenca fue delimitada usando la herramienta de cuenca hidrográfica, dentro del módulo de hidrología contenido en la caja de herramientas de Análisis Espacial de ArcGIS 10.0. Las licencias para usar estos programas, fueron adquiridas en el marco de varios proyectos del Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales de la Universidad de Carabobo (CIHAM-UC) con el Fondo Nacional de Ciencia, Innovación y Tecnología (FONACIT), las cuales son reportadas en el ANEXO II.

La delimitación de la cuenca demandó como entrada, un mapa de dirección de flujo generado a partir de un MED y un archivo vectorial de puntos conteniendo el lugar de la desembocadura de la cuenca sobre el río Tucutunemo, obtenido de Google Earth.

La herramienta de dirección de flujo, crea un ráster de dirección de flujo desde cada celda hasta su vecina, con la pendiente descendente más empinada, obteniéndose así, el

mapa ráster de la cuenca del río Tucutunemo.

En este mapa se observa el río Tucutunemo que recorre la cuenca con su curso de agua que transita entre las parcelas de cultivo, con un caudal promedio en el periodo seco y lluvioso de 0,042 y 0,069 m³ s⁻¹, referido al año 2015.

En el eje del río Tucutunemo, se ubicaron las estaciones de muestreo, desde la estación 1 hasta la estación 3, para recolectar las muestras de agua y de sedimentos, destinadas a medir POCs y parámetros fisicoquímicos, en los meses de abril y octubre del periodo 2013 al 2016.

Este mapa fue convertido a un polígono usando herramientas de conversión dentro del entorno ArcGIS 10.0. El polígono de divisoria de la cuenca del río Tucutunemo fue superpuesto, encontrando coincidencia total.

3.5.1.3. Delineación y propiedades de la red hídrica de la cuenca del río Tucutunemo.

La delineación y características de la red hídrica del río Tucutunemo fue llevada a cabo usando los MEDs, MED-ASTER y MED-ALOS PALSAR, en conjunto con las herramientas del módulo de hidrología en ArcGIS 10.0 para generar mapas de dirección de flujo, flujo acumulado y corrientes de agua.

Una vez delineada la cuenca del río Tucutunemo y el flujo de corriente del río, se

ubicaron las estaciones o puntos de muestreo, identificadas por sus coordenadas UTM y altitud, de la siguiente manera: Estación 1 (E1): N 1 115 667 – E 676 612, altitud 593 msnm; Estación 2 (E2): N 1 114 377 – E 672 058, altitud 565 msnm y Estación 3 (E3): N1 112 747–E668 331, altitud 534 msnm; situadas en las localidades: El Espinal, El Cortijo y La Lagunita, respectivamente; siendo puntos estratégicos de la cuenca, con actividad agrícola y el río Tucutunemo conduce agua regularmente todo el año. La cuenca posee una elevación, que varía desde 1.690 hasta 590 msnm

3.5.1.4. Recolección de muestras de POCs en agua y sedimentos.

Para la toma de las muestras de agua se utilizaron frascos de vidrio ámbar, de un litro de capacidad, con tapas plásticas, previamente lavados y esterilizados, facilitados por el Laboratorio de Calidad Ambiental del Ministerio del Poder Popular para el Ecosocialismo Hábitat y Vivienda, en Maracay, estado Aragua. Las muestras se recolectaron en el río Tucutunemo, cada seis meses, en dos épocas: la seca y la lluviosa a partir del 15 de abril de 2013 al 15 de abril de 2016 respectivamente.

Para conocer la variabilidad de los POCs presentes en las muestras, éstas se repitieron cada tres días, de manera que en cada época se recogieron 9 muestras simples de agua y 9 muestras de sedimentos, esto es, 3 muestras por estación con 3 repeticiones en cada una de ellas. Las muestras de agua se recolectaron manualmente del centro de la sección transversal del río. En todo el estudio, tanto en la época seca como en la lluviosa se obtuvieron 63 muestras de agua a las que se determinó la concentración de los POCs.

Las muestras de sedimentos se recolectaron igual que las de agua, en los meses desde abril de 2013 hasta abril de 2016, en un total de 63 muestras simples, que se tomaron en cada estación, en ambos márgenes del cauce, con una espátula, como una delgada lámina superficial, con un peso aproximado de 500 g y colocadas en bolsas plásticas limpias de 2 kg de capacidad, identificadas como sigue: Río Tucutunemo, **SEDIMENTOS: E1, M1, 15-04-2015.**

Para la determinación y cuantificación de analitos, se utilizó un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica, marca SHIMADZU, modelo GC-14B, N° de catálogo 122-1332 y película THK 2673335. Las condiciones para el análisis de cada muestra, fueron las siguientes: Temperatura del detector: 320° C; Temperatura del inyector: 280° C y Temperatura de la columna: 230° C, según criterios; del Training Manual N° 430/1-74-012, (EPA, 1974); Manual para la determinación de residuos para Plaguicidas Organoclorados en agua, (COVENIN, 1987; COVENIN, 2002) y el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF), 2002).

La calibración del cromatógrafo se hizo con un kit de 14 POCs, que en el pasado se utilizaron en los cultivos de la cuenca del río Tucutunemo, los cuales son: aldrín, lindano, α -BHC, β -BHC, p.p'-DDD, p-p'-DDE, p.p'-DDT, dieldrín, endrín, heptacloro, heptacloro epóxido, o.p'-DDD, o.p'-DDE y o.p'-DDT. De este grupo, se seleccionaron ocho POCs que estuvieron presentes regularmente en las mediciones con concentraciones detectables que permitieron el análisis estadístico. Estos POCs fueron: aldrín, dieldrín,

p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT. El límite de detección de los POCs en sedimentos, fue de $0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ y en agua de $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$.

En cuanto al criterio de selección de los sitios de muestreo, Hodgson (1987), señala que la localización del lugar debe hacerse con precisión, sobre un plano, mapa o con GPS de manera que otros investigadores puedan descubrirlo para nuevos estudios. Las estaciones de muestreo se han ubicado en puntos estratégicos del río, con caudal estable y adyacentes a las parcelas agrícolas.

También la recopilación de muestras, incluye la medición del caudal del río y muestras de agua adicionales para determinar los parámetros fisicoquímicos, en cada estación y en cada período climático.

La medición del caudal del río, se hizo en las estaciones de muestreo del río Tucutunemo, en los periodos seco y lluvioso, utilizando un correntómetro de copas marca Gurley 626, cinta métrica, cronómetro y libreta de apuntes. Con el correntómetro o molinete, se obtuvo la velocidad del río en diferentes puntos, sobre una sección transversal, con distancias progresivas de 0,5 m. Para el cálculo de la velocidad, se tomó en cuenta las indicaciones del fabricante del correntómetro.

3.5.1.5. Recolección de información sobre cultivos agrícolas.

La recolección de información sobre los cultivos, que frecuentemente se realizan en las parcelas agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo, se hizo aplicando los siguientes

instrumentos: encuesta, entrevista y observación directa. El estudio se realizó en el propio sitio de los acontecimientos lo cual permite recoger los datos de primera mano y evaluarlos según la óptica del investigador, (Bahena, 2008; Hurtado, 2012).

Para recabar la información sobre los cultivos que regularmente se plantan en la cuenca del río Tucutunemo, se utilizó en primer lugar la **encuesta**. Esta técnica se realizó de forma escrita, mediante un cuestionario con varias preguntas cerradas. (Areas, 2015).

Para los efectos de esta investigación se preparó una encuesta con 10 preguntas, formuladas según la escala de Likert, (ANEXO III), cuyas alternativas de respuestas fueron, a saber: 1) Totalmente de acuerdo; (TA); 2) Parcialmente de acuerdo; (PA) 3) Neutro (N); 4) Parcialmente en desacuerdo (PD) y 5) Totalmente en desacuerdo (TD). Este instrumento, se aplicó aleatoriamente a 10 productores agrícolas que fueron consideradas como muestra de la población, en el año 2015.

La **entrevista** (ANEXO III), es una técnica basada en el dialogo “cara a cara” entre el entrevistador y el entrevistado, de tal manera que se pueda obtener la información deseada, (Arias, 2015).

La **observación directa**, consiste en visualizar en forma sistematica cualquier hecho, fenómeno o situación que se produzca en el propio lugar de los acontecimientos, lo cual permite recolectar los datos de primera mano y apreciarlo según la óptica del investigador (Bahena, 2008; Arias, 2012).

Esta información, después se compara con los hallazgos procedentes del estudio de campo y las imágenes satelitales, obtenidas para las parcelas agrícolas con cultivos de la misma fecha. El estudio de estos instrumentos, definen las variables involucradas en esta etapa de la investigación apoyada por la tabla de operacionalización de las variables.

3.5.1.6. Operacionalización de las variables

En el ANEXO IV, se presenta el cuadro de operacionalización de variables como un conjunto de procedimientos, que describe las actividades que se han de realizar para observar y medir cada característica.

3.5.1.7. Validez y confiabilidad del instrumento

La validez se mide para determinar la consistencia y coherencia técnica como una relación del instrumento con las variables que se intentan medir y una relación de los ítems del cuestionario con los objetivos de la investigación, (Balestrini, 2006; Hernández *et al*, 2014)

Antes de aplicar el instrumento, es necesario determinar la validez del instrumento, lo cual requiere la evaluación del juicio de expertos relacionados con la temática, que hagan los aportes necesarios a la investigación y verifiquen si el instrumento se ajusta a los objetivos de la investigación y verifiquen si el instrumento se ajusta a los objetivos de la investigación.

Para la presente investigación, el instrumento relacionó los rasgos representativos de las variables a través de la validación de contenido, criterio y constructo realizada por tres expertos afines con la investigación. Cada ítems fue valorado utilizando la escala de Likert con 4 categorías a saber: Excelente (4 pts.); Bueno (3 pts.), Regular (2 pts.) y Deficiente (1 pto.). Para la valoración del instrumento, se utilizó el coeficiente Alfa de Crombach, que procesa los términos de la ecuación con los puntajes de cada juez sobre cada ítems, por medio de la validación de contenido de los expertos.

La confiabilidad se refiere al grado en que su aplicación repetida al mismo individuo u objeto produce resultados iguales. La confiabilidad varía de acuerdo con el número de ítems que incluya el instrumento de medición. Cuantos más ítems haya, mayor tenderá a ser la confiabilidad. (Hernández *et al.*, 2014).

3.5.1.8. Determinación de parámetros fisicoquímicos en aguas del río Tucutunemo.

Se determinaron parámetros fisicoquímicos en cada Estación, en los periodos secos y lluviosos de los años 2014 al 2016, usando métodos estándares internacionales. Los elementos que se midieron y que están relacionados con los POCs estudiados son: (a) caudal, (b) pH, (c) conductividad eléctrica, C.E. y (d) sólidos totales, disueltos y suspendidos en las aguas del río Tucutunemo.

3.5.1.9. Análisis estadístico

El análisis estadístico incluye: los intervalos compilados a partir de valores

mínimos y máximos para los niveles detectados de POCs, la media y la desviación típica de las muestras en cada estación. En los casos cuando no hay variabilidad, en las determinaciones de los POCs de las muestras, se asume que el intervalo y la desviación típica son “0”. Se aplicó el análisis de varianza (ANOVA), a los datos que revelan variabilidad para determinar diferencias significativas de las medias ($p < 0,05$) de los POCs observadas en cada estación de muestreo.

3.5.2. Etapa 2. Formulación de modelos matemáticos para el transporte de POCs en el río Tucutunemo.

En el transporte de plaguicidas en el río Tucutunemo, se formularon en primer lugar, modelos para estimar la erosión y la producción de sedimentos y a continuación, modelos para estimar el transporte y la transformación de POCs en agua y sedimentos. La modelación de la producción de sedimentos se hizo en razón de la afinidad de los POCs por las partículas de sedimentos y moléculas orgánicas en suspensión en el agua del río Tucutunemo.

3.5.2.1. Modelo USLE para estimar la erosión del suelo y producción de sedimentos

La estimación de la pérdida de suelo por erosión hídrica en la cuenca del río Tucutunemo entre los años 2013 al 2016, se modeló aplicando la ecuación 33, Universal de la Pérdida de Suelo, (USLE: Universal Soil Loss Equation, por sus siglas en inglés), (Guevara & Cartaya, 2004; Cárdenas *et al.*, 2019), la cual es usada en muchas regiones geográficas, (Wischmeier and Smith, 1978).

$$A = R * K * L * S * C * P \quad (33)$$

Las variables de la ecuación de la USLE integradas por la Figura 6 : (a) El factor de erosividad de la lluvia R, (MJ.mm / ha.h); (b) El factor de erosión del suelo K, (Mg.h / MJ.mm); (c) LS, es el factor topográfico integrado por L, es el componente de longitud y S, el factor de inclinación de la pendiente; (d) El componente C, que representa el manejo del cultivo; (e) y P, que es el factor de práctica de conservación, fueron representadas usando la herramienta de algebra de mapas del sistemas de información geográfica ArcGIS V 10.0, y la herramienta de procesamiento de imágenes satelitales ENVI V 4.7.

Las licencias para usar estos programas, fueron adquiridas en el marco de varios proyectos del Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales de la Universidad de Carabobo (CIHAM-UC) con el Fondo Nacional de Ciencia, Innivación y Tecnología (FONACIT), las cuales son reportadas en el ANEXO II.

El **Factor R**, (Erosividad de la precipitación) definido como la intensidad de la lluvia, es el factor para un número “n” de períodos de lluvia que se calculan utilizando la energía cinética total de una tormenta (E) para el número “k” del período. Se proponen las ecuaciones 34 al 36.

$$E = \sum_{i=1}^k E_i \quad (34)$$

$$EI_{30} = E \cdot I_{30} \quad (35)$$

$$R = \sum_{i=1}^n [\sum_{j=1}^m \langle EI_{30} \rangle_j] \quad (36)$$

Donde, I_{30} es la mayor intensidad de lluvia ocurrida en 30 minutos de duración (mm / h); EI_{30} , es el índice de erosividad de la lluvia para la tormenta j ; “ m ” es el número de tormentas en “ n ” número de períodos; R es el factor de erosividad de la lluvia (MJ.mm/ha.h), para “ n ” número de períodos.

El **Factor R**, (Erosividad de la precipitación) definido como la intensidad de la lluvia, es el factor para un número “ n ” de períodos de lluvia que se calculan utilizando la energía cinética total de una tormenta (E) para el número “ k ” del período. Se proponen las ecuaciones 34 al 36

$$E_i = P_i \langle 0,119 + 0,873 \log_{10} I_i \rangle \text{ para } I_i < 76 \quad (37a)$$

$$E_i = P_i \langle 0,283 \rangle \text{ para } I_i > 76 \quad (37b)$$

Donde, E_i es la energía cinética por unidad de área (MJ / ha); P_i es la profundidad de la lluvia (mm) y I_i es la intensidad de la lluvia (mm / h) para los períodos de lluvia que tienen una intensidad constante.

Los datos de lluvia se obtienen de los registros cada 5 minutos obtenidos de la red de estaciones que miden lluvia en tiempo real, cercanas a la zona de estudio. Los datos de lluvia se acumulan desde períodos de secuenciación cada 5 minutos hasta un total de 30 minutos. El evento de tormenta seleccionado correspondiente a la duración de 30 minutos

y es la precipitación total máxima ocurrida en cada mes.

Los modelos de predicción espacial estadística (SSPM), se aplican para predecir la precipitación; usando los valores de la variable objetivo (z), en alguna ubicación nueva s_0 ; siendo s , un conjunto de observaciones de una variable objetivo z , indicada como: $z(s_1), z(s_2), \dots, z(s_n)$, donde s_i es una ubicación y (x_i, y_i) son las coordenadas en el espacio geográfico; “ n ” es el número de observaciones.

Los valores de precipitación representan la variable objetivo. El dominio geográfico de interés (área, superficie terrestre, objeto) se puede denotar como A , representado, en este caso, por la cuenca del río Tucutunemo. El modelo define las entradas, las salidas y el procedimiento computacional, para obtener salidas en base a las entradas dadas. Se obtiene la ecuación 38.

$$Z(s_0) = E \{Z / z(s_i), q_k(s_0), \gamma(h), s \in A\}. \quad (38)$$

Donde $z(s_i)$ es el conjunto de datos de entrada; $q_k(s_0)$ es la lista de predictores deterministas; $\gamma(h)$ es el modelo de covarianza que define la estructura de autocorrelación espacial. El tipo de SSPM utilizado es el modelo estadístico denominado “Krigging Ordinario”. Las predicciones se basan en la ecuación 39.

$$Z(s) = \mu + \varepsilon'(s) \quad (39)$$

Donde μ es la media global y $\varepsilon'(s)$ es la parte estocástica correlacionada espacialmente con la dispersion. Las predicciones se hacen introduciendo en el análisis de datos, la derivación de los puntos y el trazado de las semivarianzas menos las diferencias entre los valores vecinos; se obtiene la ecuación 40.

$$\gamma(h) = 1/2 E [(z(s_i) - z(s_i + h))^2] \quad (40)$$

Donde $z(s_i)$ es el valor de la precipitación (variable objetivo), en alguna ubicación muestreada y $z(s_i + h)$, es el valor del vecino a la distancia $s_i + h$. (s_i , son ubicaciones identificadas por sus pares coordenados)

Las semivarianzas versus sus distancias producen un variograma experimental típico. Desde el variograma experimental, puede hacerse el ajuste utilizando algunos de los modelos de variograma autorizados: lineales, esféricos, exponenciales, circulares, gaussianos, de Bessel, de potencia y similares.

El **Facto K** (Erosionabilidad del suelo), mide la tasa de erosionabilidad del suelo por unidad de índice de erosividad de la lluvia para un suelo específico. El factor K se calculó utilizando la ecuación de regresión 41.

$$K = 2,8 \times 10^{-7} \cdot M^{1.14} (12 - a) + 4,3 \times 10^{-3} (b - 2) + 3,3 \times 10^{-3} (c - 3) \quad (41)$$

Donde, K: factor de erosionabilidad del suelo (Mg.h / MJ.mm); M, parámetro de tamaño de partícula (porcentaje de limo + porcentaje de arena muy fina); (a) es el porcentaje de

contenido de materia orgánica; (b): es el código de estructura del suelo; (c): es la clase de permeabilidad del perfil del suelo.

Los parámetros para la estimación del factor K, se derivan del mapa nacional de suelos de Venezuela, creado por el Ministerio del Ambiente y disponible en el sitio web del Instituto Geográfico de Venezuela, Simón Bolívar. La extracción del tipo de suelo para la cuenca del río Tucutunemo, se realiza utilizando la herramienta de extracción por máscara en ArcGIS 10.0.

El **Factor LS** (Factor topográfico), tales como la longitud (L) y la inclinación de la pendiente (S), se calculan utilizando las ecuaciones 36, 37a y 37b. La longitud de la pendiente se calcula en función de la relación desarrollada por Wischmeier y Smith, (1978).

$$L = \left(\frac{\lambda}{22.3} \right)^m \quad (42)$$

Donde, λ es la longitud de la pendiente del campo expresada en m; m es el exponente adimensional que depende de la pendiente; por ejemplo, “m” es 0,5, si la pendiente es > 5%; es 0,4 si la pendiente es <5% y > 3%; es 0,3 si la pendiente es $\leq 3\%$ y > 1%; y “m” es 0,2 si la pendiente es $\leq 1\%$. La longitud de la pendiente del campo (λ), se ajusta en el mapa del modelo de elevación digital a un tamaño de cuadrícula de 100 m según la recomendación de algunos investigadores.

Este ajuste del tamaño de la cuadrícula se logra aplicando la técnica de remuestreo de la trama contenida en ArcGIS 10.0 y aplicada en un modelo de elevación digital (DEM). Los datos reticulados se obtienen mediante el DEM (Radiómetro de Reflexión y Emisión Térmica Avanzada de Spaceborne) como DEM global, como uno de los productos generados por las agencias METI y NASA.

Este DEM se descarga del sitio web: <https://earthexplorer.usgs.gov/>. La identificación de la entidad es ASTGDEM V2_0N10W068, la fecha de adquisición es 2011/10/17, la resolución es de 1 arco de segundo, el tipo de sensor es GDEM, el elipsoide es WGS84 y la unidad es el grado. El mapa del parámetro “m” se genera al aplicar la condición en el mapa de pendientes con la herramienta de la calculadora ráster de ArcGIS 10.0.

El Factor S, se calcula utilizando las ecuaciones 43a y 43b, que tiene una longitud de pendiente superior a 4 m. El mapa de pendiente porcentual se obtiene de la herramienta de superficie en el software GIS, que requiere introducir un modelo de elevación digital, DEM para obtener el ángulo de inclinación de la pendiente.

$$S = 10,8 \operatorname{sen}(\theta) + 0,03 < 9\% \quad (43a)$$

$$S = 16,8 \operatorname{sen}(\theta) - 0,05 > 9\% \quad (43b)$$

Donde, θ representa el ángulo de la pendiente (grados). El mapa de pendiente en grados se obtiene de la herramienta de superficie en el software GIS, utilizando ASTER GDEM. El

mapa del factor topográfico (LS), se obtiene por el producto de la longitud de la pendiente (L) y la inclinación de la pendiente (S).

El **Factor C** (Manejo de cultivos), depende del uso y cobertura del suelo (LULC). El mapa del uso y la cobertura del suelo, se obtiene usando el algoritmo de máxima verosimilitud en la herramienta de clasificación supervisada en el software ENVI v.4.7, aplicado en la imagen de reflectancia de superficie del satélite Landsat 8 OLI. Las imágenes de satélite, se adquieren del nivel 2 de la colección Landsat, que se basa en la reflectancia de la superficie.

El **Factor P** (Práctica de conservación), depende del uso y la cobertura del suelo, en zonas de riesgo (LULC). Los datos de cobertura vegetal, se desarrollan según una escala de superficie: 1, 10, 100 has, especificando intervalos de tiempo: mensual, semestral o anual. Cada unidad representa un determinado paisaje de conservación con su respectiva leyenda de clasificación.

La Figura 6, muestra el esquema para estimar A, la erosión del suelo; SY, la producción de sedimentos y RES, la razón de entrega de sedimentos.

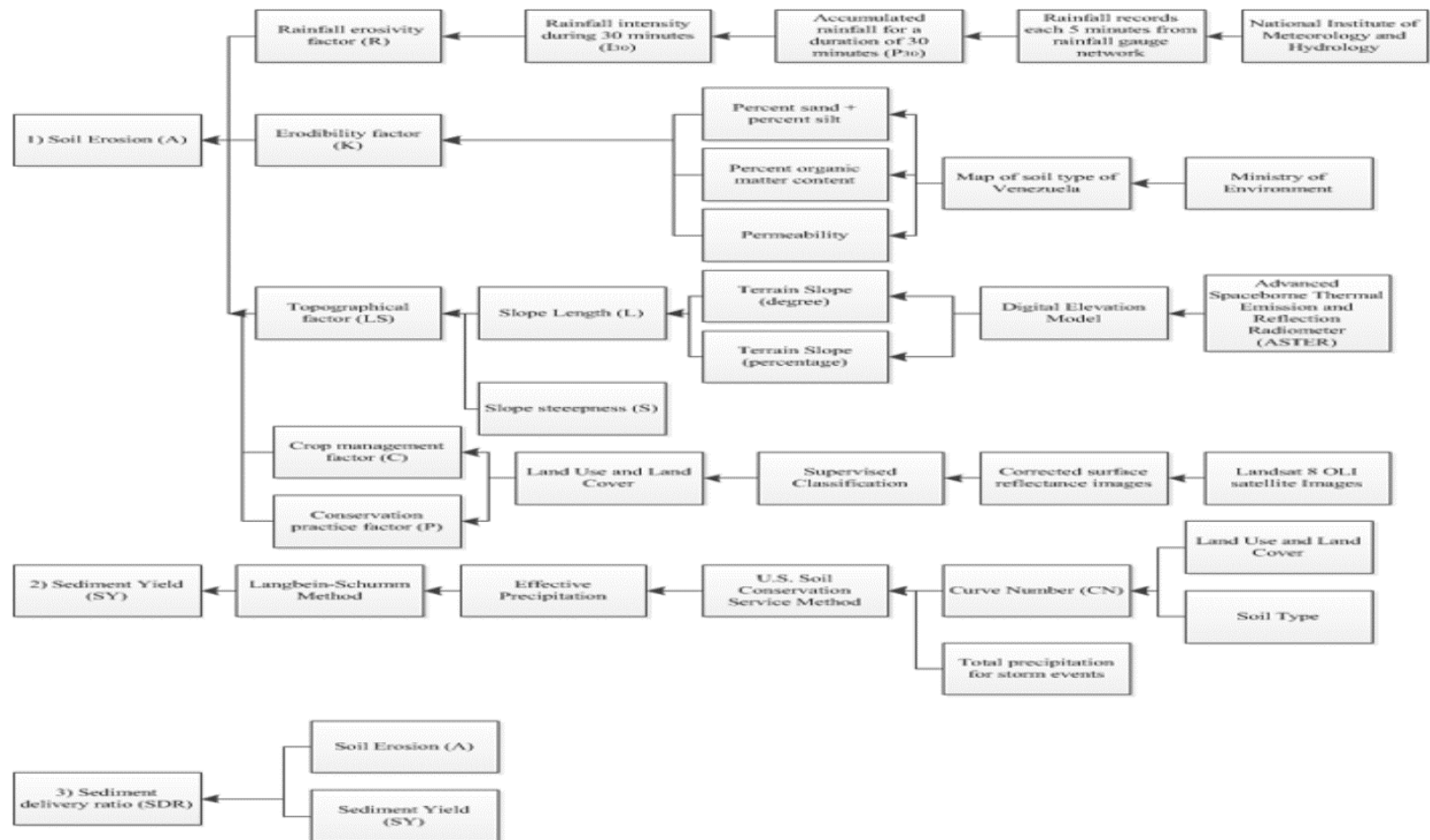


Figura 6. Esquema para la estimación de variables hidrológicas, en la cuenca del río Tucutunemo: 1) A: Erosión del suelo, 2) SY, Rendimiento de sedimentos y 3) RES, Relación de entrega de sedimentos

3.5.2.2. Modelo Langbeing-Schumm para estimar la producción de sedimento

La producción de sedimento (SY), se estima utilizando el modelo de Langbeing-Schumm. Este método también se usa en cuencas hidrográficas, que solo tienen información sobre la precipitación efectiva. La producción de sedimentos por unidad de área se estima de acuerdo con la ecuación 44. (Guevara & Cartaya, 2004):

$$SY = \frac{10P_e^{2,33}}{1+0,0007P_e^{3,33}} \quad (44)$$

Donde, SY (ton / millas²), Pe es la precipitación anual efectiva en pulgadas, se puede calcular de acuerdo con el método del Soil Survey Division Staff. (1993).

El método del Soil Survey Division, requiere información sobre la clasificación de los suelos, el uso de la tierra, el tratamiento o la práctica y la condición hidrológica para determinar el Número de Curva (NC). A partir del número de la curva, se estiman el almacenamiento de agua en el suelo (S) y la precipitación efectiva; el número de curva para la condición del suelo húmedo (NC III) .

3.5.2.3. Modelos de transporte de POCs en el río Tucutunemo.

Se presentan dos maneras de considerar el transporte de POCs.

A) Modelos de transporte de POCs basados en isotermas de adsorción.

La adsorción ocurre cuando las moléculas de contaminante entran en contacto con cierto tipo de partícula en el suelo o lecho del río. La relación de equilibrio entre la

concentración del contaminante en el suelo y en la fase acuosa, se conoce como isoterma de adsorción. Existen diferentes tipos de isothermas de adsorción, las más comúnmente usadas asumen una relación lineal entre las concentraciones acuosas y adsorbidas, (Álvarez y Guevara, 2003).

$$C_{sorbida} = K_d C_{disuelta} \quad (45)$$

donde $C_{sorbida}$ es la concentración del contaminante sorbido en la matriz del acuífero o del lecho del río (M/M); $C_{disuelta}$ es la concentración del contaminante en el agua del río (M/ L³) y K_d es un coeficiente de distribución lineal (L³/M).

En este estudio, se propone una relación lineal para explicar la tasa de cambio de la concentración del contaminante sorbido con respecto a la longitud del río entre dos estaciones de monitoreo, asumiendo la ocurrencia del transporte de sedimentos simultáneamente con el fenómeno de adsorción o desorción. La ecuación 46 propuesta es:

$$\frac{d(C_{sorbida})}{dL} = K (C_{sorbida2} - C_{sorbida1}) \quad (46)$$

Donde $C_{sorbida1}$ es la concentración del contaminante sorbido sobre la partícula de sedimento en la estación de monitoreo aguas arriba y $C_{sorbida2}$ es la concentración del contaminante sorbido sobre la partícula de sedimento en la estación de monitoreo aguas abajo sobre el lecho del río (M/M), $C_{disuelta}$, es la concentración del contaminante en el agua del río (M/ L³) y K es un coeficiente de distribución lineal (1/M).

La adsorción es otro proceso que elimina contaminantes de la masa de agua que fluye. Debido a la adsorción, las concentraciones de contaminantes que alcanzan puntos de interés, pueden ser más bajas de lo esperado en ciertos momentos, y en consecuencia, se dice que el contaminante se ha retardado en su transporte en algún grado. Este modelo explica si el contaminante está siendo acumulado o desorbido sobre la partícula de sedimento por cada unidad de longitud sobre el lecho del río.

B) Modelos de transporte de POCs basado en el proceso de Difusión-Advección

La advección es el transporte masivo de un componente extraño, desde un lugar a otro, por un fluido en movimiento; por ejemplo, un contaminante descargado en un río. Este transporte se realiza mediante mecanismos de difusión y advección. La difusión molecular es una función del gradiente de concentración y se produce incluso en aguas estáticas.

Cuando se discute el transporte de materia en relación con un fluido en condición estática o en movimiento, generalmente se usa el término difusión, que incluye el transporte de la masa de un contaminante, desde una región de mayor concentración hacia otra de menor concentración, por la acción del fluido en movimiento.

En la Tabla 4, se presenta los escenarios para el modelado del transporte y transformación de POCs

Tabla 4. Escenarios para el modelado del transporte y transformación de plaguicidas organoclorados (POCs), por difusión-advección. Fuente: Elaboración propia

Escenarios N°	Modelos	Condiciones
1	Difusión Molecular sin transformación Bioquímica	a) Variación de la concentración de POC a lo largo del río: diferente de cero
		$dC_{POC}/dx \neq 0$
		b) Fluido en condición estática $dQ/dt = 0$
		c) Sin transformación bioquímica $r_{POC} = 0$
2	Difusión molecular con transformación bioquímica	d) Concentración de POC: estado no estacionario $dC_{POC}/dt \neq 0$
		a) Variación de concentraciones d POC a lo largo del río: diferente de cero
		$dC_{POC}/dx \neq 0$
		b) Fluido en condición estática $dQ/dt = 0$
3	Difusión advectiva sin transformación bioquímica	c) Con transformación bioquímica $r_{POC} \neq 0$
		d) Concentración de POC: estado estacionario $dC_{POC}/dt = 0$
		a) Variación de la concentración de POC a lo largo del río: diferente de cero
		$dC_{POC}/dx \neq 0$
4	Difusión advectiva con transformación bioquímica	b) Fluido en condición no estática $dQ/dt \neq 0$
		c) Sin transformación bioquímica $r_{POC} = 0$
		d) Concentración de POC: estado no estacionario $dC_{POC}/dt \neq 0$
		e) Proceso de sorción/desorción de la matriz solida

A continuación se presenta la formulación teórica para los cuatro escenarios.

Escenario 1. Difusión molecular sin transformación bioquímica

Una masa de contaminante se vierte en un fluido en reposo, suponiendo que solo se aplique difusión molecular y que la difusión se produce sólo en la dirección x. El balance de materia para la difusión molecular a través del volumen estático es como sigue:

$$A = \text{flujo de entrada} - \text{flujo de salida} + \text{reacciones} \quad (47)$$

Donde: A , es la Velocidad de cambio material

$$\text{La variación temporal de la masa del material } A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dx dy dz \quad (48)$$

$$\text{El flujo de entrada del elemento en la dirección } x = \rho_A U_A dy dz \quad (49)$$

$$\text{Flujo de salida del elemento dirección } x = \left[\rho_A U_A + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_A U_A) dx \right] dy dz \quad (50)$$

$$\text{La tasa de producción química o biológica} = r_A dx dy dz \quad (51)$$

Donde r_A es el índice de producción. En la dirección x , este balance de masa se reduce a:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{\partial (\rho_A U_A)}{\partial x} + r_A \quad (52)$$

Sin considerar la producción bioquímica y la división por la masa molecular M_A , para alcanzar la concentración molar: $C_A = \rho_A / M_A$, se tiene la ecuación 53:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \frac{\partial (C_A U_A)}{\partial x} \quad (53)$$

Basado en la Ley Fick, para flujo unidimensional:

$$q = C_A U_A = -D_M \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (54)$$

Donde q es el flujo de materia como masa de contaminante que se transfiere por unidad de tiempo, por unidad de área en la dirección x ; D_M es el coeficiente de difusión molecular, con signo negativo indicando que el transporte se produce desde una área de mayor

concentración a otra de menor concentración; U_{POC} , es la velocidad de difusión molecular del POC en el curso acuoso disminuido, $\ll U$. Sustituyendo en la ecuación 54, se tiene la ecuación 55.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2(C_A)}{\partial x^2} \quad (55)$$

Por tanto:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -D_M \nabla^2 C \quad (56)$$

La solución analítica para el modelo de difusión molecular se expresa como la ecuación 57 (Tabla 16).

$$S_e(x, t) = \frac{S_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (57)$$

Escenario 2. Difusión molecular con transformación bioquímica

En este estudio, la novedad consiste en suponer que hay una película biológica adherida en la superficie de las partículas de sedimento en el lecho del río, que podría tener un rendimiento similar al proceso biológico como un filtro de goteo (Figura 7). Atkinson *et al*, (1974) propusieron un modelo para describir la velocidad de flujo de materia orgánica a la película biológica, suponiendo que la difusión de este es el factor que controla la velocidad de reacción y también suponiendo que no hay un gradiente de concentración a lo largo de la película líquida.

$$r_s = -\frac{fhk_0\bar{S}^2}{K_m + \bar{S}} \quad (58)$$

Donde r_s : movimiento de la materia orgánica en la capa biológica expresada en m d^{-1} ; h : espesor de la película biológica en m ; k_0 : tasa de reacción máxima, d^{-1} ; S : concentración promedio del sustrato expresada como POC en un volumen elemental dentro del canal fluvial, mg L^{-1} ; K_m : constante de velocidad media; f : factor de proporcionalidad.

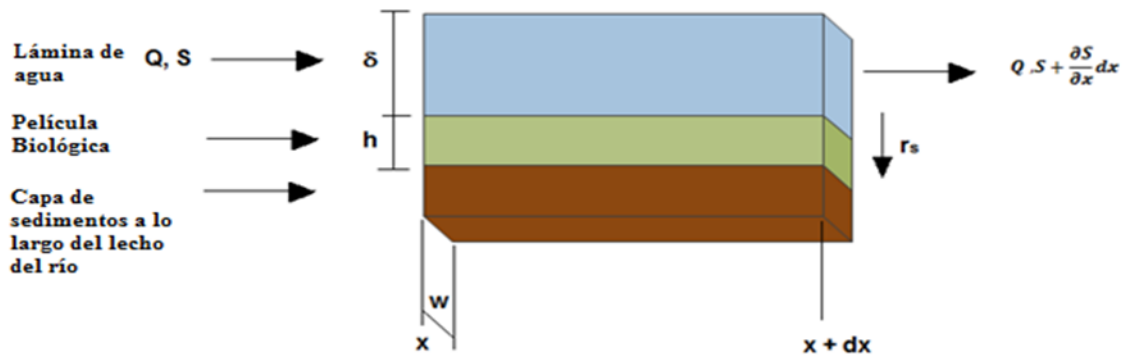


Figura 7. Esquema de definición para el análisis del proceso de crecimiento biológico a través de un volumen de control fluvial. Fuente: Elaboración propia.

La formulación de modelos híbridos es una combinación de los enfoques conceptuales y empíricos basados en el balance de masa y la derivación de las ecuaciones paramétricas de los componentes incluidos en el balance de los datos experimentales.

El balance de masa correspondiente a la materia orgánica contenida en el volumen de control fluvial en el agua del río, se puede observar en la ecuación 59.

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial t} dV = QS - Q \left(S + \frac{\partial S}{\partial x} dx \right) + dV r_s \quad (59)$$

Donde $\frac{\partial \bar{S}}{\partial t} dV$: tasa de acumulación del sustrato con el tiempo de entrada de los límites del sistema; Q : relación volumétrica, $m^3 d^{-1}$, QS : cantidad de sustrato que ingresa al volumen del elemento, $Q \left(S + \frac{\partial S}{\partial x} dx \right)$: cantidad de sustrato que abandona el volumen del elemento; r_s : tasa de flujo de materia orgánica hacia la capa biológica; $dV r_s$: flujo del sustrato desde el volumen elemental al interior de la película biológica; w : ancho de sección, m ; x : longitud del tramo a lo largo del río, (Figura 7)

Suponiendo condiciones estacionarias ($\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$), la ecuación 47 se puede simplificar para derivar en:

$$Q \frac{\partial S}{\partial x} dx = dV r_s \quad (60)$$

La ecuación de Monod (1949) ha sido adaptada por Maldonado *et al.*, (2018b), generada en condiciones experimentales que muestran que los sustratos o los nutrientes para el crecimiento de los microorganismos están presentes en cantidades limitadas. Una vez que el sustrato ha disminuido, como consecuencia, se detendrá el crecimiento. El modelo propuesto para filtros de goteo que describe la velocidad de flujo de materia orgánica a la película biológica, está adaptado para este estudio, y expresado por la ecuación 61:

$$r_{POC} = - \frac{f h k_0 \bar{C}_{POC}^2}{K_m + \bar{C}_{POC}} \quad (61)$$

Donde f: factor de la proporcionalidad, h; espesor de la película biológica, k_0 : velocidad máxima de reacción, d^{-1} ; concentración media del sustrato expresada como POC en un volumen elemental dentro de una masa líquida, $mg\ L^{-1}$; K_m : constante de velocidad media; concentración de sustrato a la mitad de la tasa de crecimiento máxima, $mg\ L^{-1}$

Retornando a la ecuación 60, donde dV está expresado como $dV = 1.0 * w * dZ$, y suponiendo que el valor de la constante K_m es pequeño en relación con el sustrato, se puede obtener la ecuación 62:

$$\frac{dS}{dx} = - \frac{f h k_0 w \bar{S}}{Q} \quad (62)$$

Integrando S_e y S_i entre los límites ; 0 y x, se obtiene la ecuación 63

$$\frac{S_e}{S_i} = \exp[-(f h k_0) * w x / Q] \quad (63)$$

Donde S_e , es la concentración de materia orgánica en el efluente, $mg\ L^{-1}$; S_i , es la concentración de la materia orgánica en el afluente antes de mezclar, ($mg\ L^{-1}$); después de mezclar el agua residual a tratar, ($mg\ L^{-1}$).

La ecuación 64 es equivalente a la cinética de reacción de un sustrato tal como DBO, formulado de acuerdo con una derivada de primer orden propuesto por, (Phelps, 1944):

$$\frac{dL_t}{dt} = -k L_t \quad (64)$$

Donde L_t es la cantidad de DBO de la primera fase que permanece en el agua en el tiempo t (día), y k es la constante de reacción (d^{-1}). La integración de la ecuación 33a entre $(C_{POC})_e$ y $(C_{POC})_i$, $t = 0$ y t ; resulta en la ecuación 65:

$$\frac{S_e}{S_i} = e^{-kt} \quad (65)$$

Combinando la ecuación 64 con la ecuación 65, el parámetro k puede explicarse en términos de h y k_0 (ecuación 66); de la misma manera t es igual a $w x Q^{-1}$ (ecuación 66); transformar una expresión matemática dependiente de los principios de la cinética por relaciones geométricas asociadas con la longitud del tramo a lo largo del río, tal como lo ha propuesto experimentalmente Howland (1958)

$$k = f h k_0 \quad (66)$$

$$t = C x / Q^n \quad (67)$$

Donde C : constante y n : exponente.

Al sustituir la ecuación 66 en la 63 y combinar la constante, se puede obtener la ecuación 68 propuesta por Schulze, (1960) y Germain, (1966):

$$\frac{S_e}{S_i} = e^{-k x / Q^n} \quad (68)$$

La ecuación 68 se ha modificado para crear expresiones matemáticas empíricas, para la tasa de eliminación de materia orgánica en tres secciones a lo largo del río.

$$S_e = S_i \exp \left[-kx \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^a (Q)^{-n} \right] \quad (69)$$

Donde x_1 , x_2 , son las longitudes de las secciones a lo largo del río, donde se midió la materia orgánica, la descarga Q y los parámetros a estimar son k , a , n .

Escenario 3. Difusión advectiva sin transformación bioquímica.

Se supone un fluido en movimiento en el que se ha vertido una masa de contaminante. La difusión será tanto molecular como advectiva, (Tablas 4 y 19). La difusión advectiva puede ser más significativa que la molecular. El flujo es, por lo tanto, la difusión molecular de Fick, considerada anteriormente; (ecuacion 70):

$$q = C_A U_A = -D_M \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{mas la difusión advectiva:}$$

$$q = S_A U_A + S_A U \quad (70)$$

Donde S : es la concentración del contaminante A . Se propone sustituir, S_A por S . U_A es la velocidad de advección instantánea del contaminante A ; así mismo U , velocidad de advección instantánea sustituye a U_A . De manera similar, D es la difusión molecular y en primer lugar se supone que es la misma en todas las direcciones, siendo:

$$q = -D \frac{\partial s}{\partial t} + SU \quad (71)$$

La ecuación de continuidad solo para la difusión

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\partial CS}{\partial x} \quad (72)$$

Al combinar las ecuaciones 64 y 65, para una constante D, se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial S}{\partial x} + US \right) = D \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - \frac{\partial(US)}{\partial x} \quad (73)$$

En tres dimensiones, la ecuación 74 es la ecuación de advección-difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 S - \nabla US \quad (74)$$

La ecuación de difusión molecular es:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (75)$$

La ecuación básica de transporte unidimensional y de difusión turbulenta para la transferencia de masa, considerando que no existe una tasa de producción química o biológica, es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - U \frac{\partial S}{\partial x} \quad (76)$$

Ademas, considerando la variación temporal de la masa de POC ($\frac{dC_{POC}}{dt}$) está definida por dos componentes que representan el flujo molecular: $D_x \frac{\partial^2(C_{POC})}{\partial x^2}$) y el flujo

adectivo $-U \frac{\partial(C_{POC})}{\partial x}$), donde U es la velocidad advectiva, tal como se expresa en la ecuación 77, que es la solución analítica, (Tabla 19)

$$(C_{POC})_e(x, t) = \frac{(C_{POC})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial C_{POC}}{\partial x} \quad (77)$$

Escenario N 4: Difusión advectiva con transformación bioquímica.

El modelo combina los procesos de difusión molecular (escenario 1), transformación bioquímica (escenario 2), difusión advectiva (escenario 3) y la sorción / desorción, como se muestra en la (Tabla 19).

Considerando que la difusión será tanto advectiva como molecular. Y como se dijo anteriormente, la variación temporal de la masa POC , $\left(\frac{dC_{POC}}{dt}\right)$ está definida por dos componentes que representa el flujo por difusión molecular, $Dx \frac{\partial^2(C_{POC})}{(\partial x^2)}$ y el flujo advectivo $-U \frac{\partial(C_{POC})}{\partial x}$ donde U es la velocidad advectiva, expresada en la ecuación 78:

$$(C_{POC})_e(x, t) = \frac{(C_{POC})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial(C_{POC})}{\partial x} \quad (78)$$

En el escenario 4, en las Tablas 4 y 19, se simula la masa $POCs$ que es transportada e influenciada por cuatro procesos que ocurren a lo largo de los canales en la red de drenaje superficial. Los procesos involucrados dependen de la velocidad de movimiento del fluido (difusivo y advectivo), la actividad de los $POCs$, la transformación bioquímica realizada

por los microorganismos y la proporción de *POCs* sorbido / desorbido de la matriz sólida (sedimentos) en el lecho del canal. El modelo está acoplado y comprende los procesos de difusión molecular (escenario 1), la transformación bioquímica (escenario 2), la difusión advectiva (escenario 3) y la sorción / desorción, como en la ecuación 79.

$$(C_{POC})_e(x, t) = \frac{(C_{POC})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial(C_{POC})}{\partial x} + S_i e^{\left(\frac{-kd}{Q^n}\right)} + k_d C_s \quad (79)$$

Donde Kd : coeficiente de partición, distribución o división, C_s masa absorbida por unidad de masa de sorbente en ($\mu\text{g/kg}$).

3.5.2.4. Modelo de Transformación de POCs en el río Tucutunemo

El modelo de transformación de contaminantes en el agua y los sedimentos en el río, es un componente de la ecuación de balance de masa del sustrato, que se expresa mediante la siguiente ecuación general:

$$\begin{aligned} &\text{Velocidad de acumulación del sustrato en los límites del sistema} = \\ &\text{Cantidad de sustrato que ingresa al sistema} - \\ &\text{Cantidad de sustrato que abandona el sistema} + \\ &\text{Velocidad de utilización del sustrato por microorganismos} \end{aligned} \quad (80)$$

La tasa de utilización del sustrato por microorganismos, se ha definido a partir de la ecuación de Monod (Monod, 1949) según la cantidad de nuevas células producidas es la misma para un sustrato dado:

$$r_{su} = - \frac{\mu_m X S}{Y (K_s + S)} \quad (81)$$

Donde μ_m es la tasa máxima de crecimiento específico del microorganismo, 1 / tiempo, K_s la media velocidad constante, la concentración de sustrato a la mitad de la tasa máxima de crecimiento, unidad de masa / volumen, S concentración de sustrato que limita el crecimiento, masa por unidad de volumen. El término μ_m/Y se sustituye por k , definido como la utilización máxima del sustrato por unidad de masa de microorganismo:

$$k = \frac{\mu_m}{Y} \quad (82)$$

En este estudio, se propone la modificación de la ecuación de Monod para estimar la tasa de utilización de sustrato (POCs) por microorganismos, (Lindgren, 1983; Freytez *et al.*, 2019c):

$$r_{su} = \frac{dS}{dt} = \frac{aS}{(S+b)} \quad (83)$$

Donde a es un coeficiente que representa la siguiente expresión matemática de acuerdo con la ecuación 48, que se define como:

$$a = \frac{\mu_m X}{Y} \quad (84)$$

El coeficiente b es equivalente a la velocidad media constante en la ecuación 84. L

$$k_m = \frac{W_{\mu} X}{QY} \quad (85)$$

3.5.3. Etapa 3. Calibración de modelos para el transporte de POCs en el río Tucutunemo

Los modelos que contienen parámetros se calibran con datos reales. Los parámetros

de modelos son estimados con intervalos de confianza aproximados. Los intervalos que no contienen al 0 indican que el parámetro del modelo es estadísticamente significativo al nivel de confianza establecido. Para ajustar los valores simulados con los observados, generalmente se utilizan métodos de calibración automática o de intento-error. En esta etapa se relaciona la respuesta del modelo (Variable dependiente) con los valores encontrados de residuos de POCs, (variable independiente). Los estadísticos resumidos para el modelo ajustado, son:

- R^2 , representa el porcentaje de la variabilidad en Y que ha sido explicado por el modelo de regresión ajustado, que va de 0% a 100%.
- R^2_{Ajustado} es el estadístico R-cuadrada, ajustado para el número de coeficientes en el modelo. Este valor se usa frecuentemente para comparar modelos con diferente número de coeficientes.
- Error típico de estimación, es la desviación típica estimada de los residuos (las desviaciones alrededor del modelo). Este valor se usa para crear límites de predicción para nuevas observaciones.
- Error Medio Absoluto, es el valor absoluto promedio de los residuos.
- Estadístico Durbin-Watson – una medida de la correlación serial en los residuos. Si los residuos varían aleatoriamente, este valor debiera ser cercano a 2. Un valor “p” pequeño indica un patrón no aleatorio en los residuos. Para datos registrados en el tiempo, un valor-P pequeño podría indicar que alguna tendencia en el tiempo no ha sido explicada.

- Autocorrelación Residual de Retardo 1, es la correlación estimada entre residuos consecutivos, en una escala de -1 a 1 . Valores alejados del 0 indican que en el modelo quedan estructuras significativa sin explicar.

El modelo de la línea recta, (Riu y Boqué, 2007) es el más usado, en parte por su simplicidad y consiste en encontrar la recta de calibración que mejor se ajuste a una serie de “n” puntos experimentales donde cada punto del plano esta definido por una variable X (Variable independiente) que puede ser concentración de POCs que se transporta en cada periodo climático o año de estudio y una variable dependiente Y , que puede ser una respuesta instrumental.

La recta de calibración está definida por los coeficientes: b_0 u ordenada al origen y b_1 o pendiente de la recta de calibrado. La expresión matemática que define la relación entre las variables tiene la forma general de la Ecuación 54:

$$Y = b_0 + b_1 X \quad (86)$$

La calibración consiste en encontrar los coeficientes de la recta de estimación para definir la forma como las variables se relacionan. Luego se calcula el coeficiente de determinación R^2 , para verificar el porcentaje de la variación total que explica el modelo.

3.5.4. Etapa 4. Validación de Modelos para el transporte de POCs en el río Tucutunemo

La validación consiste en examinar el modelo de predicción con datos de la cuenca y verificar su comportamiento. Los resultados de la validación de un modelo, confirman

que el modelo es adecuado para la finalidad del estudio y es tan importante como su establecimiento. La validación permite comprobar las bondades del modelo y establecer su grado de confiabilidad y rangos de utilización. Los modelos que se ajustan a una línea recta se pueden validar mediante el cálculo del coeficiente de determinación R^2 , (Riu y Boqué, 2007).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (87)$$

El coeficiente de determinación R^2 y el examen visual del gráfico de residuales constituye una potente herramienta que es suficiente en la mayoría de los casos para comprobar la validez de un conjunto de puntos experimentales en un modelo de línea recta.

El estadístico R^2 , indica cuanto de la variación total es explicado por el modelo y toma valores en el rango -1 a 1. Cuando R^2 toma valores superiores a 0.99, entonces se garantiza la bondad de ajuste de los puntos experimentales en la recta de calibrado.

3.5.5. Formulación de Hipótesis

Para el transporte y transformación de POCs, se formulan las siguientes hipótesis. Todas las pruebas se realizan con nivel de confianza de 95%.

Hipotesis para el Transporte de POCs.

Se plantean dos posibilidades:

H₀: Los POCs en el río Tucutunemo, se transportan según el modelo de isothermas de adsorción.

H₁: Los POCs en el río Tucutunemo, no se transportan según el modelo de isothermas de adsorción.

H₀: Los POCs en el río Tucutunemo se transportan según el modelo de advección-difusión

H₁: Los POCs en el río Tucutunemo no se transportan según el modelo de advección-difusión.

Hipotesis para la transformación de POCs

H₀: El sustrato de microorganismos, produce transformación de los POCs

H₁: El sustrato de microorganismos no produce transformación de los POCs.

Hipotesis correlacional para la calibración del modelo

H₀: Los parámetros del modelo desarrollado se ajustan bien a los valores observados con $R^2 \geq 0,7$

H₁: Los parámetros del modelo desarrollado no se ajustan bien a los valores observados con $R^2 < 0,7$.

Hipotesis para la validación del modelo

H₀: El coeficiente R^2 , valida el modelo con valores mayores iguales a 0,7

H₁: El coeficiente R^2 , no valida el modelo con valores menores a 0,7.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen y discuten los hallazgos derivados de lo que ha ocurrido en el estudio, destacándose las diferencias entre grupos y la significación estadística. Se debe incluir las posibles limitaciones del estudio como ejemplo, los problemas de diseño y dificultades en la recolección de datos. Siguiendo el orden de los objetivos planteados, se presentan los siguientes resultados.

4.1. Caracterización de los POCs en agua y sedimentos en el río Tucutunemo.

La caracterización de POCs en el río Tucutunemo se hizo tomando nuestras aleatorias de una población de estudio formada por un número infinito de puntos o unidades de observación en el río por donde circula agua, sedimentos, residuos de POCs y otros materiales, que son transportados a otros reservorios o cuerpos de agua. El tamaño de la muestra “**n**”, se calculó utilizando la ecuación propuesta por Martínez (2000) y Anderson (2008), aplicada a poblaciones infinitas, de la siguiente manera.

$$n = \frac{Z^2 P*Q}{E^2} = \frac{(1,96)^2 * 0,5 * 0,5}{(0,08)^2} \approx 150$$

Donde Z = 1,96 para 95% de nivel de confianza; P = 0,5 (probabilidad de éxito); Q = 0,5 (probabilidad de fracaso); se asume un error, E = 8%.

En correspondencia con al plan de muestreo de la presente investigación se colectaron un total de 126 muestras simples, incluidas dentro del tamaño de la muestra, calculado con la fórmula anterior.

Para caracterizar los POCs en el río Tucutunemo, se examinaron las muestras de agua y sedimentos en el periodo, desde abril de 2013 hasta abril de 2016, detectándose ocho (8) plaguicidas organoclorados de un total de catorce (14), que constituían el kit de calibración para este análisis, los cuales son como sigue: aldrín, dieldrín, p.p'-DDD, p-p'-DDE, p.p'-DDT, endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT.

En la Figura 8, se muestran las características geomorfológicas que influyen en el transporte de los POCs como son: pendiente del terreno de la cuenca del río Tucutunemo, perfil longitudinal de elevaciones del terreno en el eje del río y perfil de pendientes (%) del cauce y las estaciones de medición de los POCs.

Las estadísticas zonales extraídas mediante el programa ArcGIS V.10 de las clases de pendientes observadas (%), son asociadas al área de cobertura, como sigue: 0 y 12%: 35 km² (31%); 13 y 27%: 29 km² (25%); 28 y 41%: 30 km² (26%); 42 y 61%: 16 km² (14%); 62 y 240%: 4 km² (4%). (Cárdenas *et al.*, 2018).

Los perfiles de elevación y pendiente del cauce del río se presentan con las estaciones de medición de los POCs, que se encuentran ubicadas desde la desembocadura

hacia las cabeceras en forma aproximada: E3: 1.000 m, 3%; E2: 5.000 m, 6% y E1: 10.000 m, 8%. (Cárdenas *et al.*, 2018).

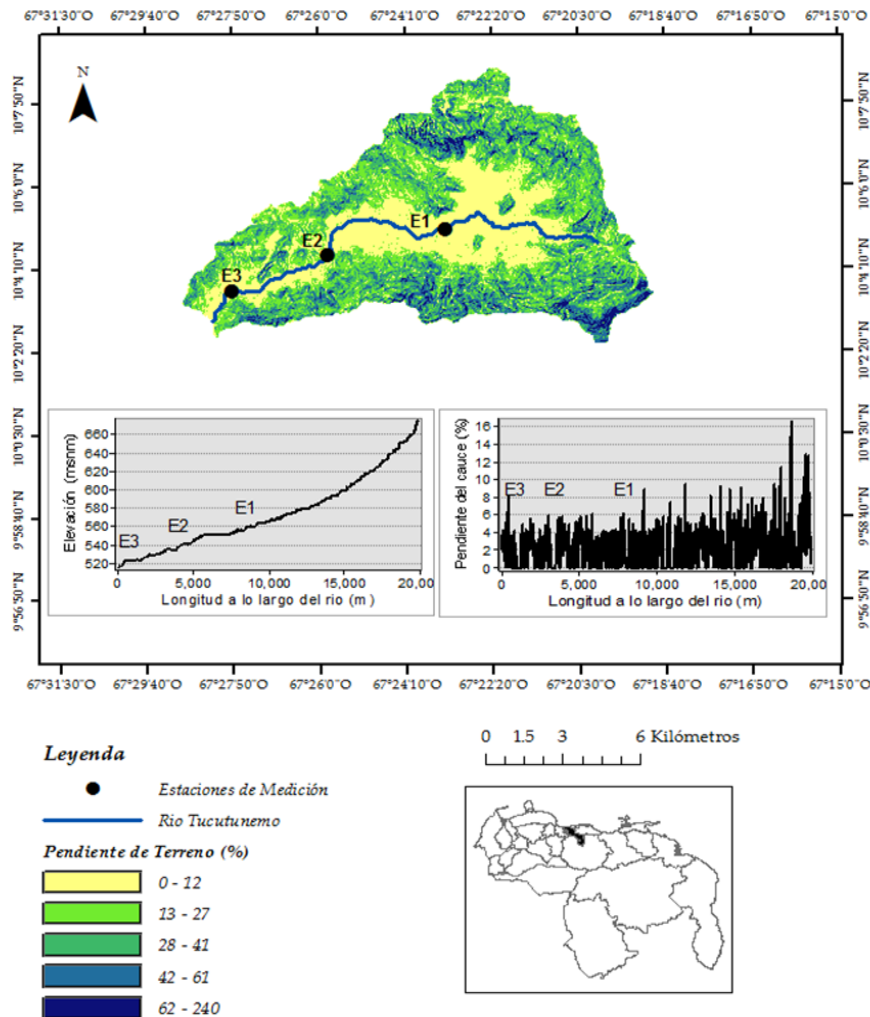


Figura 8. Pendiente de terreno de la cuenca del río Tucutunemo incluyendo perfil longitudinal de elevaciones del terreno (msnm) en el eje del río y perfil de pendientes (%) del cauce con las estaciones de medición de POCs. Fuente: Cárdenas *et al.*, (2018).

En general, el perfil de pendientes muestra, que al menos 15 km de longitud a lo largo del río desde la desembocadura hacia la cabecera de la cuenca, revelan que la

pendiente del cauce del río, varía entre 0 y 8%; la cual es considerada como suave, según Guevara y Cartaya, (2004).

Para obtener una visión general de la actividad agrícola de la cuenca del río Tucutunemo, en la Figura 9 se presenta un mapa de uso y cobertura de la tierra, obtenida mediante la aplicación de un método de clasificación supervisada de una imagen del satélite Landsat 8, del 30 de abril de 2015, (U.S. Geological Soil Survey, 1999; Cárdenas *et al.*, 2018).

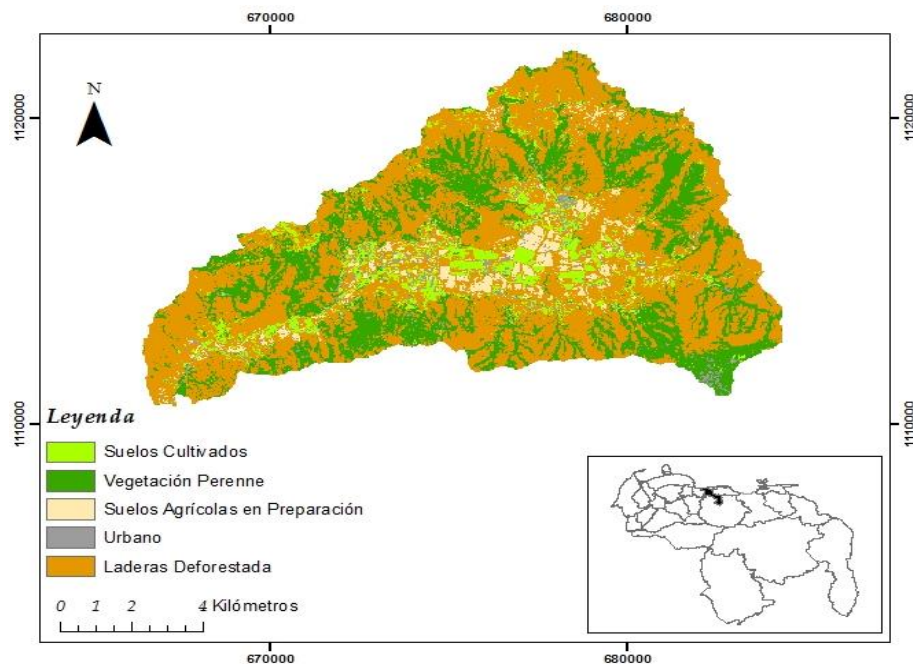


Figura 9. Mapa de uso y cobertura de la tierra en la cuenca del río Tucutunemo, municipio Zamora, estado Aragua. Imagen obtenida del satélite Landsat 8, cedida por el U.S. Geological Soil Survey. Cárdenas *et al.*, (2018).

Los usos y coberturas terrestres extraídas mediante ArcGIS V. 10, indican la siguiente distribución en términos de área: 1) suelos cultivados: 8,87 km² (7,6 %); 2)

vegetación perenne: 26,67 km² (31,09 %); 3) suelos agrícolas en preparación: 4,88 km² (4,93 %); 4) urbano: 2,77 km² (3,23 %) y 5) laderas deforestadas: 68,73 km² (68,52%). (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021a).

De acuerdo con esta información se considera que los suelos cultivados y suelos agrícolas en preparación, pueden integrarse en una sola unidad cartográfica, identificada como “suelos agrícolas”, con una superficie de 13,75 km², equivalente a 11,79 % de la superficie total, estimada en 116,67 km².

Según la información climatológica disponible, la zona de estudio registra una precipitación media anual de 890,2 mm, que se distribuye en dos períodos bien marcados, uno “lluvioso” que incluye los meses desde mayo hasta octubre y otro “seco”, desde noviembre hasta abril, inclusive. Presenta un clima cálido, con temperaturas que varían entre los 20° y 35° C, según la intensidad de los vientos y la presencia de nubosidad, Olivar *et al.*, (2006).

Los resultados de los POCs, se presentan en dos secciones. En primer lugar, se muestra el comportamiento de los “POCs totales”, en cada estación de muestreo y en segundo lugar, se exponen los resultados de los “POCs individuales”, en las estaciones de monitoreo, de la siguiente manera.

4.1.1. Resultados de la caracterización de los POCs totales en agua y sedimentos en el río Tucutunemo.

En las Tablas 5 al 8, se presentan las concentraciones de los POCs totales en agua

y sedimentos, obtenidas en el río Tucutunemo, en las épocas seca y lluviosa, del lapso, desde el año 2013 al 2016.

En las Tablas 5 y 6, se muestran las concentraciones totales de los POCs **en agua**, para el período seco y lluvioso. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Tabla 5. Concentraciones totales de los POCs en **agua** ($\mu\text{g L}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en el período **seco** de los años: 2013-2016. Fuente, Cárdenas *et al.*, (2018; 2021b).

POCs	2013			2014			2015			2016		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
ALDRÍN	0,002	0,009	0,012	0,019	0,009	0,027	0,034	0,009	0,027	0,004	0,003	0,003
DIELDRÍN	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004	0,008	0,024	0,022	0,004	0,003	0,003
p,p'-DDD	0,002	0,002	0,005	0,007	0,012	0,012	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,003
p,p'-DDE	0,003	0,002	0,005	0,009	0,008	0,007	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004
p,p'-DDT	0,002	0,005	0,005	0,009	0,006	0,004	0,009	0,006	0,004	0,010	0,003	0,003
ENDRÍN	0,001	0,005	0,003	0,021	0,018	0,029	0,004	0,007	0,003	0,001	0,003	0,002
o,p'-DDE	0,003	0,006	0,004	0,004	0,006	0,003	0,004	0,006	0,003	0,005	0,002	0,004
o,p'-DDT	0,002	0,011	0,008	0,005	0,029	0,045	0,004	0,010	0,011	0,002	0,005	0,002

Se observa en las Tablas 5 y 6, concentraciones totales de POCs en **agua** muy variadas, en algunos casos con valores bajos, en el límite de detección y en otros, ligeramente más altos tanto en la época seca como en la lluviosa de los años de estudio. Estos resultados son un indicador de la actividad agrícola, el uso frecuente, la persistencia y la naturaleza hidrofóbica de los POCs.

Tabla 6. Concentraciones totales de los POCs en **agua** ($\mu\text{g L}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en el período **lluvioso** de los años: 2013-2016. Fuente, Cárdenas *et al.*, (2018; 2021b).

POCs	2013			2014			2015			2016*		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
ALDRIN	0,011	0,012	0,013	0,012	0,005	0,005	0,021	0,021	0,011			
DIELDRIN	0,001	0,002	0,007	0,002	0,002	0,003	0,018	0,008	0,021			
p.p'-DDD	0,002	0,002	0,006	0,004	0,009	0,010	0,001	0,002	0,004			
p.p'-DDE	0,004	0,005	0,009	0,012	0,012	0,010	0,007	0,013	0,021			
p.p'-DDT	0,014	0,009	0,006	0,014	0,011	0,007	0,016	0,016	0,008			
ENDRIN	0,002	0,005	0,003	0,012	0,008	0,003	0,001	0,001	0,002			
o.p'-DDE	0,007	0,006	0,006	0,008	0,015	0,022	0,010	0,021	0,027			
o.p'-DDT	0,007	0,011	0,005	0,011	0,011	0,010	0,001	0,001	0,005			

(*) No se hizo mediciones en la época lluviosa de 2016.

En las Tablas 7 y 8 se muestran las concentraciones totales de los POCs en **sedimentos**, obtenidas de tres estaciones del río Tucutunemo en las épocas seca y lluviosa del lapso de estudio, años 2013 al 2016.

Tabla 7. Concentraciones totales de los POCs en **sedimentos** ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en periodo **seco**, años 2013 al 2016. Fuente, Cárdenas *et al.*, (2018)

POCs	2013			2014			2015			2016		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
ALDRIN	2,793	2,030	3,160	3,087	2,520	2,587	3,467	2,577	2,150	3,987	4,800	4,370
DIELDRIN	0,993	1,170	1,627	2,897	4,377	2,557	1,407	2,997	6,587	1,260	2,750	2,547
p.p'-DDD	0,333	0,413	1,123	1,267	0,983	0,977	0,323	0,340	0,473	0,357	0,303	0,640
p.p'-DDE	1,423	2,677	2,030	2,433	1,130	1,807	2,433	1,130	1,807	2,683	2,313	2,470
p.p'-DDT	1,537	2,170	1,697	1,277	0,777	1,167	1,300	0,777	1,167	2,493	2,377	4,280
ENDRIN	1,393	1,157	1,313	1,737	1,290	4,030	2,593	5,913	6,827	1,240	1,183	2,013
o.p'-DDE	0,953	1,573	1,840	1,017	1,277	1,093	1,017	1,277	1,093	1,117	1,707	2,933
o.p'-DDT	0,997	1,050	1,253	0,933	3,130	3,893	0,800	1,513	4,960	0,413	1,127	1,777

Se observa concentraciones POCs, algunas veces, con tendencia a la acumulación y en otras, los resultados registran poca variabilidad, desde E1 a E3.

Tabla 8. Concentraciones totales de POCs en **sedimentos** ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), medidos en tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo **lluvioso** de los años: 2013 al 2016. Fuente, Cárdenas *et al.*, (2018; 2021).

POCs	2013			2014			2015			2016*		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
ALDRIN	3,190	3,757	3,653	5,213	5,563	4,677	5,463	5,843	7,610			
DIELDRIN	1,147	1,167	1,690	1,613	3,337	3,577	3,127	4,730	6,163			
p.p'-DDD	0,333	0,290	1,040	0,383	1,360	1,127	0,473	1,190	1,557			
p.p'-DDE	2,170	2,180	2,580	3,510	1,903	2,763	4,670	6,133	7,137			
p.p'-DDT	1,870	2,037	2,107	3,257	2,073	3,053	5,567	5,900	7,660			
ENDRIN	1,393	1,690	1,627	1,680	1,903	1,310	2,067	2,460	7,430			
o.p'-DDE	1,093	1,640	2,453	1,350	2,423	2,850	3,143	5,187	4,000			
o.p'-DDT	1,593	1,323	1,227	0,767	0,587	0,907	2,813	5,310	4,353			

(*) No se hizo mediciones en la época lluviosa de 2016.

En la Tabla 5 se muestran concentraciones altas de POCs en agua, en los años 2014 al 2015, para el aldrín (E3) ($0,027 \mu\text{g L}^{-1}$); y las concentraciones más bajas, en el periodo 2013 al 2016, en la (E3) para el plaguicida o.p'-DDD en el intervalo $0,003- 0,004, \mu\text{g L}^{-1}$

En las Tablas 7 y 8 se observa que las concentraciones POCs en sedimentos en los periodos lluviosos son mayores que las registradas en los periodos secos, lo cual puede deberse al fenómeno de difusión-advección, es decir a la afinidad de los POCs por las diminutas partículas de sedimentos y el incremento del caudal del río en la época lluviosa, lo que produce mayor arrastre de sedimentos.

En la Tabla 9, se presenta las concentraciones totales de POCs para agua y sedimentos, observados por estaciones de monitoreo y según el periodo climático del río Túcunemo del año 2015.

Tabla 9. Concentraciones totales de POCs, en agua y sedimentos, por estaciones de medición y según el periodo climático del año 2015. Fuente: Elaboración propia.

Periodo climático	Agua, ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Sedimentos, ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3
Periodo seco	0,073	0,072	0,078	13,340	16,524	25,063
Periodo lluvioso	0,075	0,083	0,098	27,323	36,753	45,910

En el ANEXO V, se presenta la concentración de los POCs para las repeticiones M1, M2 y M3 de las muestras de agua y sedimentos en cada estación, en los periodos seco y lluvioso del año 2015, como parte de los datos logrados en esta investigación.

Utilizando esta información, en la Figura 10 se presenta los resultados obtenidos para los POCs totales en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), para el río Túcunemo, en abril al final del periodo seco y en octubre al final del periodo lluvioso del año 2015.

Se representa en el eje de las abscisas, la codificación según la estación de monitoreo seguida del mes de muestreo; como ejemplo la secuencia: E1_04, E2_04 y E3_04 que corresponden a la Estación 1 (E1), Estación 2 (E2) y Estación 3 (E3), en el mes de abril (04) o periodo seco, respectivamente. En el eje de las ordenadas se muestran los residuos de POCs totales.

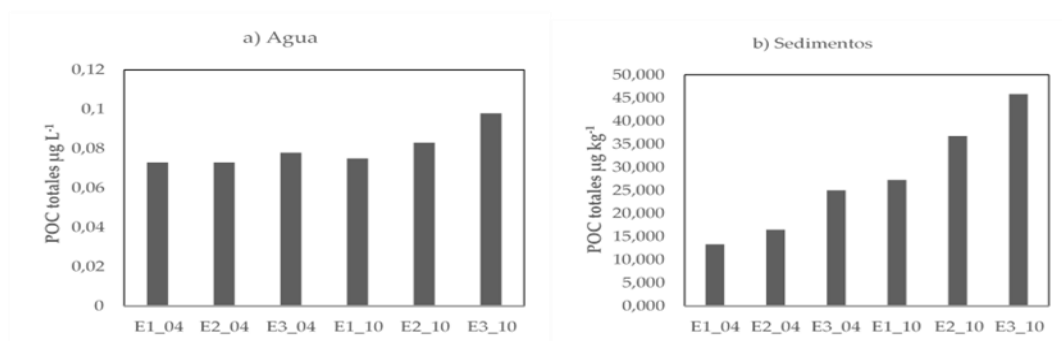


Figura 10. Concentraciones de POCs totales medidos: a) en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y b) en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), en tres estaciones y dos periodos climáticos del río Tucutunemo, año 2015. Fuente: Cárdenas, *et al*, (2018).

En general se observa que los POCs totales medidos en **agua** en el río Tucutunemo, muestran una tendencia de acumulación desde la estación E1 hasta la estación E3 y desde el periodo seco hasta el lluvioso, (Figura 8a). En este caso, los POCs medidos en agua, durante el periodo seco, variaron como sigue: desde 0,073 hasta 0,078 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en el periodo lluvioso desde 0,075 hasta 0,098 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esta variación representa un incremento de 6,85 % de los POCs totales en el periodo seco y de 30,67 % en el periodo lluvioso.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Romero (2002) en las aguas del lago de Valencia - Venezuela, para el p.p'-DDE y lindano, que variaron en el intervalo entre 0,003 y 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$, para la campaña de muestreo de julio y entre 0,002 y 0,121 para estos mismos plaguicidas en la campaña de noviembre, se observa que en el lago de Valencia la concentración del p.p'-DDE es menor que las registrada en el río Tucutunemo.

Comparando estos resultados con los obtenidos por Zhou *et al*, (2006) en aguas del

río Qiantang en China; que reportan POCs totales que varían desde 0,008 hasta 0,269 $\mu\text{g L}^{-1}$, se observa que estas concentraciones son más altas que las registradas en el río Tucutunemo.

Aunque es evidente el incremento de los POCs totales en agua, tanto en el periodo seco como en el lluvioso; sin embargo, en ambos periodos los POCs totales en agua fueron inferiores a 0,2 mg L^{-1} , que es el límite máximo permitido por la normatividad venezolana establecido en el decreto 883 de la República Bolivariana de Venezuela (1995), por lo cual las aguas del río Tucutunemo se clasifican como aguas del sub-tipo 2A, es decir, aguas aptas para el riego de vegetales destinados al consumo humano.

Sin embargo, los resultados de los POCs totales encontrados en las aguas del río Tucutunemo, serían alarmantes si se evaluaran con los criterios de calidad del agua dulce de la Agencia de Protección del Ambiente, (EPA: Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés) para el DDT y sus metabolitos, que establece 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ como límite crítico para un promedio de 24 horas, (EPA, 2003; EPA, 2016).

Simultáneamente, los POCs totales medidos en **sedimentos** (peso seco) mostrados en la Figura 10b, variaron desde la Estación 1 hasta la Estación 3 dentro del periodo seco y lluvioso, como sigue: en el primer periodo, desde 13,340 hasta 25,063 $\mu\text{g kg}^{-1}$; y en el segundo, desde 27,323 hasta 45,910 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

Comparando las concentraciones de POCs totales en sedimentos del río Tucutunemo, con las registradas en el embalse de Guanting en Beijing, en donde se

analizaron un total de 21 POCs, se observa que el intervalo de concentración varió desde 5,250 hasta 33,400 $\mu\text{g kg}^{-1}$, (Xue *et al*, 2006).

Estas concentraciones son menores que las encontradas en el periodo lluvioso del río Tucutunemo en donde los aportes de POCs registrados en los sedimentos, responden al lavado del suelo agrícola por efecto de las lluvias o por el agua de riego proveniente de los pozos.

La notable diferencia de los resultados de los residuos de POCs en agua con respecto a los registrados en los sedimentos se debe a que estos compuestos son hidrofóbicos, con afinidad por las diminutas partículas de los sedimentos (Elder & Weber, 1980; Guevara, 2016; Cárdenas *et al*, 2018).

4.1.2. Resultados de la caracterización de los POCs individuales en agua y sedimentos en el río Tucutunemo.

En las Figuras 11 y 12 se presentan los resultados individuales de los POCs en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) del río Tucutunemo, utilizando la misma codificación aplicada en la Figura 10.

Cada componente, de cada gráfico de las Figuras 11 y 12, muestran una caja, cuyos extremos representan el recorrido intercuartílico dentro del cual se visualiza la variabilidad de los datos, la asimetría, el promedio aritmético signo (+) y la mediana o línea divisoria dentro de la caja; ambos como medidas de tendencia central.

En las Figuras 11a y 12a se muestran los resultados para el aldrín en aguas y sedimentos del río Tucutunemo.

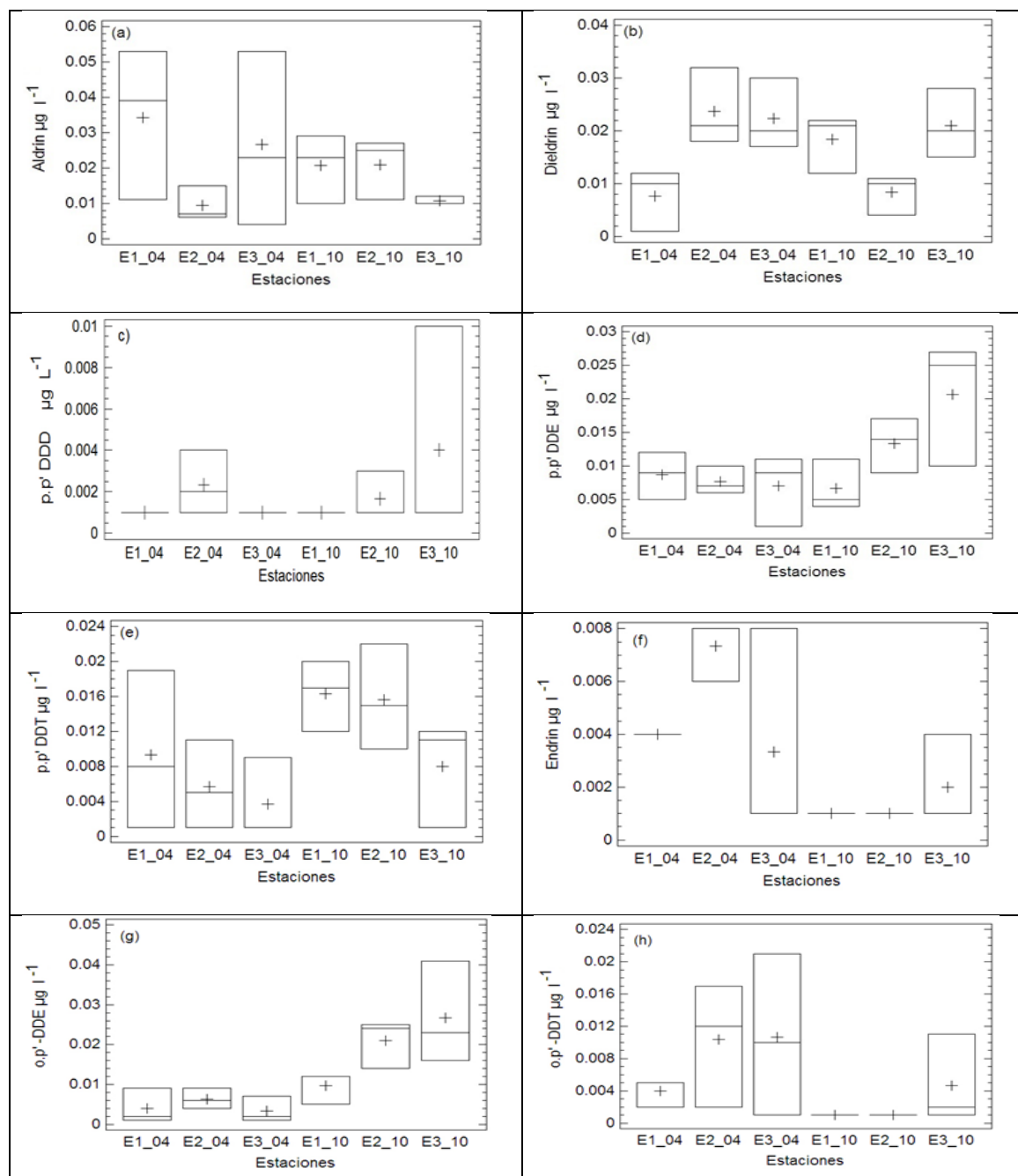


Figura 11. Concentración de POCs ($\mu\text{g L}^{-1}$) en **agua** en el río Tucutunemo: a) aldrín; b) dieldrín; c) p,p'-DDD; d) p,p'-DDE; e) p,p'-DDT; f) endrín; g) o,p'-DDE y h) o,p'-DDT, año 2015. Fuente: (Cárdenas *et al.*, 2018).

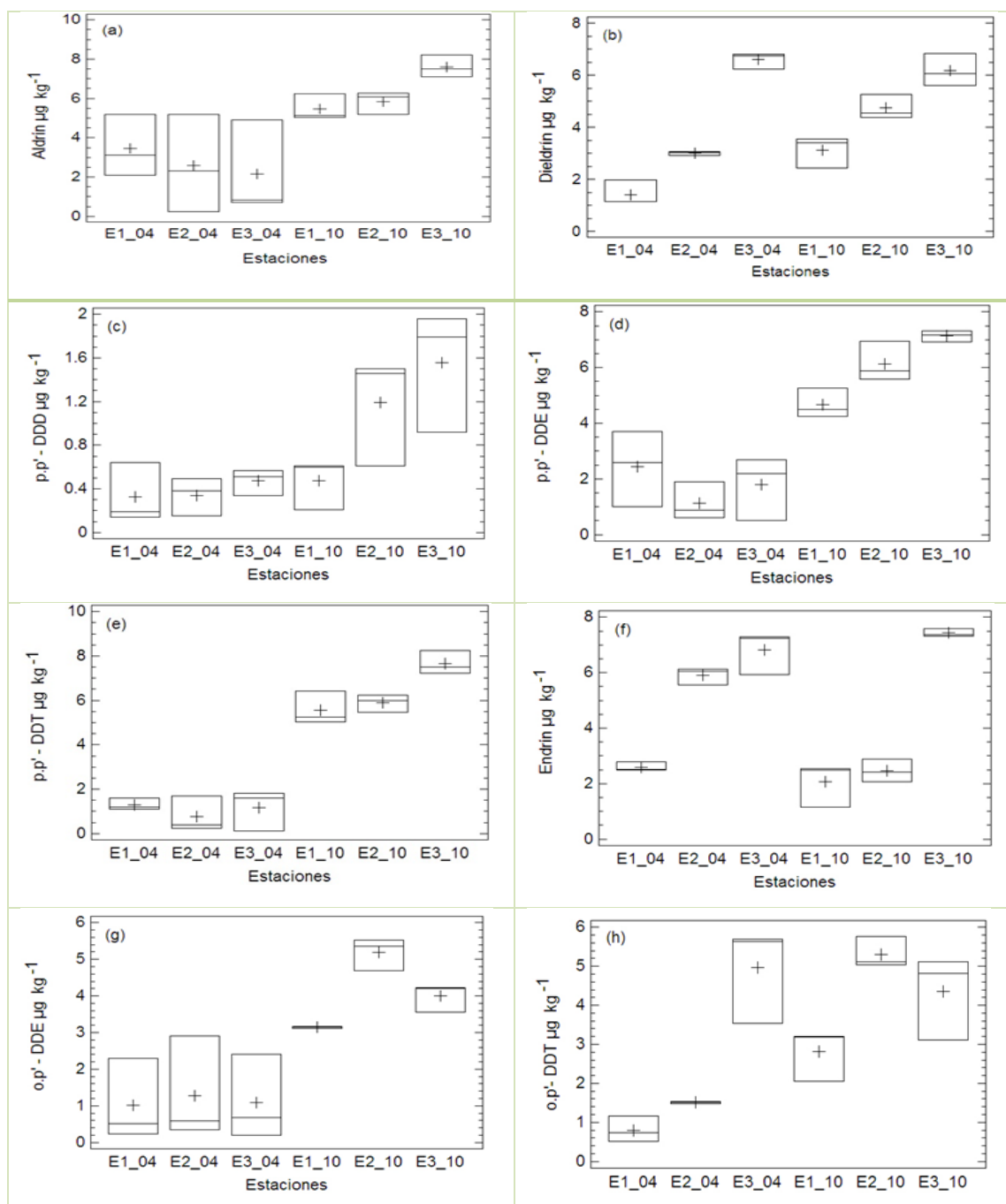


Figura 12. Concentración de POCs en **sedimentos** (µg kg⁻¹), en el río Tucutunemo: a) aldrín; b) dieldrín; c) p,p'-DDD; d) p,p'-DDE; e) p,p'-DDT; f) endrín; g) o,p'-DDE y h) o,p'-DDT, año 2015. Fuente: Cárdenas *et al*, (2018).

En el agua (Figura 11a), se observa en el aldrín una ligera concentración más alta en la época seca que en la lluviosa; variando entre 0,004 y 0,053 $\mu\text{g L}^{-1}$ y desde 0,010 hasta 0,029 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. En esta Figura, los diagramas de cajas se solapan; indicando que no existen diferencias significativas en las concentraciones del aldrín en aguas del río Tucutunemo entre estaciones de medición y períodos climáticos del año 2015.

Al comparar los valores del aldrín en aguas del río Tucutunemo, (Tabla 5) con los encontrados para este plaguicida, en el río Densu de la República de Ghana, cuyo rango de variación se reporta entre 0,010 y 0,020 $\mu\text{g L}^{-1}$, se evidencia que la concentración del aldrín en aguas del río Tucutunemo son más altas que las del río Densu, (Kuranchie-Mensah *et al*, 2012).

También, Astiz (2012) reporta concentraciones de aldrín en aguas del río Cataniapo en Venezuela, en el intervalo desde 0,019 hasta 0,072 $\mu\text{g L}^{-1}$; más altas que en el río Tucutunemo. Aunque el uso del aldrín está prohibido en Venezuela, sin embargo debido a la escasez de plaguicidas alternativos, algunos agricultores de la cuenca del río Tucutunemo, aun lo usan bajo su responsabilidad.

En los sedimentos, en la Figura 12a, se observa que la concentración de aldrín varía entre 0,23 y 8,22 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Esta variabilidad es mayor en la época seca comparada con la lluviosa. Se observa una tendencia a la estabilidad de las concentraciones del aldrín en los sedimentos con un ligero incremento hacia la estación E3. El área de cultivo se encuentra adyacente al río Tucutunemo como se muestra en la Figuras 12, lo que permite inferir que

el aldrín está siendo aplicado al suelo y trasladado al río por escorrentía, en forma permanente.

El origen del aldrín en el agua del río se basa en la interacción del medio suelo-agua. El aldrín aplicado al suelo agrícola puede ser sometido a procesos de transformación química y bioquímica: retardo y biodegradación, respectivamente. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

En el caso de la biodegradación, una vez que el aldrín ha sido desorbido del suelo agrícola hacia la masa-solución y se encuentra en una fase acuosa se incrementa su bioaccesibilidad, pudiendo ocurrir una transformación bioquímica efectuada por los microorganismos presentes en el suelo agrícola desde aldrín a dieldrín; según la cual la enzima oxigenasa influye en el metabolismo catalizando la inserción de un átomo de oxígeno presente entre átomos de carbono doblemente unidos formando un arreglo triangular, conocido como epóxido (Vogel *et al.*, 1987; Guevara, 2016; Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Esta biodegradación podría dar lugar a un proceso de atenuación del aldrín en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo; sólo en el escenario de que haya cesado la aplicación de este POC; lo que es poco probable.

En las Figura 11b y 12b se presentan los resultados para el dieldrín en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En el agua, en la Figura 11b se observa que la mayoría de los diagramas de caja se traslapan; lo que representa estabilidad en la ocurrencia de las

concentraciones de dieldrín. Estos residuos son ligeramente más bajas en las estaciones de medición E1 y E2 ubicadas aguas arriba del río con respecto a E3, ubicada en la zona más plana de la cuenca, aproximadamente 1.000 m. desde la desembocadura sobre el eje del río Tucutunemo; donde las pendientes varían entre 0 y 3%, (Figuras 8 y 9).

La tendencia es hacia el incremento de la concentración del dieldrín en agua, dentro de cada período climático seco o lluvioso; variando desde 0,004 hasta 0,053 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Valores similares se han encontrado para el aldrín (Figura 11a). Dada la rapidez de recuperación de las concentraciones de dieldrín en el agua entre períodos consecutivos climáticos; éste sería un indicador, que los agricultores de la cuenca del río Tucutunemo, están aplicando dieldrín directamente al suelo, permanentemente. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Con respecto a los sedimentos, en la Figura 12b se presentan los resultados del dieldrín en sedimentos; donde se observa que la concentración se incrementa desde 1,13 hasta 6,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$ en forma recurrente dentro de los periodos seco y lluvioso, desde la estación de medición E1_10 hasta E3_10; lo que implica que el dieldrín no está siendo eliminado en la fuente puntual, ubicada en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo, (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia, el dieldrín ha sido encontrado en los suelos agrícolas del municipio Pueblo Llano, estado Mérida; variando entre 0,01 y 0,03 mg kg^{-1} , lo cual podría ser favorecido por un alto contenido de materia orgánica y la actividad microbiana del

suelo, (Uzcátegui *et al*, 2011; Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b). El origen del dieldrín puede ser debido a dos fuentes: un producto creado sintéticamente como plaguicida comercial o un “producto hija” generado a consecuencia de la biodegradación del aldrín como se mencionó antes; en ambos casos su presencia en suelo agrícola es debido a propósitos de control de plagas en cultivos con posible aplicación en tiempos pasados y actuales en el asentamiento agrícola de la cuenca del río Tucutunemo (Guevara, 2016).

En las Figuras 11c y 12c se presentan los resultados del p.p'-DDD encontrado en las aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 11c se muestran los diagramas de cajas variando en órdenes de magnitud entre 0,001 y 0,010 $\mu\text{g L}^{-1}$, (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b). Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDD, encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos. Se observa una ligera tendencia a incrementar la concentración en la estación E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3%, ocurriendo procesos de difusión molecular y sorción sobre las partículas sólidas del suelo del cauce del río Tucutunemo (Figura 8).

Con respecto a los sedimentos, en la Figura 12c se presenta la concentración de p.p'-DDD en sedimentos; variando en órdenes de magnitudes entre 0,14 y 1,96 $\mu\text{g kg}^{-1}$, (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b). Los diagramas de caja muestran que la mayoría se traslapan; lo que representa estabilidad en la ocurrencia de las concentraciones de p.p'-DDD en los sedimentos; siendo ligeramente más bajas en las estaciones de medición E1 y

E2 ubicadas aguas arriba del río con respecto a E3; la cual se localiza en la zona más plana de la cuenca a aproximadamente 1.000 m desde la desembocadura sobre el eje del río Tucutunemo; donde las pendientes varían entre 0 y 3% (Figuras 8 y 9); lo que implica que el p.p'-DDD está siendo aplicado en forma permanente en la fuente puntual ubicada en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo, (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia, el p.p'-DDD ha sido encontrado en los suelos agrícolas del municipio Pueblo Llano, estado Mérida, en concentraciones que varían entre 0,04 y 0,83 mg kg⁻¹, (Uzcátegui *et al.*, 2011; Cárdenas *et al.*, 2018; 2021). El p.p'-DDD es un plaguicida y también una forma degradada del p.p'-DDT, (ATSDR, 2002a; Álvarez & Guevara, 2003). El compuesto p.p'-DDD, puede ser originado por una transformación bioquímica efectuada por los microorganismos anaerobios presentes en el suelo agrícola a partir del p.p'-DDT; cuyo proceso está constituido por una dehalogenación reductiva del tipo hidrogenólisis, conocida también como hidrodehalogenación. Este mecanismo involucra el reemplazo de un átomo del halógeno Cl por un átomo de hidrógeno, (ATSDR, 2002a; University of Minnesota of Biocatalysis. 2003; Guevara, 2016; Cárdenas *et al.*, 2018).

En las Figuras 11d y 12d se presentan los resultados del p.p'-DDE encontrado en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 11d se muestra que el p.p'-DDE varía en órdenes de magnitud entre 0,001 y 0,010 µg L⁻¹. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDE en el agua del río Tucutunemo encontrada entre estaciones

de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos, (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Así mismo, se observa una ligera tendencia a incrementar la concentración en la estación E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3%, ocurriendo procesos de difusión molecular y sorción sobre las partículas sólidas del suelo del cauce del río Tucutunemo (Figuras 8 y 9). (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

En sedimentos, en la Figura 12d se muestran los resultados del p.p'-DDE; variando entre 1,9 y 6,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$. La mayoría de los diagramas de cajas se traslapan; lo que representa una concentración del p.p'-DDE en sedimentos que tiende a ser estable en época seca; mientras que en época lluviosa, la tendencia de la concentración es ascendente desde E1 hasta E3; lo que implica que el p.p'-DDT está siendo aplicado en forma permanente en la fuente puntual ubicada en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia, el p.p'-DDE ha sido encontrado en los suelos agrícolas del municipio Pueblo Llano, estado Mérida; variando las concentraciones entre 0,01 y 0,56 mg kg^{-1} , (Uzcátegui *et al.*, 2011). El p.p'-DDE es un “producto hija” del p.p'-DDT por una transformación bioquímica; donde un átomo de hidrogeno vecinal y un halógeno son removidos como iones con la formación concurrente de una doble unión, bajo un proceso denominado deshidrohalogenación. Esta reacción también puede ocurrir espontáneamente en el agua sin necesidad de la catálisis biológica (ATSDR, 2002a; Guevara, 2016;

Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

En forma particular, el p.p'-DDD en la Figura 10c y el p.p'-DDE en la Figura 10d, presentan patrones similares en relación a la concentración mediana del POC, con valores que se incrementan desde la categoría E1_04 hasta la categoría E3_10. Por otra parte, se observa que la asimetría expresada como la desviación entre dos estadísticos observables en los diagramas de cajas, que miden la tendencia central de los datos como son el promedio aritmético y la mediana, la cual divide la serie ordenada de datos en dos partes iguales. La media y mediana, pueden ser iguales o diferentes. En este sentido se puede observar en los diagramas de caja, que si el promedio aritmético (+) coincide con la mediana no hay sesgo. Si el promedio aritmético (+) se encuentra por encima de la mediana entonces existe asimetría positiva; o si el promedio aritmético (+) se encuentra por debajo de la mediana, entonces la asimetría es negativa.

En la Figura 12c, el sesgo de los valores de p.p'-DDD es positivo y en otros casos no hay sesgo; mientras que en las categorías del p.p'-DDE (Figura 12d), la asimetría es variable es decir, a veces positiva y en otras, negativa. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021a).

Sin embargo, a pesar de haber un sesgo del promedio aritmético con respecto a la mediana, éste no es estadísticamente significativo; lo que conduce a afirmar que los datos se ajustan a una función de distribución normal. Este último constituye un supuesto para realizar el análisis de varianzas entre los promedios aritméticos obtenidos de los muestreos de los POCs entre estaciones de medición en los períodos seco y lluvioso del año 2015.

Este lineamiento se extiende al resto de los análisis de los diagramas de caja de los POCs involucrados en el estudio.

En las Figuras 11e y 12e se presentan los resultados del p.p'-DDT encontrados en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 11e se muestra que el p.p'-DDT varía en órdenes de magnitud entre 0,001 y 0,020 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDT en las aguas del río Tucutunemo encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

La Figura 12e muestra los resultados del p.p'-DDT en sedimentos variando entre 0,10 y 8,24 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDT en aguas del río Tucutunemo, encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Así mismo, se observa una ligera tendencia a incrementar la concentración de POCs en sedimentos en la estación E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3% ocurriendo procesos de difusión molecular y sorción sobre las partículas sólidas del suelo del cauce del río Tucutunemo (Figuras 8 y 9); lo que implica que el p.p'-DDT está siendo aplicado, en forma permanente en fuentes puntual ubicadas en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia, el p.p'-DDT ha sido encontrado en los suelos agrícolas en el municipio Pueblo Llano, estado Mérida, variando entre 0,04 y 0,99 mg kg⁻¹, según Uzcátegui *et al*, (2011). El origen del p.p'-DDT en el agua del río se basa en la interacción del medio suelo-agua. El p.p'-DDT aplicado al suelo agrícola puede ser sometido a dos procesos: retardo y biodegradación.

En el caso de la biodegradación, una vez que el p.p'-DDT ha sido desorbido del suelo agrícola hacia la masa-solución y se encuentre en una fase acuosa se incrementa su bioaccesibilidad pudiendo ocurrir una transformación bioquímica efectuada por los microorganismos presentes en el suelo agrícola desde p.p'-DDT a sus “productos hija” como son p.p'-DDD y p.p'-DDE descritos antes; los cuales exhiben uniformidad y estacionalidad; biodegradados por hidrodehalogenación y por deshidrohalogenación, respectivamente. Esta biodegradación podría dar lugar a un proceso de atenuación del p.p'-DDT en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo; sólo en el escenario de que haya cesado la aplicación de este POC; lo cual es poco probable.

En las Figuras 11f y 12f se presentan los resultados del endrín encontrado en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 11f se observa que el endrín varía entre 0,001 y 0,008 µg L⁻¹. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del endrín en las aguas del río Tucutunemo encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

En la Figura 12f se muestran los resultados del endrín en sedimentos, donde se observa que la concentración se incrementa desde 1,16 hasta 7,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ en forma recurrente dentro de los periodos seco y lluvioso desde la estación de medición aguas arriba E1_10 hasta E3_10 ubicada cerca de la desembocadura de la cuenca; lo que implica que el endrín está siendo aplicado en forma permanente como fuente puntual en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia reciente, el endrín ha sido encontrado en los suelos agrícolas del municipio Pueblo Llano, estado Mérida, variando entre 0,01 y 0,04 mg kg^{-1} , (Uzcátegui *et al.*, 2011; Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b). El origen del endrín en el agua del río se basa en la interacción del medio suelo-agua. El endrín puede degradarse cuando se expone a altas temperaturas o a la luz, formando principalmente cetona y aldehído de endrín y tiene baja solubilidad en agua. (ATSDR, 1996).

En las Figuras 11g y 12g se presentan los resultados del o.p'-DDE en aguas y sedimentos. En aguas, en la Figura 11g se muestra que el o.p'-DDE ha sido encontrado en el agua del río Tucutunemo en órdenes de magnitud que varían entre 0,001 y 0,041 $\mu\text{g L}^{-1}$. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

En sedimentos, en la Figura 12g se presentan los resultados del plaguicida o.p'-DDE en forma de cajas; observándose que la concentración se incrementa desde 0,2 hasta 5,52 $\mu\text{g kg}^{-1}$. La concentración del o.p'-DDE en sedimentos registra valores estables y bajos en el periodo seco, desde la categoría E1_04 hasta E3_04, comparado con el lluvioso.

En el período lluvioso se observa incremento de la concentración desde la categoría E1_10 hasta la E3_10 (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

La mayoría de los diagramas de caja se traslapan; mostrando que las concentraciones de o.p'-DDE tienden a ser estables a lo largo del río en la estación seca y en la estación lluviosa; tendiendo a ocurrir un ligero incremento en E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3% (Figura 8); lo que implica que el o.p'-DDE está siendo aplicado en forma permanente en la actualidad en el asentamiento agrícola de la cuenca del río Tucutunemo. El o.p'-DDE es una forma degradada del p.p'-DDT, (ATSDR, 2002a; Álvarez & Guevara, 2003; Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia, el p.p'-DDT ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,04 y 0,99 mg kg⁻¹ en el municipio Pueblo Llano, estado Mérida, según Uzcátegui *et al.*, (2011; Cárdenas *et al.*, (2018; 2021b). El o.p'-DDE es un “producto hija” del p.p'-DDT por una transformación bioquímica; donde un átomo de hidrogeno vecinal y un halógeno son removidos como iones con la formación concurrente de una doble unión, bajo un proceso denominado deshidrohalogenación. Esta reacción también puede ocurrir espontáneamente en el agua sin necesidad de la catálisis biológica (ATSDR, 2002a; Guevara, 2016).

Las Figuras 11h y 12h se presentan los resultados del o.p'-DDT encontrado en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En la Figura 11h se observa que o.p'-DDT en

aguas varía entre 0,001 y 0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$. En la Figura 12h se muestran los resultados de o.p'-DDT en sedimentos; donde se observa que la concentración se incrementa en forma recurrente desde 0,51 hasta 5,76 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dentro de cada periodo seco y lluvioso, desde la categoría E1_04 hasta E3_04; así como E1_10 hasta E3_10, respectivamente; lo que implica que o.p'-DDT no se está degradando con el tiempo en el río Tucutunemo. (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

Como una referencia, el o.p'-DDT ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,04 y 0,99 mg kg^{-1} en el municipio Pueblo Llano, estado Mérida, según Uzcátegui *et al.*, (2011). El DDT de calidad técnica es una mezcla de tres formas de DDT: p.p'-DDT (85%), o.p'-DDT (15%) y cantidades mínimas de o.p'-DDT, (ATSDR, 2002a; Álvarez & Guevara, 2003; Cárdenas *et al.*, 2018).

El o.p'-DDT aplicado al suelo agrícola puede ser sometido a dos procesos: retardo y biodegradación. En el caso del retardo, el o.p'-DDT se retiene en el suelo agrícola superficial por un mecanismo de inmovilización conocido como sorción lo que retarda su transporte hacia el río Tucutunemo.

El enantiómero (-) en comparación con el enantiómero (+) de o.p'-DDT, presenta una ligera mayor sorción sobre las superficies de suelo, (Ali *et al.*, 2018). En cuanto al transporte de los POCs; inicialmente puede ocurrir retardo, según el cual los POCs se retienen en el suelo agrícola superficial por un mecanismo de inmovilización conocido como sorción; mediante el cual las moléculas orgánicas se adhieren a la materia húmica

natural del suelo; lo que retarda su transporte hacia el río Tucutunemo (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

La afinidad del POC al solvente y al sorbente es un fenómeno molecular en función de una gran variedad de mecanismos químicos, físicos y electrostáticos como fuerzas de enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y atracción coulombiana, respectivamente. El POC inmovilizado por este proceso no es transformado. El transporte de la fracción soluble del POC en agua se explica, como sigue; en el escenario en que el POC aún esté siendo aplicado en los suelos agrícolas en la actualidad, esta acción podría implicar que la cantidad de éste sorbida, se eleve sobre el sorbente; lo que esté conduciendo a reversibilidad, retornando al estado soluble por disolución o desorción de pequeñas fracciones, ocasionada por la escorrentía generada por la lluvia o el riego, conduciendo el POC, como fracción soluble en agua hasta el río Tucutunemo (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

El transporte del POC en los sedimentos se explica debido al impacto de la gota de lluvia por precipitación natural o artificial basada en el riego; la cual ocasiona desprendimiento de las partículas del suelo agrícola; fenómeno conocido como erosión hídrica; el cual se combina con la escorrentía efectuando el transporte de los sedimentos, sorbente del POC hasta el río Tucutunemo. Una vez en el río, la naturaleza de transporte del POC como fracción soluble o sorbida en sedimentos se puede dar por procesos del tipo: advectivo, difusión molecular, difusión turbulenta y del ciclo hidrológico como lluvia-escorrentía (Guevara, 2016; Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

En los suelos agrícolas se están dando procesos químicos y bioquímicos como retardo y biodegradación, en el primero: sorción/desorción, en el segundo, las principales estrategias que usan los microorganismos para alimentarse de los POCs consisten en las siguientes rutas de transformación: a) transformaciones de oxidación como epoxidación, transformaciones de reducción como dehalogenación reductiva y b) transformaciones hidrolíticas como dehidrohalogenación (Cárdenas *et al.*, 2018; 2021b).

El transporte de los POCs en los suelos agrícolas, ocurren por erosión hídrica y escorrentía. En el río, los POCs se transportan en aguas y sedimentos, pudiéndose dar procesos de tipo: advectivo, difusión molecular y turbulenta, y en el ciclo hidrológico, procesos de lluvia-escorrentía, (Guevara, 2016).

En las Tablas 10 y 11, se presenta el resumen del Análisis de Varianza (ANOVA) de los resultados de los niveles de POCs en agua, medidos en el periodo seco y lluvioso, en tres estaciones del río Tucutunemo.

Para cada POC, en cada estación se muestra el intervalo, la media y la desviación típica de las mediciones observadas. Al final de cada tabla se presentan los valores “F” y “p” para valorar la significación estadística de las medias de cada estación a través del análisis de varianza, evaluado con nivel de confianza de 95% (significativo para $p < 0,05$).

La Tabla 10 presenta el resumen del análisis de varianza, (ANOVA) para los residuos de POCs en agua para el periodo seco expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cárdenas *et al.*, 2018).

Tabla 10. ANOVA de los resultados de residuos de POCs en agua, en $\mu\text{g L}^{-1}$ de tres estaciones en el río Tucatunemo, periodo **seco**, 2015. Fuente: Cárdenas *et al.*, (2018)

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor F	Valor p
	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT		
Aldrín	0,011 – 0,053	0,034 $\pm$ 0,021	0,006 – 0,015	0,009 $\pm$ 0,005	0,004 – 0,053	0,027 $\pm$ 0,025	1,352	0,328
Dieldrín	0,001 – 0,012	0,008 $\pm$ 0,006	0,018 – 0,032	0,024 $\pm$ 0,007	0,017 – 0,030	0,022 $\pm$ 0,007	5,254	0,048
p.p'-DDD	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,004	0,002 $\pm$ 0,002	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	2,286	0,183
p.p'-DDE	0,005 – 0,012	0,009 $\pm$ 0,004	0,006 – 0,010	0,008 $\pm$ 0,002	0,001 – 0,011	0,007 $\pm$ 0,005	0,142	0,871
p.p'-DDT	0,001 – 0,019	0,009 $\pm$ 0,009	0,001 – 0,011	0,006 $\pm$ 0,005	0,001 – 0,009	0,004 $\pm$ 0,005	0,580	0,590
Endrín	0,004 – 0,004	0,004 $\pm$ 0,000	0,006 – 0,008	0,007 $\pm$ 0,001	0,001 – 0,008	0,003 $\pm$ 0,004	2,340	0,177
o.p'-DDE	0,001 – 0,009	0,004 $\pm$ 0,004	0,004 – 0,009	0,006 $\pm$ 0,003	0,001 – 0,007	0,003 $\pm$ 0,003	0,630	0,566
o.p'-DDT	0,002 – 0,005	0,004 $\pm$ 0,002	0,002 – 0,017	0,010 $\pm$ 0,008	0,001 – 0,021	0,011 $\pm$ 0,010	0,790	0,498

DT, Desviación Típica F, Prueba de significación. p, valor de probabilidad n = 9

Para probar la significación estadística de las medias de los POCs, el análisis de varianza mostró un valor “p” > 0,05 como en el caso de: aldrín, p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT; por lo que se confirma que no hay diferencias significativa entre las medias de estos POCs, medidos en agua, en las estaciones de muestreo con un nivel de 95,0% de confianza; se exceptúa el dieldrín con p=0,048 (p< 0,05); con diferencias significativa entre las medias, en el periodo seco, con 95,0% de confianza (Cárdenas *et al.*, 2018).

La Tabla 11, presenta un resumen del análisis de varianza para examinar la significación estadística de las medias de los POC en agua del periodo lluvioso.

Tabla 11. ANOVA para los resultados de residuos de POCs en **agua**, en $\mu\text{g L}^{-1}$, de tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo **lluvioso** 2015. Fuente: Cárdenas *et al.*, (2018)

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor F	Valor p
	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT		
Aldrín	0,010 – 0,29	0,021 $\pm$ 0,010	0,011 – 0,027	0,021 $\pm$ 0,009	0,010 – 0,012	0,011 $\pm$ 0,001	1,807	0,243
Dieldrín	0,012 – 0,022	0,018 $\pm$ 0,006	0,004 – 0,011	0,008 $\pm$ 0,004	0,015 – 0,028	0,021 $\pm$ 0,007	4,578	0,620
p.p'-DDD	0,001 – 0,001	0,002 $\pm$ 0,001	0,001 – 0,003	0,002 $\pm$ 0,001	0,001 – 0,010	0,004 $\pm$ 0,005	0,788	0,497
p.p'-DDE	0,004 – 0,011	0,007 $\pm$ 0,004	0,009 – 0,017	0,013 $\pm$ 0,004	0,010 – 0,027	0,021 $\pm$ 0,009	3,772	0,087
p.p'-DDT	0,012 – 0,020	0,016 $\pm$ 0,004	0,010 – 0,022	0,016 $\pm$ 0,006	0,001 – 0,012	0,008 $\pm$ 0,006	2,152	0,197
Endrín	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,004	0,002 $\pm$ 0,002	1,000	0,422
o.p'-DDE	0,005 – 0,012	0,010 $\pm$ 0,004	0,014 – 0,025	0,021 $\pm$ 0,006	0,016 – 0,041	0,027 $\pm$ 0,013	3,069	0,121
o.p'-DDT	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,011	0,005 $\pm$ 0,006	1,331	0,333

DE, Desviación Típica F, Prueba de significación. p, valor de probabilidad n = 9

Los resultados revelan que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los POCs en las estaciones de muestreo con un nivel de confianza de 95 %, ($p > 0,05$).

Las Tablas 12 y 13 presenta un resumen del análisis de varianza obtenido para los POCs medidos en sedimentos, expresados en $\mu\text{g kg}^{-1}$, en el periodo seco y lluvioso, en tres estaciones del río Tucutunemo. Se observa en la Tabla 12, que las mayores concentraciones de POCs en sedimentos, en el periodo seco, corresponden a los plaguicidas: aldrín, dieldrín, p.p'-DDE y endrín que registran los rangos más significativos; desde 2,10 hasta 5,20; desde 6,22 hasta 6,80; desde 1,00 hasta 3,70 y desde 5,94 hasta 7,29 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

Estas concentraciones son aún mayores en el periodo lluvioso, para los mismos plaguicidas, cuyos intervalos más significativos son como sigue: el aldrín varía entre 7,11 y 8,22; dieldrín, entre 5,61 y 6,82; p.p'-DDE entre 6,93 y 7,32; endrín, entre 7,32 y 7,60 $\mu\text{g kg}^{-1}$. El grupo de POCs antes identificados, representan el 62,29 % del total de POCs detectados en los sedimentos del río Tucutunemo (Cárdenas *et al.*, 2018). El análisis de varianza para evaluar la significación estadística de las medias de los POCs en el periodo seco, se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. ANOVA para los resultados de residuos de POCs en **sedimentos** ($\mu\text{g kg}^{-1}$), de tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo **seco**, 2015, Fuente: Cárdenas *et al.*, (2018).

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor F	Valor p
	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT		
Aldrín	2,100 – 5,200	3,407 $\pm$ 1,582	0,230 – 5,200	2,577 $\pm$ 2,497	0,710 – 4,900	2,150 $\pm$ 2,382	0,280	0,764
Dieldrín	1,130 – 1,960	1,407 $\pm$ 0,479	2,920 – 3,050	3,000 $\pm$ 0,068	6,220 – 6,800	6,587 $\pm$ 0,319	188,61	0,000
p.p'-DDD	0,140 – 0,640	0,323 $\pm$ 0,275	0,150 – 0,490	0,340 $\pm$ 0,173	0,340 – 0,570	0,473 $\pm$ 0,119	0,506	0,626
p.p'-DDE	1,000 – 3,700	2,433 $\pm$ 1,358	0,610 – 1,900	1,130 $\pm$ 0,680	0,520 – 2,700	1,807 $\pm$ 1,142	1,060	0,404
p.p'-DDT	1,100 – 1,600	1,300 $\pm$ 0,265	0,240 – 1,700	0,777 $\pm$ 0,803	0,100 – 1,800	1,167 $\pm$ 0,929	0,422	0,674
Endrín	2,490 – 2,780	2,593 $\pm$ 0,162	5,550 – 6,130	5,730 $\pm$ 0,633	5,940 – 7,290	6,827 $\pm$ 0,768	42,711	0,000
o.p'-DDE	0,240 – 2,300	1,017 $\pm$ 1,120	0,350 – 2,900	1,277 $\pm$ 1,411	0,200 – 2,400	1,093 $\pm$ 1,157	0,035	0,966
o.p'-DDT	0,510 – 1,160	0,800 $\pm$ 0,331	1,480 – 1,540	1,513 $\pm$ 0,031	3,540 – 5,700	4,960 $\pm$ 1,230	27,436	0,001

DT, Desviación típica F, Prueba de significación. p, valor de probabilidad n = 9

La Tabla 12, el ANOVA, presenta probabilidades menores que 0,05, como en el caso del dieldrín, endrín y o.p'-DDT; por lo tanto se confirma que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de estos POCs, en las 3 estaciones con un nivel de 95,0% de confianza.

Comparando la concentración de los POCs totales en sedimentos en el río Tucutunemo, que reporta variación en el intervalo desde 13,34 hasta 45,91 $\mu\text{g kg}^{-1}$ con las concentraciones de POCs totales encontradas en los ríos: Da-han y Erh-jen en Taiwán, cuyos intervalos varían desde: 0,2 hasta 14,8 y desde 0,6 hasta 29,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$; se evidencia una mayor concentración de POCs totales en el río Tucutunemo comparado con los ríos de Taiwán. (Doong *et al*, 2002).

En el periodo lluvioso, la Tabla 13 revela los resultados del análisis de varianza, que con exceptuando el p.p'-DDD, todo el grupo de POCs examinado, muestran diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los POCs, ($p < 0,05$), medidos en 3 estaciones con un nivel de 95,0% de confianza (Cárdenas *et al.*, 2018).

Tabla 13. ANOVA para los resultados de residuos de POCs en **sedimentos** ($\mu\text{g kg}^{-1}$), de tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo **lluvioso**, 2015. Fuente: (Cárdenas *et al.*, 2018).

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor-F	Valor-p
	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT	Intervalo	Media $\pm$ DT		
Aldrín	5,020 – 6,250	5,463 $\pm$ 0,683	5,180 – 6,260	5,843 $\pm$ 0,581	7,110 – 8,220	7,610 $\pm$ 0,563	10,536	0,011
Dieldrín	2,420 – 3,550	3,127 $\pm$ 0,616	4,370 – 5,270	4,730 $\pm$ 0,476	5,610 – 6,820	6,163 $\pm$ 0,612	21,188	0,002
p.p'-DDD	0,210 – 0,610	0,473 $\pm$ 0,228	0,610 – 1,500	1,190 $\pm$ 0,503	0,920 – 1,960	1,557 $\pm$ 0,558	4,436	0,066
p.p'-DDE	4,250 – 5,270	4,670 $\pm$ 0,533	5,590 – 6,940	6,133 $\pm$ 0,712	6,930 – 7,320	7,137 $\pm$ 0,196	16,676	0,004
p.p'-DDT	5,020 – 6,430	5,567 $\pm$ 0,756	5,470 – 6,250	5,900 $\pm$ 0,396	7,220 – 8,240	7,660 $\pm$ 0,524	11,342	0,009
Endrín	1,160 – 2,550	2,067 $\pm$ 0,786	2,080 – 2,890	2,460 $\pm$ 0,407	7,320 – 7,600	7,430 $\pm$ 0,149	99,836	0,000
o.p'-DDE	3,120 – 3,170	3,143 $\pm$ 0,025	4,690 – 5,520	5,187 $\pm$ 0,438	3,560 – 4,230	4,000 $\pm$ 0,381	42,711	0,000
o.p'-DDT	2,050 – 3,210	2,813 $\pm$ 0,661	5,050 – 5,760	5,310 $\pm$ 0,391	3,120 – 5,120	4,353 $\pm$ 1,079	8,143	0,020

DT, Desviación típica

F, Prueba de significación.

p, Valor de probabilidad

n = 9

4.1.3. Determinación de los parámetros fisicoquímicos en aguas del río Tucutunemo.

Se determinaron parámetros fisicoquímicos en cada Estación de medición, en los periodos secos y lluviosos de los años 2014 al 2016. Para estas determinaciones se aplicó el método estándar internacional. (Tabla 14).

Los elementos que se midieron y que están relacionados con los POCs estudiados son: a) caudal, b) pH, c) conductividad eléctrica (C.E.) y d) sólidos totales, disueltos y suspendidos en las aguas del río Tucutunemo.

Tabla 14. Parámetros fisicoquímicos medidos en aguas del río Tucutunemo, en el período 2014-2016. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2018).

Estación/parámetro	pH	CE	ST	SDT	SST
E1_04_14	7,10	890	691	579	112
E2_04_14	7,03	989	698	643	55
E3_04_14	7,90	1075	686	550	136
E1_10_14	7,33	729	569	474	95
E2_10_14	7,12	726	552	472	80
E3_10_14	7,44	353	328	230	98
E1_04_15	7,03	467	278	44	234
E2_04_15	7,05	730	454	89	365
E3_04_15	7,15	783	483	93	390
E1_10_15	7,10	705	435	82	353
E2_10_15	7,05	699	459	91	368
E3_10_15	7,15	938	470	81	389
E1_04_16	7,51	240	334	210	124
E2_04_16	7,32	514	397	257	140
E3_04_16	7,37	416	461	270	191

pH, acides/basicidad CE, Conductividad eléctrica, CE= μ S/cm ST, Solidos totales
SDT, Solidos disueltos totales SST, Solidos suspendidos totales.

4.1.4. Descarga media del río Tucutunemo.

La descarga medida en tres estaciones de monitoreo a lo largo del río Tucutunemo durante el período 2014 al 2016 se muestra en la Tabla 15. Se observa que el gasto promedio en el lapso 2014-2015 varió en el periodo seco, entre 0,0586 y 0,042 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ y en el periodo lluvioso entre 0,0775 y 0,069 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. La tabla permite calcular el porcentaje del incremento del caudal del río Tucutunemo, del periodo lluvioso comparado con el periodo seco, el cual fue de 32,03 %, para el periodo 2014-2015.

Tabla 15. Caudal promedio del río Tucutunemo, en tres estaciones, en los periodos seco y lluvioso de los años 2014 al 2016. Fuente, elaboración propia.

Caudal promedio 2014 (m^3/s)				Caudal promedio 2015 (m^3/s)				Caudal promedio 2016 (m^3/s)	
Estación	P/seco	P/lluv.	% inc	Estación	P/seco	P/lluv.	% inc.	Estación	P/seco
E1	0,0437	0,0574		E1	0,0281	0,044		E1	0,0482
E2	0,0504	0,0834		E2	0,047	0,062		E2	0,0684
E3	0,0817	0,0917		E3	0,051	0,101		E3	0,0918
E/Promedio	0,0586	0,0775	32,25%	E/Pro.	0,042	0,069	64,28%		

P/seco, periodo seco

P/lluvioso, periodo lluvioso

% incremento

Además, esta tabla muestra en el lapso 2014 al 2015, el caudal del río con valores bajos, cercanos a cero, confirmando la tendencia estática del fluido a lo largo del río Tucutunemo.

La Figura 13, muestra los caudales de los diagramas de caja entre los periodos climáticos los cuales se superponen, indicando que hay una tendencia a una variación no significativa. Esta tendencia confirma que hay un estado estable, $dQ/dt = 0$, condición que

es confirmada en la Tabla 15, que muestra descargas en los periodos climáticos seco y lluvioso, cercanas a cero.

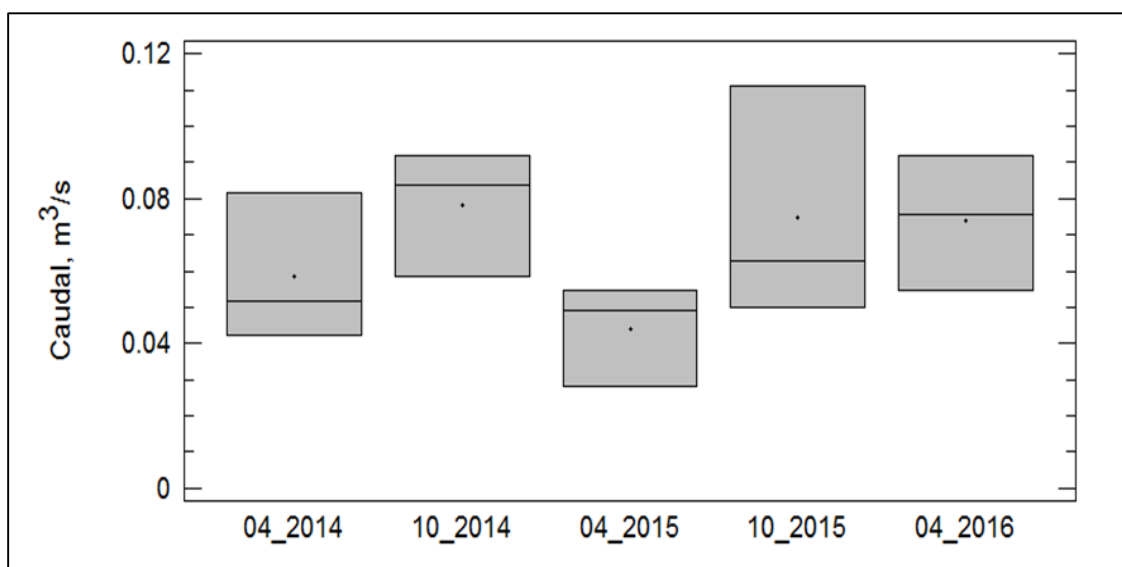


Figura 13 Caudal promedio de tres estaciones de monitoreo a lo largo del río Tucutunemo, durante el período seco y lluvioso. Años: 2014 a 2016. Fuente: Cárdenas *et al.*, (2018).

4.1.5. Tendencia observada de la variación en las concentraciones de POCs a lo largo del río Tucutunemo.

La variación de las concentraciones de POCs disueltos en agua y sorbidos en sedimentos a lo largo del río, indicó que había una tendencia en los POCs de grado técnico, como o.p'-DDT, dieldrín y endrín, a aumentar las concentraciones en alrededor de diez veces, desde aguas arriba (E1) a aguas abajo (E3) durante las temporadas de lluvias, desde abril de 2013 hasta abril de 2016, hallando que los POCs restantes mantuvieron concentraciones estables (Figuras 14a y 14c).

Durante las estaciones secas correspondientes desde octubre 2013 hasta octubre de 2015, se observó un aumento de las concentraciones de los POCs disueltos en agua y sorbidos en sedimentos en POCs adicionales a los de las estaciones lluviosas como p.p'-DDD y p.p'-DDE (Figuras 14b y 14d).

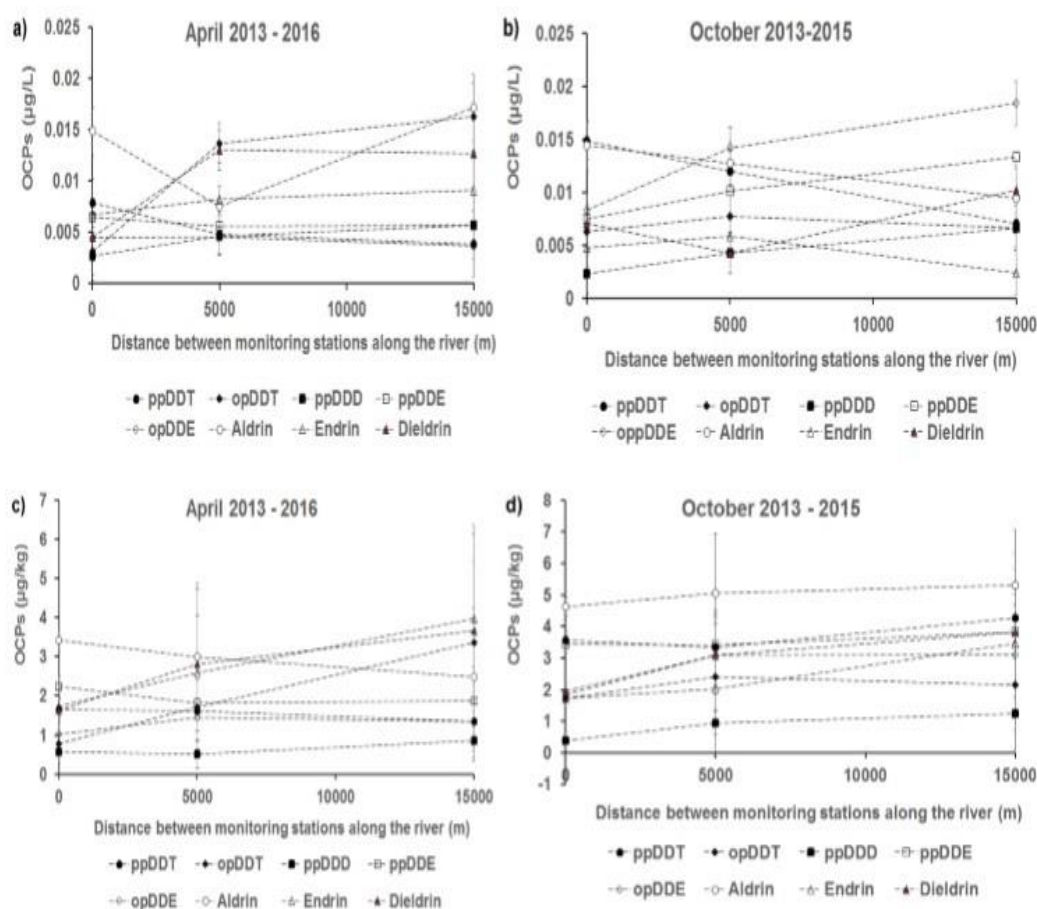


Figura 14. Concentración de POC medidos en las estaciones de monitoreo desde 2013 hasta 2016: (a) POCs en agua, durante abril de 2013-2016, b) POCs en agua durante, octubre de 2013-2015; c) POC sorbidos en sedimentos durante, abril de 2013-2016, d) POC sorbidos en sedimentos durante octubre de 2013-2015. Fuente: Cárdenas *et al.*, (2021b).

Este hecho podría estar respaldado por la biodegradación mediante una vía

anaeróbica de p,p'-DDT (University of Minnesota of Biocatalysis, (1998a), por la biopelícula en el lecho del río. El resto de los POCs mostraron una disminución leve a nula a lo largo del río, lo que confirma que los procesos de transporte y transformación simultáneos podrían influir en esta tendencia observada en los POCs a lo largo del río y entre las estaciones lluviosa y seca durante el período 2013-2016.

4.2. Formulación de modelos matemáticos para el transporte y transformación de POCs en el río Tucutunemo.

En esta sección se presenta el desarrollo de la formulación de las ecuaciones propuestas para la estimación del transporte de sedimentos en el río Tucutunemo; considerando la naturaleza de los POCs, su afinidad por las partículas de sedimentos y moléculas orgánicas donde ellos son trasladados y luego, la transformación de los POCs.

4.2.1. Resultados de la formulación de modelos matemáticos de transporte de sedimentos en el río Tucutunemo.

Los modelos son herramientas importantes para analizar y predecir el comportamiento de un sistema; se ha formulado un modelo conociendo los procesos internos del sistema y el conjunto de relaciones que se utilizan para comprender una porción de la realidad empírica. Para este objetivo se formularon las ecuaciones que describen el fenómeno que se modela, usando dos criterios.

4.2.1.1. Resultados de la formulación del modelo USLE para estimar la erosión del suelo.

La estimación de la pérdida de suelo por erosión hídrica en la cuenca del río Tucutunemo entre los años 2013 al 2016, se modeló aplicando la Ecuación Universal de la Pérdida de Suelo (USLE: Universal Soil Loss Equation, por sus siglas en inglés), que es usada en muchas regiones geográficas. Cada término se detalla a continuación.

$$A = R * K * L * S * C * P.$$

La variable principal para estimar el factor de erosividad de la lluvia (R) es la precipitación de 30 minutos (*Cárdenas et al., 2019*). La precipitación de 30 minutos en los meses secos, varió entre 1.63 mm y 14.19 mm (Figuras 15a, 15c, 15k y 15l) y en los meses lluviosos, la precipitación de 30 minutos, varió entre 10.67 y 68 mm (Figuras 15d a 15h).

Tabla 16. Estaciones pluviométricas de 23 medidores de lluvia, cercanas a la cuenca del río Tucutunemo. Fuente: Elaboración propia.

Nº	Identificación	Universal Transversal Mercator (UTM) Zona 19 Norte		Nº	Identificación	Universal Transversal Mercator (UTM) Zona 19 Norte	
		X	Y			X	Y
1	Maracay	647852	1133364	13	Valera	349492	1018357
2	San Juan de los Morros	682730	1096657	14	Puerto Cabello, base naval	608490	1159760
3	Guigue	616848	1124032	15	Barinas	366124	952685
4	Barquisimeto	465302	1112800	16	Valencia Oficina	608178	1131078
5	Acarigua	474393	1055668	17	Campo Carabobo	592724	110686
6	Central	720643	1172466	18	San Diego	616988	1138671
7	Cumana	370486	1155409	19	Vigirima	622892	1135723
8	Maturín	479892	1077777	20	Hda. el Manglar	613822	1154779
9	Porlamar	394363	1206934	21	Agua Blanca	626026	1110365
10	El vigía	208341	955328	22	Vivero Belén	643956	1105246
11	Guanare	419398	996776	23	Planta de potabilización	619290	1112277
12	Guasdalito	301257	799936				

En general, la precipitación de 30 minutos arrastra la mayor cantidad de suelo en la temporada de lluvias y transfieren agua a la matriz de la superficie del suelo para alcanzar una condición saturada en los espacios porosos.

Según Guevara y Cartaya, (2004), cuando las precipitaciones de 30 minutos, durante la estación seca, son inferiores a 35 mm, corresponden a un tipo de precipitación que causa una condición seca del suelo; mientras que la precipitación en la estación lluviosa, que varía principalmente entre 35 y 50 mm, deja una humedad moderadamente alta en el suelo.

Los eventos de precipitación mayores a 50 mm ocurren con menor frecuencia; en 2015 se registraron tres eventos en los meses desde julio hasta octubre.

El coeficiente b está asociado con el término $C_0 + C_1$, que es la variación del umbral. El coeficiente c representa la distancia máxima entre las estaciones de observaciones de precipitación vecinas. El coeficiente d , representa el parámetro de la función J-Bessel (Cárdenas *et al.*, 2019).

La Tabla 16b, muestra los resultados obtenidos por el MPEE de la semivarianza de la precipitación mensual con gradiente entre 0,4 y 0,75.

Tabla 16b. Resultados del modelo de lluvia mensual, utilizando MPEE de semivarianza de lluvia mensual, para la serie temporal de imágenes de la cuenca del río Tucutunemo en el lapso 1986-1991. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

Fecha de la imagen	Modelo de Predicción Estadístico Espacial	Kriging Ordinario
2015-01-08	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	11.125*Nugget+28.328*J-Bessel(34977,0.01)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.389619308061585 * x + 4.12571115118064
	Función de regresión de errores	-0.610380691938415 * x + 4.12571115118064
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.101338895899458 * x + 0.700652314446477
	Muestra	23
2015-02-09	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	3.4597*Nugget+14.152*J-Bessel(31797,0.70098)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.421161923907274 * x + 3.1111196201193
	Función de regresión de errores	-0.578838076092727 * x + 3.1111196201193
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.132791502641185 * x + 0.816515041257734
	Muestra	23
2015-03-13	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	10.456*Nugget+399.95*J-Bessel(499390,10)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.666064660774914 * x + 3.79913225011893
	Función de regresión de errores	-0.333935339225086 * x + 3.79913225011894
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0533789679669054 * x + 0.680077588925542
	Muestra	29
2015-04-30	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	124.86*Nugget+148.6*J-Bessel(93671,0.01)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.513132251301728 * x + 11.6236130675131
	Función de regresión de errores	-0.486867748698272 * x + 11.6236130675131
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0363163911311564 * x + 0.710722861397881
	Muestra	29
2015-05-16	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	97.385*Nugget+203.17*J-Bessel(558150,1.0507)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.526846690461996 * x + 9.823435814398
	Función de regresión de errores	-0.473153309538004 * x + 9.82343581439801
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0433741481861566 * x + 0.890535529155565
	Muestra	22
2015-06-17	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	119.36*Nugget+404.27*J-Bessel(220610,1.4525)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.549642947939819 * x + 15.5812696221036
	Función de regresión de errores	-0.450357052060181 * x + 15.5812696221036
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0335424473779188 * x + 0.959696463418054
	Muestra	26
2015-07-03	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	15.255*Nugget+492.47*J-Bessel(143030,0.01)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.751339936706698 * x + 12.8349520739822
	Función de regresión de errores	-0.248660063293302 * x + 12.8349520739822
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.03020683581146 * x + 1.48876217913642
	Muestra	23
2015-08-04	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	104.77*Nugget+380.04*J-Bessel(153650,0.01)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.424297370730271 * x + 15.3072962029994
	Función de regresión de errores	-0.575702629269729 * x + 15.3072962029994
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0311051114369269 * x + 0.741337510627896
	Muestra	23
2015-09-05	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	89.603*Nugget+330*J-Bessel(69634,0.01)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.418660547119316 * x + 10.5186814140897
	Función de regresión de errores	-0.581339452880684 * x + 10.5186814140897
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.034164870671135 * x + 0.535457680012268
	Muestra	21
2015-10-07	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	0*Nugget+472.76*J-Bessel(86277,0.01)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.427485456646955 * x + 10.5491971049236
	Función de regresión de errores	-0.572514543353044 * x + 10.5491971049236
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.109721002176278 * x + 2.02012098973276
	Muestra	25
2015-11-24	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	131.07*Nugget+403.61*J-Bessel(275100,0.79683)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.432075908929093 * x + 10.6186075263914
	Función de regresión de errores	-0.567924091070908 * x + 10.6186075263914
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0486290470209368 * x + 0.821683206330385
	Muestra	28
2015-12-10	Modelo de Predicción Estadístico Espacial de Precipitación	76.374*Nugget+254.73*J-Bessel(385490,1.9944)
	Función de regresión pronosticada y medida	0.218247072662198 * x + 7.82057339541776
	Función de regresión de errores	-0.781752927337802 * x + 7.82057339541776
	Función de regresión de errores estandarizada	-0.0492161823027591 * x + 0.58523883407058
	Muestra	26

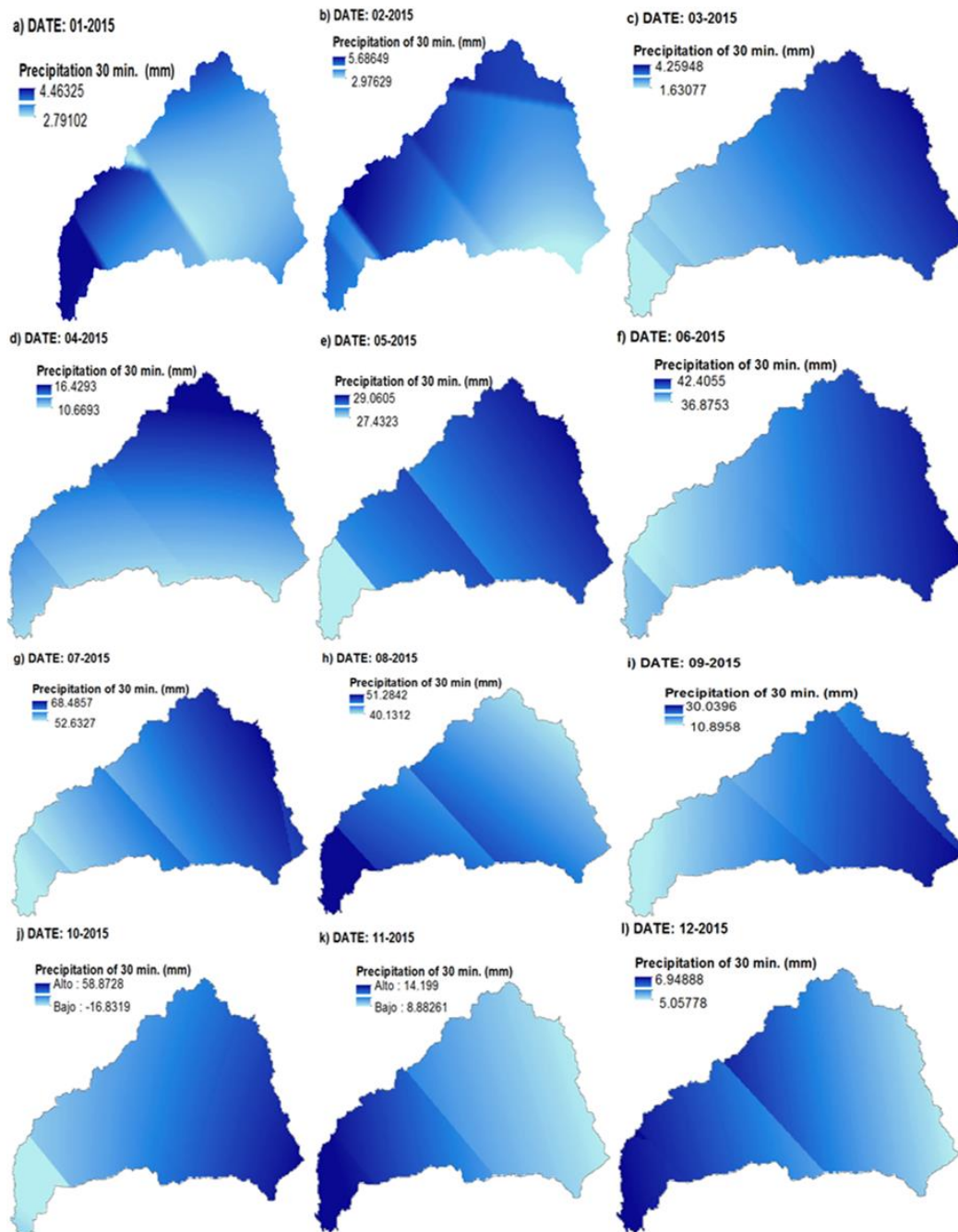


Figura 15. Precipitación mensual de 30 minutos. Cuenca del río Tucutunemo, 2015. Fuente: Cárdenas *et al.*, (2019)

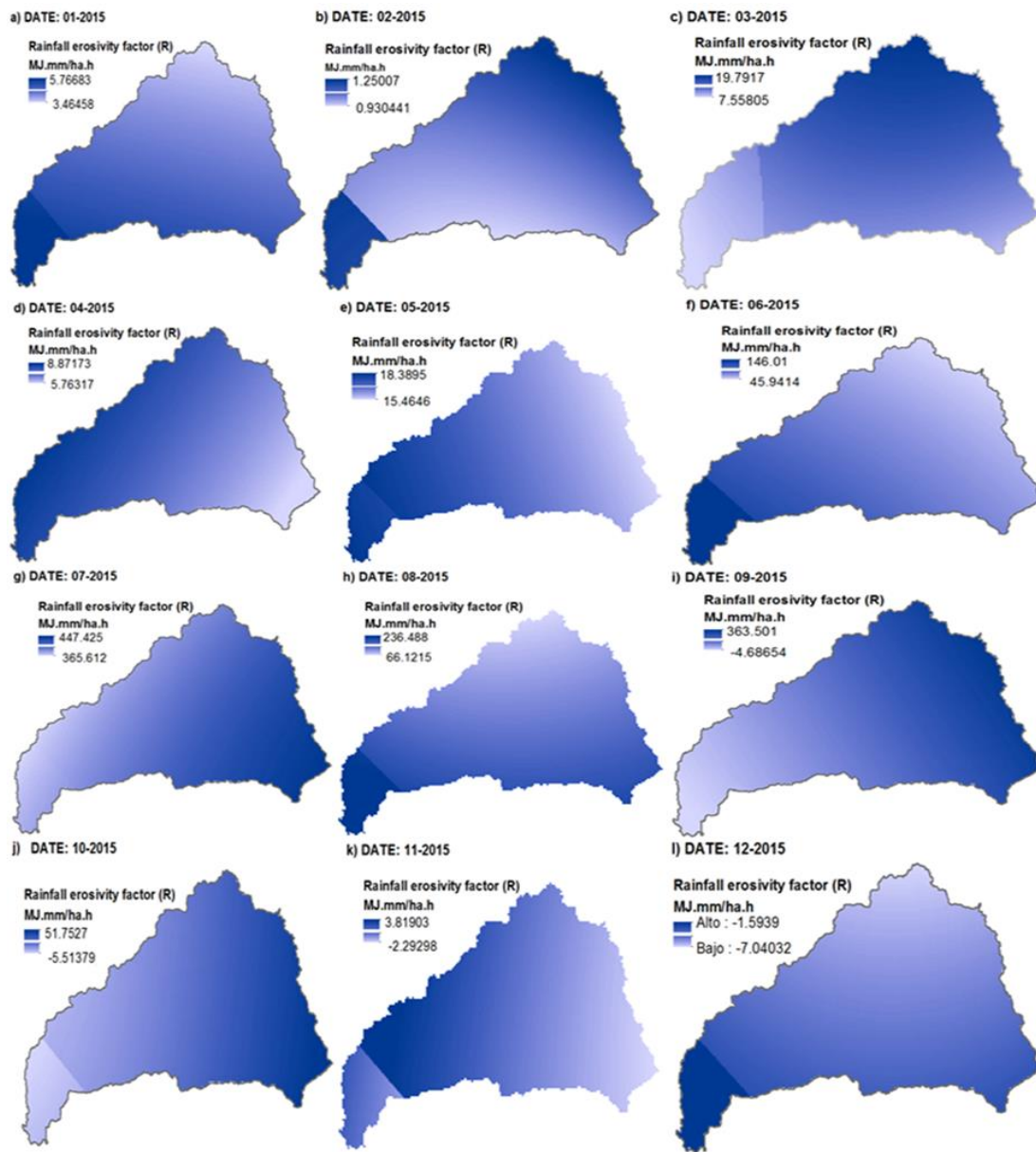


Figura 16. Factor R, erosividad mensual de la lluvia. Cuenca del río Tucutunemo, 2015. Fuente: (Cárdenas *et al.*, 2019).

En la Figura 16 se muestran los resultados generados a partir de la aplicación del MPEE para los datos de precipitación de 30 minutos, los cuales variaron entre 2 y 30 mm/mes para la estación seca y entre 30 y 60 mm/mes durante la estación lluviosa (Cárdenas *et al.*, 2019).

La erosividad de la lluvia en los meses del periodo seco, varía entre 0,93 y 19,79 MJ.mm/ha/h (Figuras 16a, 16b, 16c, 16k, 16l) y entre 15,46 y 447,43 MJ.mm/ha/h, en los meses del periodo lluvioso (Figuras 16d, 16e, 16f, 16g y 16h) (Cárdenas *et al.*, 2019).

Durante la temporada seca, la precipitación de 30 minutos y la erosividad de la lluvia (Factor R), son mayores en las regiones medias y bajas de la cuenca. En la temporada de lluvias, la precipitación de 30 minutos y el Factor R, son mayores en las regiones altas y medias de la cuenca. El resto de los mapas se obtienen utilizando la herramienta: calculadora ráster, comentada anteriormente.

El **Facto (K)** de Erosionabilidad del suelo mide la tasa de erosión del suelo por unidad de índice de erosividad de la lluvia para un suelo específico, (Figura 17).

El factor K se calculó utilizando la ecuación de regresión, antes desarrollada: $K = 2,8 \times 10^{-7} M^{1.14} (12 - a) + 4,3 \times 10^{-3} (b - 2) + 3,3 \times 10^{-3} (c - 3)$ (Cárdenas *et al.*, 2019)

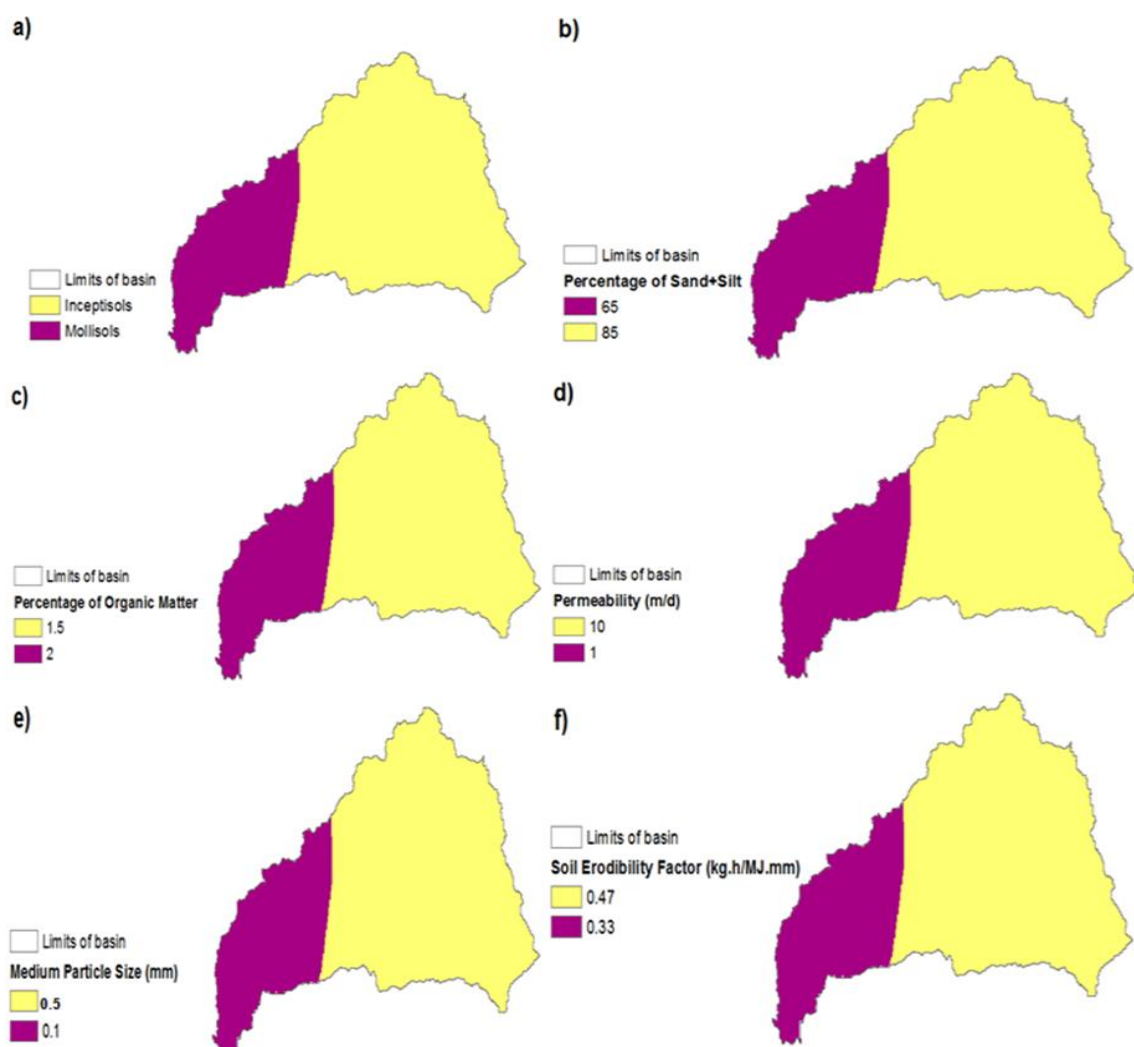


Figura 17. Factor K, parámetros físicos que influyen en la erosionabilidad del suelo. Cuenca del río Tucutunemo, año 2015. Fuente: (Cárdenas *et al.*, 2019).

El promedio de carbono orgánico para profundidades de 0 a 15 cm del perfil de suelo del orden “inceptisoles”, ha variado entre 1,1 y 1,44%. (Parsamanesh *et al.*, 2013; Cárdenas *et al.*, 2019).

El porcentaje de contenido de arena + limo y el porcentaje de contenido de materia orgánica se muestran en las Figuras 17b y 17c, respectivamente (Cárdenas *et al.*, 2019).

Para los suelos inceptisoles y molisoles, de acuerdo con la distribución del tamaño de las partículas, la permeabilidad se midió en 10 m / d y 1 m / d y los tamaños de partícula medios son, 0,5 y 0,1 mm, respectivamente, (Lambe y Whitman, 2008). Los resultados del factor de erosionabilidad del suelo se muestra en la Figura 17f. Los **Inceptisoles**, representan un orden en la taxonomía de suelos del Departamento de Agricultura de Estados Unidos y constituyen en la cuenca del río Tucutunemo, el 74% del área total, desde la parte alta hasta la parte media de la cuenca (Cárdenas *et al.*, 2019).

Seguin U.S. Geological Soil Survey Staff. (1999), los inceptisoles, son suelos típicos de regiones húmedas y subhúmedas, que tienen horizontes alterados, que han perdido bases como hierro y aluminio, y retienen algunos minerales no deseables. No tienen un horizonte iluvial enriquecido con arcilla de silicato o con una mezcla amorfa de aluminio y carbono orgánico.

Tabla 17. Código de estructuras para diferentes tipos de suelo. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

Código	Estructura	Tamaño de la partícula (mm)
1	Grano muy fino	<1
2	Grano fino	1-2
3	Grano fino a grueso	2-10
4	Grano grueso predominante	>10

Tabla 18. Código de permeabilidad para diferentes tipos de suelo. Fuente, Cárdenas *et al.*, (2019).

Código	Descripción	Tasa de Permeabilidad (mm/h)
1	Rápida	>130
2	Moderada a rápida	60-130
3	Moderada	20-60
4	Lenta a Moderada	5-20
5	Lenta	1-5
6	Muy lenta	<1

Los Molisoles comprenden el 26% del área total de la cuenca del río Tucutunemo, y se ubican en la parte baja de la cuenca, cerca del lago Valencia. Esta es la zona donde se desarrolla la actividad agrícola en la cuenca del río Tucutunemo (Cárdenas *et al.*, 2019).

Según US. Geological Soil Survey. (1999), los molisoles son suelos que tienen un horizonte superficial de color oscuro y ricos en bases. Casi todos tienen un epipedón molusco. Muchos también tienen un horizonte argílico o cálcico. Algunos tienen un duripán u horizonte petrocálcico.

Los inceptisoles y molisoles contienen entre 85% y 65% de limo y arena; y entre 1,5 y 2% de materia orgánica; la permeabilidad varía entre 10 y 1 m/d; con tamaño de partícula medio, que varía entre 0,5 y 0,1, respectivamente (Cárdenas *et al.*, 2019). Estos parámetros físicos permiten estimar el factor de erosión para los suelos; en este caso, los tipos Inceptisoles y Molisoles, como 0,47 y 0,33 kg.h /MJ.mm, respectivamente. Los parámetros a y b, para determinar el factor K, se seleccionan de las Tablas 17 y 18.

El **Factor topográfico (LS)**, se calculó utilizando las ecuaciones para estimar L y S (Cárdenas *et al.*, 2019):

$$L = \left(\frac{\lambda}{22.3} \right)^m$$

Desarrollada por Wischmeier y Smith (1978), con la siguiente información: λ es la longitud de la pendiente del campo (m); m es el exponente adimensional que depende de

la pendiente, siendo 0,5 si la pendiente es $> 5\%$; 0,4 si la pendiente es $< 5\%$ y $> 3\%$; 0,3 si la pendiente es $\leq 3\%$ y $> 1\%$; 0,2 si la pendiente es $\leq 1\%$ (Cárdenas *et al.*, 2019).

La longitud de la pendiente del campo (L) se ajusta en el mapa del modelo de elevación digital a un tamaño de cuadrícula de 100 m, que es una dimensión asociada a la longitud promedio de los surcos en las parcelas agrícolas según la recomendación de investigadores, como: Jain *et al.*, (2001); Pandey *et al.*, (2009) y Singh *et al.*, (2017).

Los resultados del **Factor S** (Inclinación de la pendiente), relacionado con el factor topográfico, (Figura 16), considera una longitud de pendiente superior a 4 m que se estima utilizando las ecuaciones 43a y 43b (Cárdenas *et al.*, 2019);

$$S = 10,8 \operatorname{sen}(\theta) + 0,03 < 9\%$$

$$S = 16,8 \operatorname{sen}(\theta) - 0,05 > 9\%$$

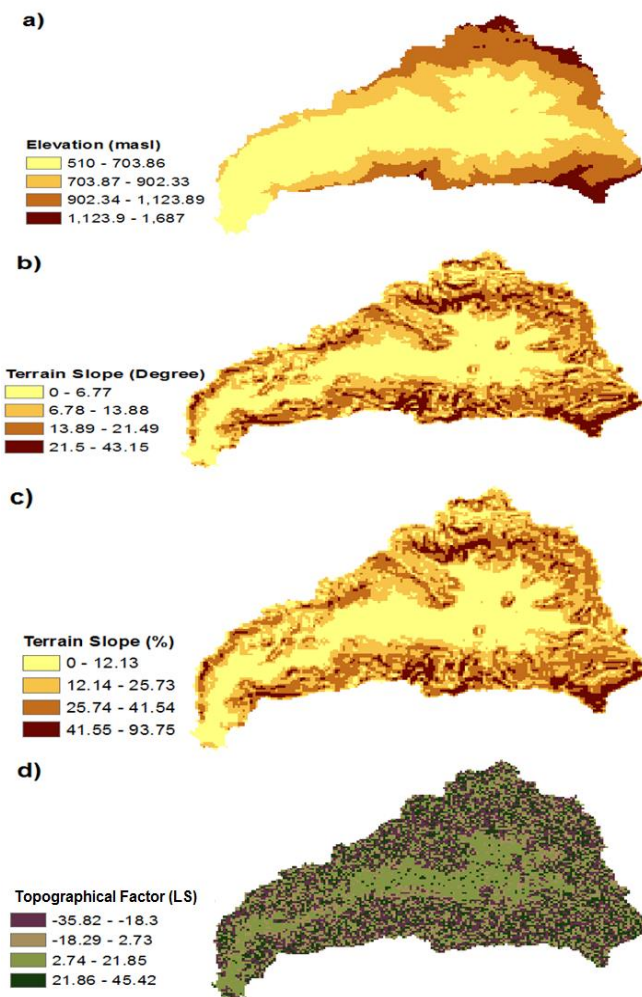


Figura 18: Parámetros físicos que influyen en factor topográfico de la cuenca del río Tucutunemo, estado Aragua, año 2015: a) Elevación del terreno (msnm), b) Pendiente del terreno (grados), c) Pendiente del terreno (%), d) factor topográfico (LS). Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

Donde, θ representa el ángulo de la pendiente (grados).

La inclinación de la pendiente (S) influye en el signo negativo o positivo como un indicador de la dirección de la escorrentía del agua en el terreno. La dirección de cambio

de la escorrentía es propia en áreas de montañas en la cuenca del río Tucutunemo. (Cárdenas *et al.*, 2019).

El **Factor C de manejo de cultivos**, depende del uso y la cobertura del suelo (LULC). En la Figura 19h, se muestra el porcentaje de distribución espacial para agosto de 2015, que es como sigue (Cárdenas *et al.*, 2019): 1) vegetación (106,93 km²; 90,3%, 0,01), 2) agrícola (8,18 km², 6,9%, 0,13), 3) suelo degradado (3,3 km², 2,78%, 0,28), 4) nubes (0 km²) y 5) sombras (0 km²).

Estas imágenes se exponen en falso color mediante la combinación de las bandas espectrales: 5, 4 y 3. El color rojo representa la vegetación que cubre la mayor parte del área (Cárdenas *et al.*, 2019).

Hacia la región central de la cuenca se observa en tonos de luminosidad, los usos agrícolas que son la actividad principal en la cuenca del río Tucutunemo, la cual se desarrolla en condiciones de pendiente de 0 a 12 %, (Figura 20) (Cárdenas *et al.*, 2019).

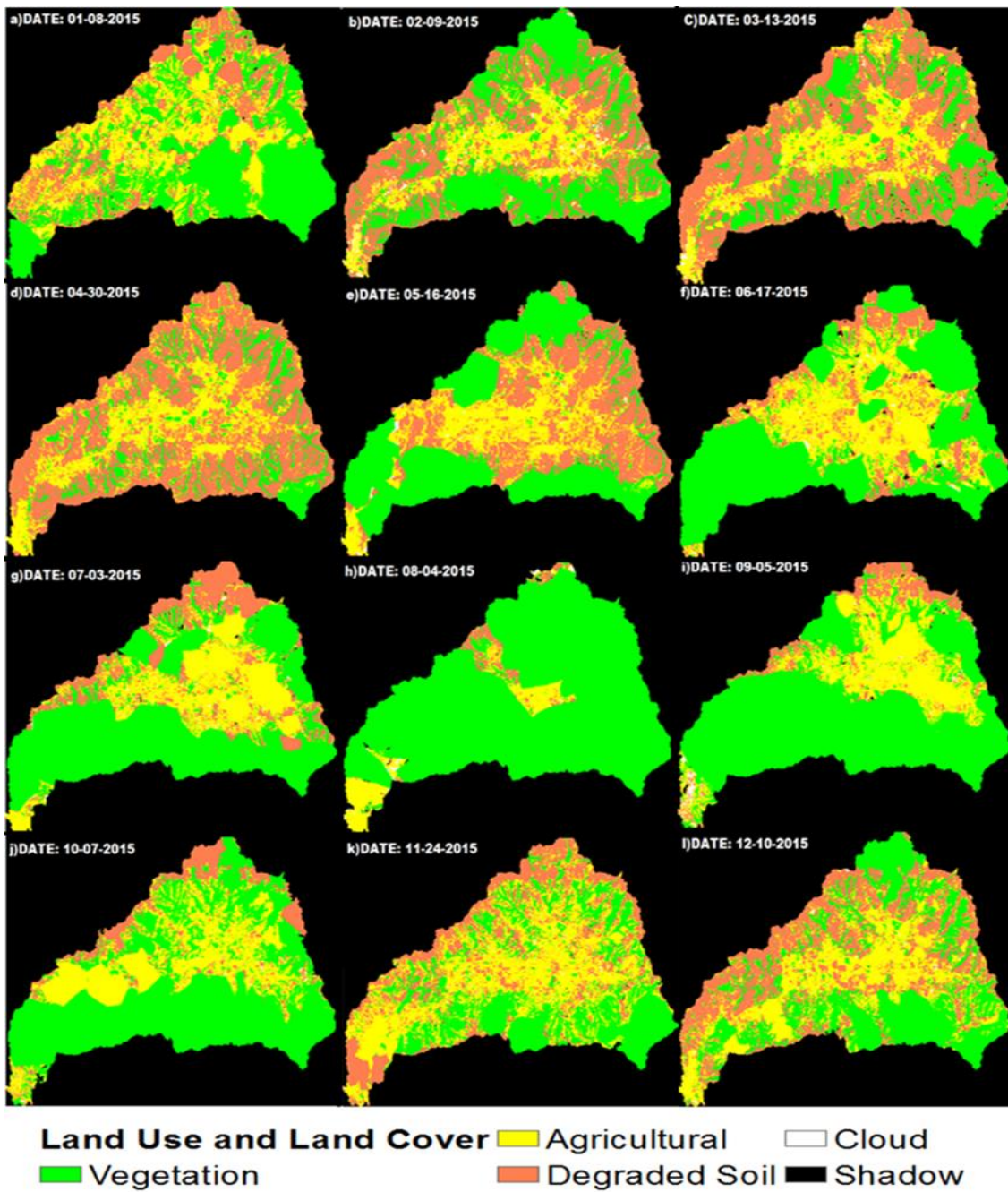


Figura 19. Uso y cobertura mensual de la tierra, correspondiente a la cuenca del río Tucutunemo, estado Aragua, 2015. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

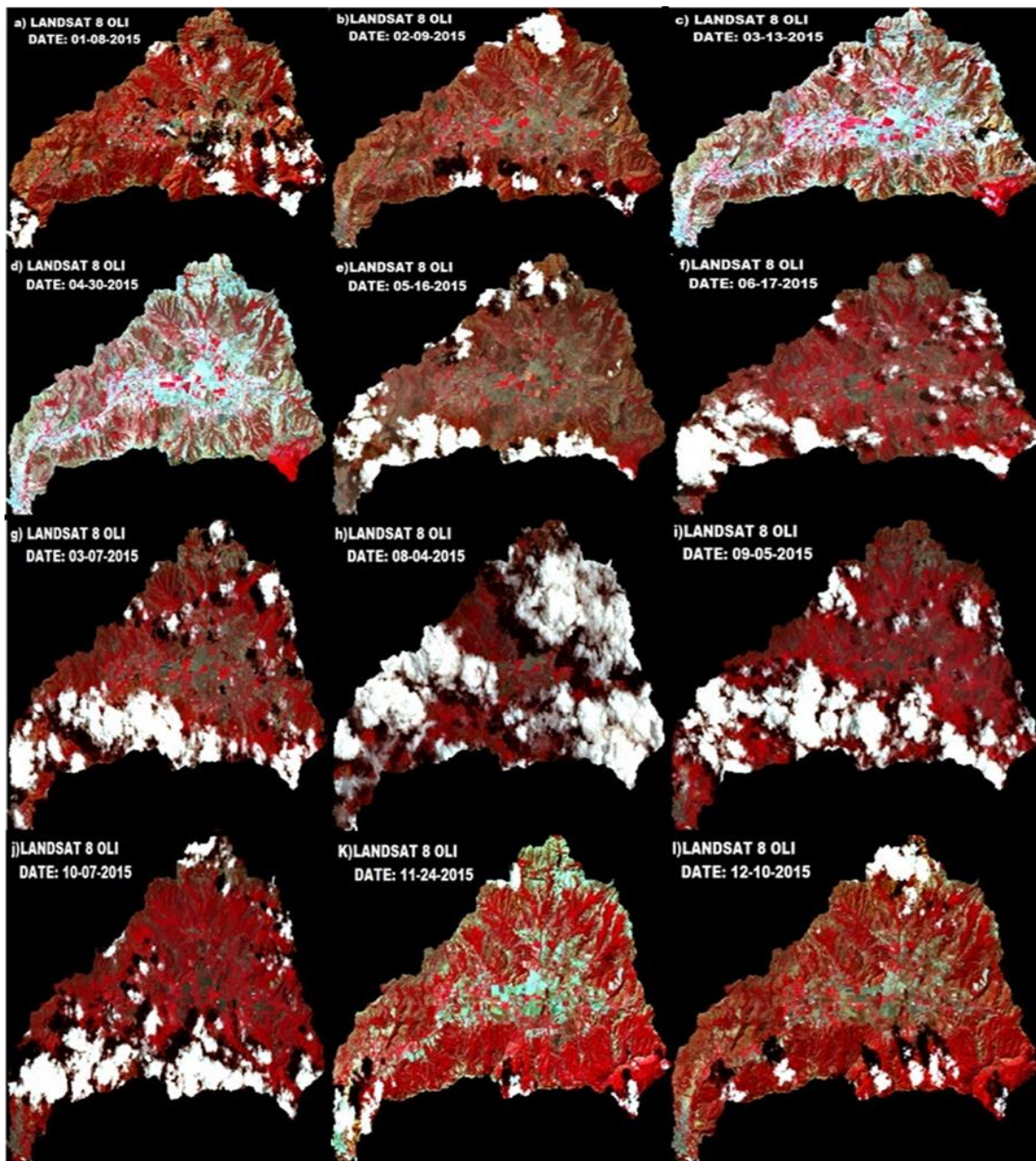


Figura 20. Imágenes mensuales en falso color del uso y cobertura del suelo. Cuenca del río Tucutunemo, 2015. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

El **Factor (P)**, prácticas de conservación, depende del uso y la cobertura del suelo (LULC). En la Figura 21 se muestra que el Factor P varió entre 0,00 y 0,79 para las zonas

agrícolas, así como fue superior a 0,79 para las zonas de cubierta vegetal (Cárdenas *et al.*, 2019).

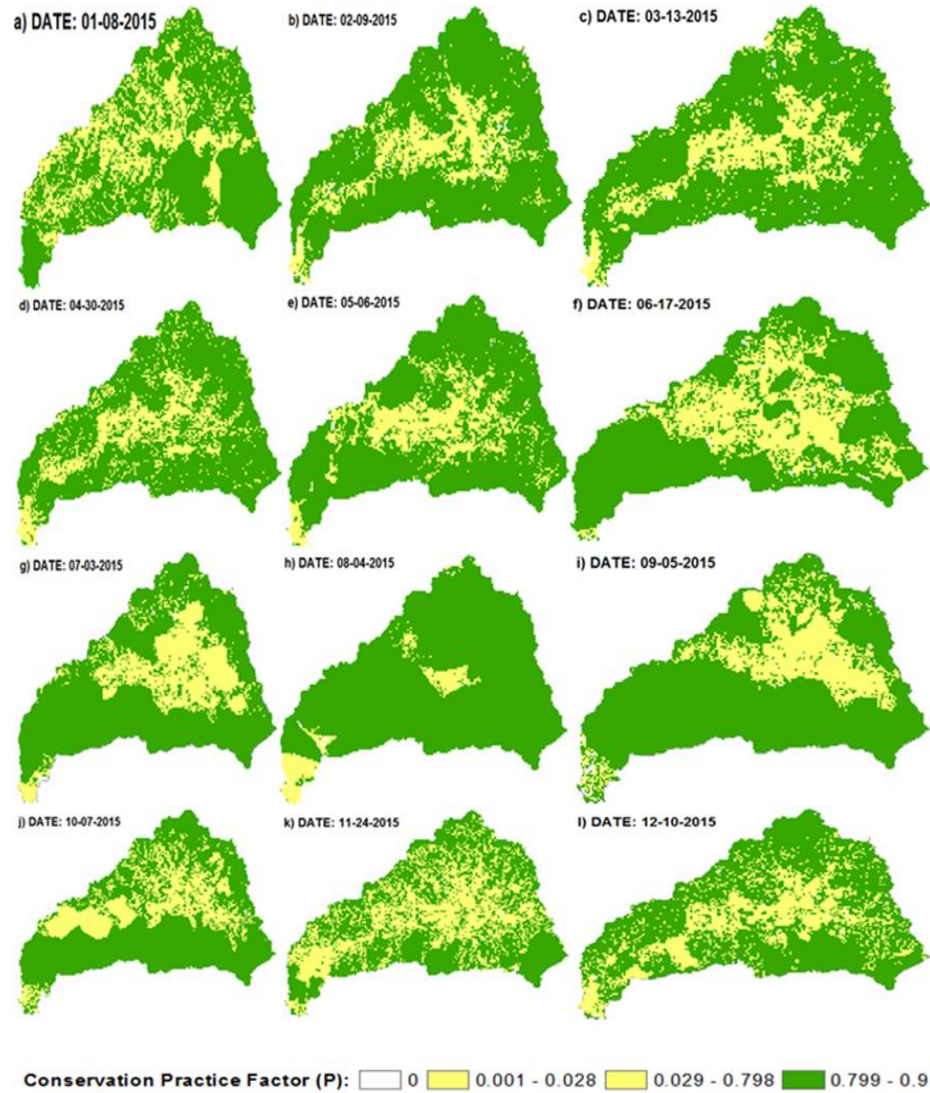


Figura 21. Factor de práctica de conservación (Factor P) en la cuenca del río Tucutunemo, estado de Aragua, Venezuela, 2015. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

4.2.1.2. Resultados de la formulación del modelo de erosión del suelo y producción de sedimento.

La producción de sedimento (SY) se estima utilizando el modelo de Langbeing-Schumm (Cárdenas *et al.*, 2019). La producción de sedimentos por unidad de área se estima de acuerdo con la ecuación 13, mostrada a continuación. (Guevara & Cartaya, 2004).

$$SY = \frac{10P_e^{2,33}}{1+0,0007P_e^{3,33}}$$

Los resultados de los mapas mensuales de producción de sedimento durante 2015 se obtienen para los dos factores involucrados en la ecuación 13, que se describen para cada uno de estos, como sigue: a) Número de curva (NC); y b) precipitación efectiva (P_e). El **número de curva** utilizado corresponde a la condición húmeda del suelo y varía entre 85 y 89. Este intervalo de NC, es pequeño porque la cuenca del río Tucutunemo es de tipo rural. El número de la curva 85, se asocia a un bosque de cobertura combinada con tipo de suelo y con potencial de escorrentía moderadamente alto.

Durante la estación seca, la precipitación efectiva varió entre 0 y 1,59 mm. En la temporada de lluvias, la precipitación efectiva ha variado, entre 9,57 y 34,00 mm. En todo el año 2015, la precipitación efectiva es mayor durante la temporada de lluvias en comparación con la estación seca, que se presentaron en las parcelas agrícolas y en el área montañosa, c) el rendimiento de sedimento (SY) está influenciado por las estaciones secas y lluviosas ocurridas para 2015. El mayor rendimiento de sedimentos (octubre de 2015),

varió en el intervalo entre 41,710 y 81,192 g/ha, ubicada entre las regiones norte y media de la cuenca del río Tucutunemo (Cárdenas *et al.*, 2019). En la estación seca (abril de 2015), el rendimiento de sedimento varió entre 0 y 60,25 g/ha.

Durante la temporada de lluvias, el rendimiento del sedimento varió entre 20,055 y 81,192 g/ha (Cárdenas *et al.*, 2019). En todo el año 2015, el rendimiento de sedimento que se produce en las parcelas agrícolas y en la zona montañosa, es mayor durante la temporada de lluvias en comparación con la estación seca.

4.2.1.3. Resultados de la formulación del modelo, razón de entrega de sedimentos, (RES)

Los resultados de la razón de entrega de sedimentos (RES) varían según la estación seca o lluviosa, (Figura 22). En general, la RES varía entre 0 y 1 en todo el año. Sin embargo, RES toma valores puntuales > 1 que indican áreas de acumulación de sedimento. En la temporada de lluvias, se amplía el número de clases a un número mayor que diez para mostrar las áreas de acumulación de sedimentos (Figuras 22d y 22f).

La distribución espacial de la erosión del suelo y la producción de sedimentos conduce a detectar la localización de las áreas específicas de acumulación de sedimentos en la cuenca (Cárdenas *et al.*, 2019).

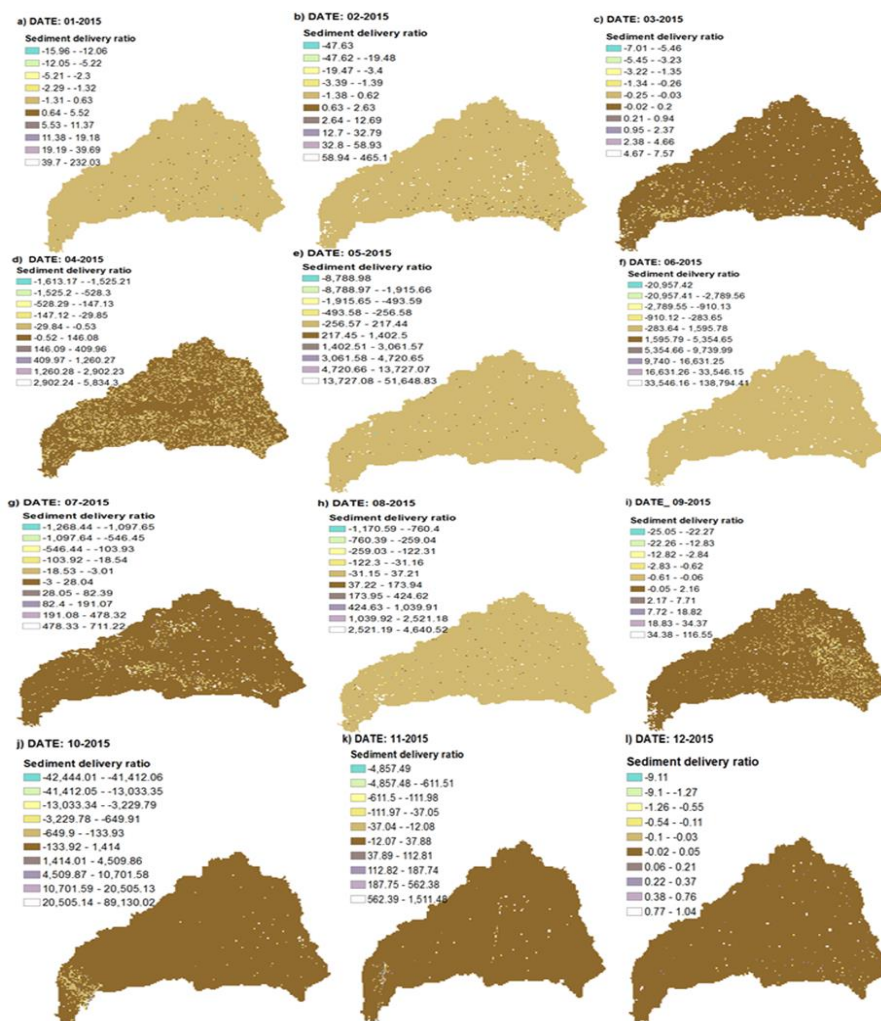


Figura 22. Razón mensual de entrega de sedimentos (RES) en la cuenca del río Tucutunemo, estado de Aragua, Venezuela, 2015. Fuente, (Cárdenas *et al.*, 2019).

4.2.2. Resultados de la formulación de modelos de transporte de POCs basados en isotermas de adsorción

La adsorción ocurre cuando las moléculas contaminantes entran en contacto con cierto tipo de partícula en el suelo o lecho del río. La relación de equilibrio entre la concentración del contaminante en el suelo y en la fase acuosa se conoce como isoterma de adsorción. Existen diferentes tipos de isotermas de adsorción, las más comúnmente

usadas asumen una relación lineal entre las concentraciones acuosas y adsorbidas; (retomando la ecuación 45)

$$C_{sorbida} = K_d C_{disuelta}$$

En este estudio, se propone una relación lineal para explicar la tasa de cambio de la concentración del contaminante sorbido con respecto a la longitud del río entre dos estaciones de monitoreo asumiendo la ocurrencia del transporte de sedimentos simultáneamente con el fenómeno de adsorción o desorción. La ecuación 46 propuesta es:

$$\frac{d(C_{sorbida})}{dL} = K (C_{sorbida2} - C_{sorbida1})$$

Donde, $C_{sorbida1}$ es la concentración del contaminante sorbido sobre la partícula de sedimento en la estación de muestreo aguas arriba y $C_{sorbida2}$, es la concentración del contaminante sorbido sobre la partícula de sedimento en la estación de monitoreo, aguas abajo sobre el lecho del río (M/M); $C_{disuelta}$ es la concentración del contaminante en el agua del río (M/ L³) y K es un coeficiente de distribución lineal (1/M).

Este modelo explica si el contaminante está siendo acumulado o desorbido sobre las partículas de sedimento por cada unidad de longitud sobre el lecho del río. Por ejemplo en el año 2015, la tasa de cambio de p.p'-DDT se mantiene estable entre E1 y E2 y es negativa, entre E2 y E3.

4.2.3. Resultados de la formulación de modelos de transporte de POCs basados en procesos de advección-difusión

Se han formulado modelos, conociendo los procesos internos del sistema y el conjunto de relaciones que se utilizan para comprender una porción de la realidad empírica. Los resultados de la formulación, consideran:

1. La modelación para el transporte y transformación de los plaguicidas organoclorados en cuatro escenarios, que incluyen **DDTs**: (p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDD, p.p'-DDE, o.p'-DDE) y **DRINs**: (aldrín, dieldrín y endrín), y
2. La determinación de los parámetros de ajuste de los modelos de transporte y transformación de los POCs tales como: coeficientes de difusión molecular, coeficientes de difusión advectiva, coeficientes cinéticos de biodegradación, coeficientes de partición en la interfaz agua / sólido, ecuaciones y las referencias bibliográficas.

4.3. Calibración de los modelos de transporte de POCs.

4.3.1. Resultados de la calibración de modelos de transporte de los POCs asociados con la interfaz agua-sedimento del río.

Los resultados de los modelos de transporte de los POCs en la interfase sedimento-agua en el lecho del río (Figura 23), expresados por la ecuación 45, se pueden interpretar sobre la base de que las partículas de sedimento aumentan o disminuyen la concentración de los POCs debido a la ocurrencia de procesos reversibles dependiendo sobre la afinidad relativa de las sustancias disueltas (p. ej. POCs) con respecto al disolvente (p. ej. agua) y

al sorbente (p. ej. sedimentos), asociados a los procesos de sorción-desorción (Cárdenas *et al.*, 2021b).

a) Los resultados del coeficiente de partición sedimento-agua, k_d , estimado por la ecuación 45, se muestran en la Tabla 19. El coeficiente k_d resultó en valores medios menores a 100 L/kg para los POCs como o,p'-DDT y p. p'-DDD y más de 100 L/kg para los POCs restantes, los valores más altos se encontraron para los DRINs, 280-350 L /kg (aldrín, dieldrín y endrín). Según la FAO, (2000) y la EPA, (2010), la movilidad de las especies de plaguicidas que utilizan k_d , se clasificó de muy móvil a inmóvil siendo $k_d < 100$ L/kg (muy móvil a móvil) y k_d (100 - 100.000 L/kg) (moderadamente móvil a inmóvil). Los valores bajos de k_d (por debajo de 100) indican que, en un momento dado, la mayoría de las moléculas contaminantes están biodisponibles en el agua superficial y es menos probable que se adsorban en el sedimento. En consecuencia, la mayoría de los POCs mostraron tendencia a adsorberse en los sedimentos en lugar de disolverse en las aguas de los ríos (Cárdenas *et al.*, 2021b).

Ogbeide *et al* (2018) informaron valores medios de k_d medidos en tres ríos, donde predominantemente DDT y DRIN (aldrín y dieldrín) estaban cerca de 10 L/kg mientras que endrín resultó variando entre 0 y 12 L/kg. Al comparar los resultados de este investigador con los valores encontrados en el río Tucutunemo, se pueden señalar los siguientes aspectos (Cárdenas *et al.*, 2021b):

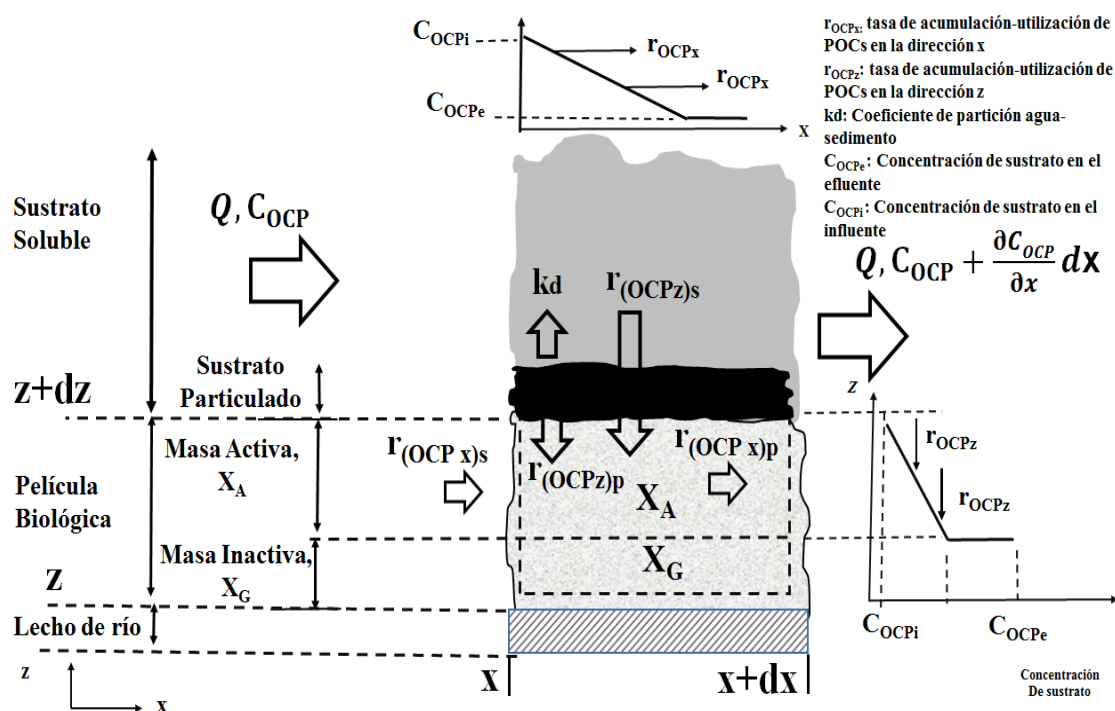


Figura 23. Esquema de los modelos cinéticos para el transporte y transformación de los POCs por la biopelícula a lo largo y a través del río tropical. Fuente: Cárdenas *et al.*, 2021b).

b) Existe una movilidad moderada en la interfaz agua-sedimento de los POCs de grado técnico en términos de k_d como (Tabla 19), p.p'-DDT (179.93 L/kg), aldrín (351.184 L /kg), dieldrín (278.221 L/kg) y endrina (241.793 L/kg) en agua de río, siendo los POCs encontrados para k_d que varían en un orden relativo de 10 veces mayor que los POCs reportados por Ogbeide *et al.* (2018). Según la FAO (2000), los POCs como los DDT y los DRIN tienden a permanecer adheridos a los sedimentos, dando como resultado k_d asociado a una movilidad de moderada ($k_d > 102$ L/kg) a inmóvil ($k_d > 105$ L/kg) debido a su baja solubilidad en agua a 20° C, (Cárdenas *et al.*, 2021b).

Tabla 19. Coeficientes de partición sedimento-agua de ocho POCs, disueltos en agua y sorbidos en sedimentos, para el modelado de transporte de POCs en la interfaz sedimento-agua durante el período 2013-2016. Fuente: Cárdenas *et al.*, 2021b).

Parámetro estadístico	p.p'-DDT k_d (L/kg)	o.p'-DDT k_d (L/kg)	p.p'-DDD k_d (L/kg)	p.p'-DDE k_d (L/kg)
Estimado	179,93	98,141	68,677	203,293
Límite Inferior	58,69	28,7677	31,2627	65,315
Límite Superior	301,25	167,514	140,769	341,271
Parámetro estadístico	o.p'-DDE k_d (L/kg)	aldrin k_d (L/kg)	dieldrin k_d (L/kg)	endrin k_d (L/kg)
Estimado	288,132	351,184	278,221	241,793
Límite Inferior	72,484	40,4615	112,892	84,630
Límite Superior	503,78	742,829	538,55	436,95

c) Entre los congéneres de p.p'-DDT, se ha encontrado que $k_d < 100$ L/kg para o.p'-DDT (98,14 L/kg) y p.p'-DDD (68,67 L/kg) se clasifica como de móvil a muy móvil de fase sólida a fase acuosa (FAO, 2000). En 2003, Zhang y sus colaboradores evaluaron la movilidad de p.p'-DDT, o, p'-DDT, p.p'-DDD y dieldrin en sedimentos recolectados de los ríos Macao y Peral en China, y encontraron que la sorción Este fue prevalente, lo que podría atribuirse a la estructura molecular. Según la ATSDR, (2019), el o.p'-DDT representa entre el 15 y el 20% de los componentes del DDT de grado técnico. Su presencia adherida a sedimentos puede originarse por aplicación en suelos agrícolas y transporte por escorrentía al río. Su concentración disuelta en agua y sorbida en los sedimentos fue de los valores más altos para las temporadas seca y lluviosa, oscilando entre 0,005 y 0,15 $\mu\text{g/L}$ y de 2 a 4 $\mu\text{g/kg}$, respectivamente.

Algunos de los argumentos que justifican la presencia de p.p'-DDD disuelto en agua y sorbido en sedimentos son los siguientes: el 4% de los componentes del DDT de grado técnico (ATSDR, 2019), se producen debido a un vía metabólica anaeróbica llevada

a cabo por la biopelícula en el lecho del río (Figura 23), su concentración se mantuvo estable en los sedimentos ($1 \mu\text{g/kg}$) tanto para la estación seca como para la lluviosa, siendo liberada desde la interfaz sedimento-agua en el fondo del río al agua (Figura 23), manteniendo concentraciones estables una vez disuelto en agua ($0,005 \mu\text{g} / \text{L}$) (Cárdenas *et al.*, 2021b).

d) Según Guevara (2016), los factores clave que influyen en la sorción de estos POCs son la hidrofobia debido a que la adsorción de especies orgánicas no iónicas en las partículas del suelo se correlaciona inversamente con el coeficiente de solubilidad en agua y la estructura molecular de algunos isómeros, que son más fáciles de eliminar que otros cuando son adsorbidos, (Cárdenas *et al.*, 2021b).

Considerando los cuatro escenarios para modelar el proceso de difusión-advección de POCs en el medio acuoso del río Tucutunemo (Tabla 20), se tiene que los escenarios 1 y 2 simulan la ocurrencia del proceso de difusión molecular en un fluido estático sin y con transformación bioquímica, respectivamente. El escenario 3, asocia los procesos de difusión molecular y advectiva sin transformación bioquímica. El escenario 4 combina cuatro procesos: a) difusión molecular, b) difusión advectiva, c) transformación bioquímica, y d) sorción / desorción de los sedimentos en la matriz sólida del río.

En la Tabla 20 se exponen las ecuaciones, los parámetros y las variables en cada escenario, que contribuyen a desarrollar los modelos de transporte de POCs en agua y sedimentos en el río Tucutunemo

Tabla 20. Escenarios para el modelado del proceso de difusión-advección de plaguicidas organoclorados (POCs), ecuaciones, parámetros y variables del río Tucutunemo, 2013-2016. Elaboración: Fuente propia.

Escenario	Modelos	Condiciones Hidrodinámicas	Ecuación	Parámetros y variables	Referencia
1	Difusión molecular sin transformación bioquímica (Ecuación 57)	Solución analítica para la ecuación de difusión molecular sin considerar la producción bioquímica,	$(C_{Poc})_e(x, t) = \frac{(C_{Poc})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$	D : coeficiente de difusión molecular S_e : Concentración de materia orgánica en el efluente., µg/L; S_i : Concentración de la materia orgánica en el afluente, µg/L después de mezclar el agua residual a tratar, µg/L. t : tiempo entre estaciones de monitoreo a lo largo del río (día)	Kiely <i>et al.</i> , (1999)
2	Difusión molecular con transformación bioquímica (Ecuaciones 68 y 69)	Combinación de Ecuación 23 Maldonado <i>et al.</i> , (2018), Ecuación 24 (Phelps, 1944), Ecuación 27 Howland, (1958)	$(C_{Poc})_e = (C_{Poc})_i e^{-kx/Q^n}$	Q descarga (m ³ /s) n parámetros $(C_{Poc})_e = Se$ $(C_{Poc})_i = Si$	Maldonado <i>et al</i> (2018a) Phelps, (1944), Howland, (1958)
		Combinación de Ecuación 27, Ecuaciones de Germain, 1966; Albertson y Davies, 1984.	$(C_{Poc})_e = (C_{Poc})_i \exp\left[-kx\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^a (Q)^{-n}\right]$	x_1 y x_2 son las longitudes de las secciones a lo largo del río donde se midió la materia orgánica, k, a, b y n son parámetros	Germain, (1966) Albertson and Davies, (1984).
3	Difusión advectiva sin transformación bioquímica. (Ecuación 77)	Solución analítica para la ecuación de difusión molecular sin considerar la producción bioquímica	$(C_{Poc})_e(x, t) = \frac{(C_{Poc})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial C_{Poc}}{\partial x}$	U : velocidad advectiva (m/s) $U \frac{\partial C_{Poc}}{\partial x}$: Flujo advectivo	Kiely <i>et al.</i> , (1999)
4	Difusión advectiva con transformación bioquímica. Ecuaciones 68 y 77	Ecuaciones acopladas	$(C_{Poc})_e = (C_{Poc})_i e^{-kx/Q^n}$ $(C_{Poc})_e(x, t) = \frac{(C_{Poc})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial C_{Poc}}{\partial x}$	Q descarga (m ³ /s) n parámetros	Maldonado <i>et al</i> (2018a) Phelps, (1944), Howland, (1958) Kiely <i>et al.</i> , (1999)

4.3.2. Resultados de la calibración de los modelos de transporte de POCs basados en el proceso de difusión-advección

4.3.2.1. Resultados del escenario 1: modelo difusión molecular sin transformación bioquímica

En la Tabla 21 se presentan los resultados del escenario 1 sobre el modelo de difusión molecular (D) y parámetros de ajuste estadístico para plaguicidas organoclorados bajo las siguientes condiciones del escenario 1: a) estado estable del fluido ($dQ/dt = 0$), b) sin transformación bioquímica ($r_s = 0$), c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo es igual a cero ($dS/dt = 0$).

Se observa, que los parámetros estimados del modelo de difusión molecular en el escenario 1, son distintos. La mayor parte de la variación en los residuos estudentizados fluctúa entre 1 y 2 desviaciones típicas.

Al comparar los resultados del coeficiente D obtenidos para el río Tucutunemo, con los resultados reportados por Márquez *et al.*, (2020) para la difusión intracelular de sustratos orgánicos representados por la Demanda Química de Oxígeno (DQO) a lo largo de la biomasa de un reactor de biofiltro anaerobio se encontró una diferencia de 10^6 veces el primero con respecto al último.

Estos resultados permiten suponer que las tasas de transporte de sustratos intracelulares reportadas en la escala experimental para un biofiltro de 1,2 m de largo, son

sensibles a la longitud del tramo de estudio al comparar con las tasas de transporte intracelular de sustratos en los sistemas acuáticos de la escala real, las cuales fueron encontradas para estaciones de monitoreo E1-E2 (5.000,00 m), E1-E2 (10.000,00 m) y E1-E3 (15.000,00 m).

Tabla 21. Parámetros de ajuste estadístico del modelo de difusión molecular para POCs, expresado por la ecuación 57, del escenario 1: a) estado estable del fluido ($dQ/dt = 0$), b) sin transformación bioquímica ($r_s = 0$), c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo, ($dS/dt = 0$). Fuente: elaboración propia.

Parámetro estimado	p.p'-DDT D (m ² /d)	o.p'-DDT D (m ² /d)	p.p'-DDD D (m ² /d)	p.p'-DDE D (m ² /d)
Estimación	*528793	1,24693E6	293780	235402
Error típico	55298,9	230423	15197,5	8374,6
Límite inferior	403698	725676	263015	218463
Límite superior	653888	1,76818E6	324546	252341

Parámetro estimado	o.p'-DDE D (m ² /d)	aldrín D (m ² /d)	dieldrín D (m ² /d)	endrín D (m ² /d)
Estimación	287329	178990	108021	579951
Error típico	12023,7	5944,36	2538,03	42181,8
Límite inferior	263009	165283	102830	493679
Límite superior	311649	192698	113212	666222

Nota: Transformar segundos a días. (*Ejemplo: $528793/86400 = 6,1203$ días)

Los resultados de ajuste estadístico para el modelado por difusión-advección de DDTs y DRINs en las condiciones del escenario 1 representado por la ecuación 57, se presentan en la Tabla 22, donde se observa que R^2 varió entre 0,70 y 0,96.

Según Gutiérrez y Vara (2004) indican que para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 0,70.

Tabla 22. Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular para POCs en condiciones del escenario 1, ecuación 57: a) estado estacionario del fluido ($dQ/dt = 0$), b) sin transformación bioquímica ($r_s = 0$), c) variación de la concentración de sustrato con respecto al tiempo igual a cero ($dS/dt = 0$). Fuente: elaboración propia.

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDT Calibración	o.p'-DDT Calibración	p.p'-DDD Calibración	p.p'-DDE Calibración
n	10	10	39	40
R ²	70,7564	71,0924	69,1153	74,8431
R ² _{adjust}	70,7564	71,0924	69,1153	74,8431
MSE	8,24699E-16	4,86543E-15	1,16137E-14	2,4066E-14
MAE	2,21862E-8	5,51272E-8	8,56875E-8	1,32266E-7
MAPE	20,4571	35,8954	60,4329	50,058
ME	1,0301E-8	3,34417E-8	5,69715E-8	5,19368E-8
MPE	13,5884	29,5204	21,418	3,24607

Parámetros Estadísticos	o.p'-DDE Calibración	aldrín Calibración	dieldrín Calibración	endrín Calibración
n	40	9	30	30
R ²	75,6954	96,0294	91,014	69,2634
R ² _{adjust}	75,6954	96,0294	91,014	69,2634
MSE	6,23174E-14	4,42322E-15	3,92091E-14	3,55229E-15
MAE	1,8938E-7	5,78836E-8	1,61182E-7	4,73739E-8
MAPE	52,3874	14,6937	47,2889	33,1873
ME	1,16354E-7	1,0241E-8	1,33761E-7	3,26723E-8
MPE	22,9589	-0,748603	40,9207	23,4921

R² = coeficiente de determinación, R²_{adjust} = coeficiente de determinación ajustado, MSE = error cuadrático medio, MAE = error absoluto medio, MAPE = error porcentual absoluto medio, ME = error medio, MPE = error porcentual medio.

Los resultados de los gráficos de ajuste estadístico para el modelado por difusión-advección de DDTs y DRINs en las condiciones del escenario 1 al escenario 4, se presentan a continuación.

Las Figuras 24 y 25, muestran los valores de DDTs y DRINs pronosticados y observados para condiciones del escenario 1, los cuales están cerca de la función lineal con pendiente de 1:1; debido a que los puntos están cerca de esta línea, se confirma que hay un buen ajuste según la ecuación 57.

Además, existe independencia entre los residuos estudentizados debido a que la distribución de los puntos es aleatoria. La mayor parte de la variación en los residuales estudentizados, estuvo entre 1 y 2 desviaciones típicas.

Los residuos correlacionados con la probabilidad de excedencia se ajustan a una relación lineal representada en un cuadrante con ejes escalados para la función de distribución normal.

Los puntos se distribuyen cerca de la relación lineal, lo que indica que los residuos estudentizados se ajustan con éxito a una función de distribución normal.

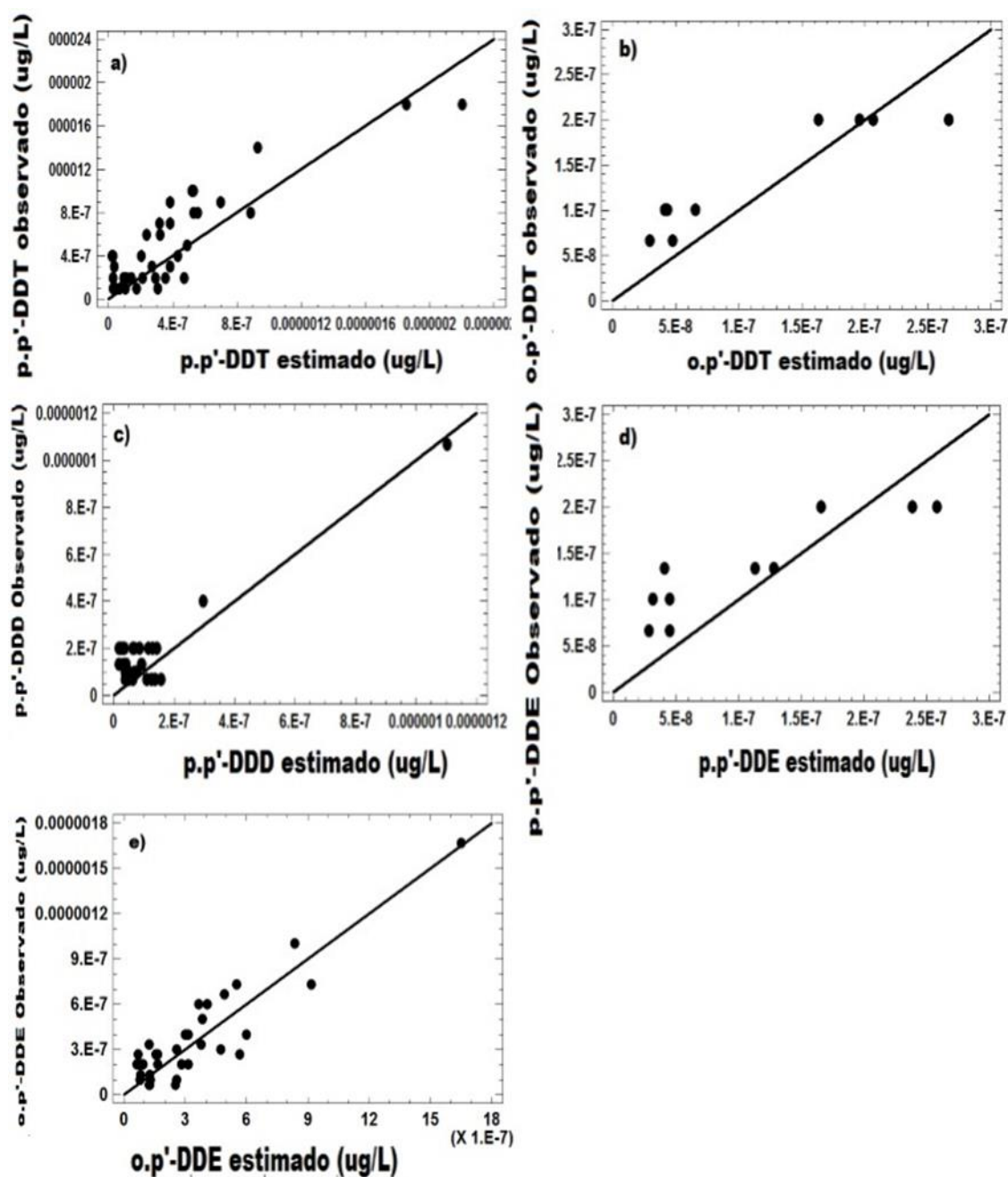


Figura 24. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular para plaguicidas **DDTs**, expresado por la ecuación 57, bajo condiciones del escenario 1: a) estado estacionario del fluido ($dQ/dt = 0$), b) sin transformación bioquímica ($rs = 0$), c) variación de la concentración de sustrato con respecto al tiempo igual a cero ($dS/dt = 0$). Fuente: Elaboración propia.

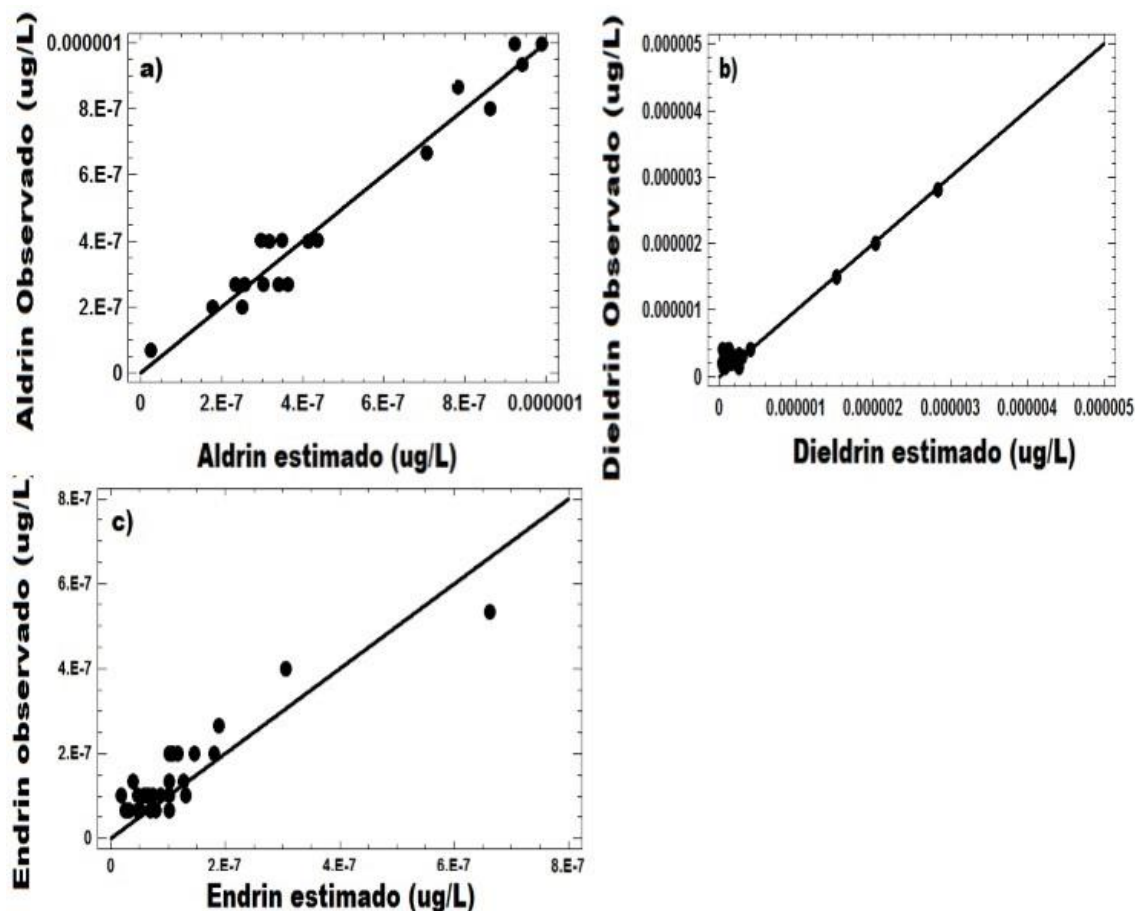


Figura 25. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular para plaguicidas **DRINs**, expresados por la ecuación 57, bajo las siguientes condiciones del escenario 1: a) estado estático ($dQ/dt = 0$), b) sin transformación bioquímica ($rs = 0$), c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo igual a cero ($dS/dt = 0$). Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 26 se presenta la distribución espacio-temporal de *POCs* simulada en el escenario 1, donde se observa un patrón de predicción de la ocurrencia de *POCs* de forma incrementada y valores de magnitud equivalente a lo largo del área agrícola en dirección aguas abajo del río Tucutunemo.

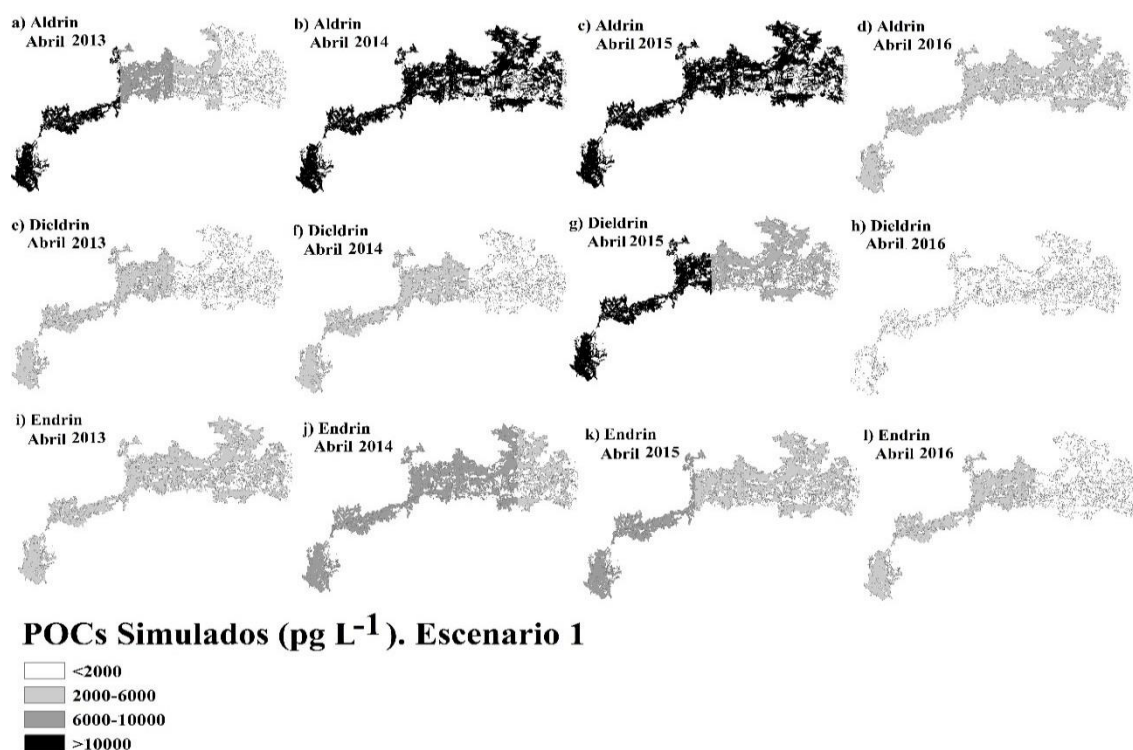


Figura 26. Distribución espacio-temporal de (POCs) simulada aplicando la ecuación 57 del escenario 1, en compuestos conocidos como *DRINs* disueltos en agua en el río Tucutunemo. Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

4.3.2.2. Resultados del escenario 2: calibración del modelo de difusión molecular con transformación bioquímica

En las Tablas 23 y 24 se presentan los parámetros del modelo de difusión molecular con transformación bioquímica, expresado por las ecuaciones 68 y 69 para plaguicidas organoclorados en las siguientes condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) transformación bioquímica $r_s \neq 0$, c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$).

En el escenario 2 con la ecuación 68 (Tabla 23) y la ecuación 69 (Tabla 24), la constante de velocidad de reacción (K) de p.p'-DDT, p.p'-DDD, o.p'-DDE, p.p'-DDE y endrín tomó los mayores valores comparándolos con el resto, variando entre 10^7 y 10^{17} (1/d). La constante de reacción de o.p'-DDT fue el equivalente más bajo a 10^5 .

Por ejemplo, K para la remoción de la DBO varió entre 0.007 y 0.1505 en el filtro biológico en un tramo que varió entre 3.65 y 6.09 m de profundidad (Velz, 1948; Burgess *et al.*, 1961). La constante de velocidad de reacción difirió significativamente al comparar las actividades de la biopelícula de un tramo de ríos a los filtros biológicos.

Comparando los resultados del parámetro K obtenido en el escenario 2 (Tablas 23 y 24) con estudios de laboratorio que simulan la interfaz agua-biopelícula como biofiltro, para UAF-2SS (Filtro anaeróbico de flujo ascendente separado en dos fases), el parámetro K ha variado entre 0,04 y 0,83 (1/d), mientras que para el reactor UAF-3SS (filtro anaeróbico de flujo ascendente separado en tres fases), el parámetro K osciló entre 0,52 y 7,12 (1/d) (Maldonado *et al.*, 2018a, b, 2020, 2021; Márquez *et al.*, 2020) donde se removió el sustrato con una eficiencia de 40 a 90% debido al desempeño de la biopelícula en el biofiltro anaeróbico.

El parámetro cinético para la eliminación de los POCs en el escenario 2 en el estudio actual fue entre 10^5 y 10^6 veces mayor que los parámetros K obtenidos para la eliminación de compuestos orgánicos en un reactor a escala de laboratorio que consta de

un filtro aeróbico. Estos resultados llevan a confirmar que podría estar ocurriendo un buen desempeño de los microorganismos en el biopelícula a lo largo del río para la biodegradación de los POCs por los organismos autóctonos en el río.

Tabla 23. Parámetros del modelo de difusión molecular expresado por la ecuación 68 para plaguicidas organoclorados en las siguientes condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) transformación bioquímica $r_s \neq 0$, c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$). Fuente: Elaboración propia.

Parámetro Estadístico	p.p'-DDT	<i>n</i>	o.p'-DDT	<i>n</i>	p.p'-DDD	<i>n</i>	p.p'-DDE	<i>n</i>
	K (día ⁻¹)		K (día ⁻¹)		K (día ⁻¹)		K (día ⁻¹)	
Estimado	-2,64456E6	-8,35869	34,6755	-4,73686	-3,41589E7	-9,91339	2,60823E13	-14,1171
Error Estándar	8,93555E7	13,2066	6362,91	47,8421	1,53517E7	2,4166E-9	9,68548E15	134,335
Límite inferior	-2,08699E8	-38,8132	-14638,3	-115,061	-6,95601E7	-9,91339	-2,23087E16	-323,894
Límite superior	2,0341E8	22,0959	14707,6	105,588	1,24237E6	-9,91339	2,23609E16	295,66

Parámetro Estadístico	o.p'-DDE	<i>n</i>	aldrin	<i>n</i>	dieldrin	<i>n</i>	endrín	<i>n</i>
	K (día ⁻¹)		K (día ⁻¹)		K (día ⁻¹)		K (día ⁻¹)	
Estimado	-2,03801E9	-10,8434	9336,64	-6,15649	-714,694	-5,61439	1,07983E13	-13,7736
Error Estándar	3,0264E11	58,9382	147959	5,39331	112589	60,1912	2,54723E15	86,4387
Límite inferior	-6,99929E11	-146,756	-331859	-18,5935	-260346	-144,416	-5,8631E15	-213,102
Límite superior	6,95853E11	125,069	350532	6,28055	258916	133,187	5,88473E15	185,555

Tabla 24. Parámetros del modelo de difusión molecular expresado por la ecuación 69 para plaguicidas organoclorados en las siguientes condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) transformación bioquímica $r_s \neq 0$, c) concentración de sustrato variación con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$). Fuente: elaboración propia.

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDT	a	n	o.p'-DDT	a	n
	K (día ⁻¹)			K (día ⁻¹)		
Estimado	381660	40.7743	0.65041	213997	-1.64659	-7.81941
Error Estándar	1.07476E7	44.06	7.61765E-8	6.45802E6	45.8413	6.77938E-7
Límite inferior	-2.59169E7	-67.0369	0.65041	-1.50568E7	-110.044	-7.81941
Límite superior	2.66802E7	148.586	0.65041	1.54848E7	106.751	-7.81941

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDD	a	n	p.p'-DDE	a	n
	K (día ⁻¹)			K (día ⁻¹)		
Estimado	2.24954E13	84.9393	4.08732	2.08748E10	24.4518	-6.83334
Error Estándar	7.92773E14	56.0584	5.95639E-8	1.64752E12	251.595	3.4249E-8
Límite inferior	-1.85212E15	-47.6182	4.08732	-3.8749E12	-570.478	-6.83334
Límite superior	1.89711E15	217.497	4.08732	3.91665E12	619.381	-6.83334

Parámetros Estadísticos	o.p'-DDE	a	n	aldrín	a	n
	K (día ⁻¹)			K (día ⁻¹)		
Estimado	-2.24676E6	5.476	-7.12858	1.08445E6	42.4515	1.03937
Error Estándar	3.89333E7	25.7914	0.0000025288	2.25765E7	36.3769	3.79779E-7
Límite inferior	-9.43097E7	-55.5111	-7.12858	-4.65479E7	-34.2972	1.03937
Límite superior	8.98162E7	66.463	-7.12857	4.87168E7	119.2	1.03938

Parámetros Estadísticos	dieldrín	a	n	endrín	a	n
	K (día ⁻¹)			K (día ⁻¹)		
Estimado	1.08445E6	42.4515	1.03937	2.03089E16	33.133	-8.8216
Error Estándar	2.25765E7	36.3769	3.79779E-7	3.00657E17	23.2783	6.46629E-7
Límite inferior	-4.65479E7	-34.2972	1.03937	-6.90634E17	-21.9115	-8.8216
Límite superior	4.87168E7	119.2	1.03938	7.31252E17	88.1774	-8.8216

Los resultados de ajuste estadístico para el modelado por difusión-advección de DDTs y DRINs en las condiciones del escenario 2 representado por las ecuaciones 68 y 69, se presentan en las Tablas 25 y 26, donde se observa que R^2 varió entre 0,7 y 0,96. Según Gutiérrez y De La Vara (2004) indican que para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 0,7.

Tabla 25. Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular expresados por la ecuación 68 para plaguicidas organoclorados, en condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) transformación bioquímica $r_s \neq 0$, c) concentración de sustrato variación con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$). Fuente: elaboración propia.

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDT Calibración	o.p'-DDT Calibración	p.p'-DDD Calibración	p.p'-DDE Calibración
n	10	10	10	10
R ²	66.3882	72.0514	99.1088	70.7312
R ² _{adjust}	62.1867	68.5578	98.9974	67.0726
MSE	0.0000180832	0.0000066517	3.25412E-7	0.0000056342
MAE	0.00312297	0.00152654	0.000350838	0.00123854
MAPE	106.533	41.5355	10.6743	20.9205
ME	-0.00174934	-0.000114551	-0.0000359197	0.000736539
MPE	-98.5605	-22.4625	-3.61245	4.09943
Parámetros Estadísticos	o.p'-DDE Calibración	aldrín Calibración	dieldrín Calibración	endrín Calibración
n	10	10	10	10
R ²	86.4582	71.6981	74.1394	79.8377
R ² _{adjust}	84.7655	68.1603	70.9069	77.3174
MSE	0.0000095283	0.0000167017	0.000024635	0.0000040425
MAE	0.00229058	0.00261491	0.00279537	0.00135808
MAPE	43.1305	47.3201	44.2595	41.117
ME	-0.000533323	-0.00007374	0.000313488	0.000258329
MPE	-29.8578	-13.3999	-16.8414	-9.68884

R²=coeficiente de determinación, R²_{adjust}= coeficiente de determinación ajustado, MSE = error cuadrático medio, MAE = error absoluto medio, MAPE = error porcentual absoluto medio, ME = error medio, MPE = error porcentual medio.

Tabla 26. Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular expresados por la ecuación 69 para POCs en condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) transformación bioquímica $r_s \neq 0$, c) concentración de sustrato variación con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$).
Fuente: elaboración propia

Parámetros estimados	p.p'-DDT Calibración	o.p'-DDT Calibración	p.p'-DDD Calibración	p.p'-DDE Calibración
n	9	10	10	10
R ²	91.0129	66.6196	89.5395	69.8097
R ² _{adjust}	88.0171	57.0823	86.5507	61.1839
MSE	0.0000026961	0.0000192653	0.00000272124	0.0000070257
MAE	0.00093949	0.00282553	0.000985744	0.00140734
MAPE	16.835	62.2746	52.6129	17.4103
ME	0.000278201	0.000994484	0.000207097	0.000714229
MPE	4.11321	-20.859	-15.9339	3.18472
Parámetros estimados	o.p'-DDE Calibración	aldrín Calibración	dieldrín Calibración	endrín Calibración
n	10	10	10	10
R ²	67.3233	69.5968	69.5968	69.8794
R ² _{adjust}	57.9871	66.0199	61.2735	61.2735
MSE	0.0000442583	0.0000048815	0.0000048815	0.0000064587
MAE	0.00392191	0.00164048	0.00164048	0.00174184
MAPE	117.843	29.9812	29.9812	72.1122
ME	0.000327159	0.000424902	0.000424902	0.00106012
MPE	-99.0098	9.49035	9.49035	3.93929

R²=coeficiente de determinación, R²_{adjust}= coeficiente de determinación ajustado, MSE = error cuadrático medio, MAE = error absoluto medio, MAPE = error porcentual absoluto medio, ME = error medio, MPE = error porcentual medio

En las Figuras 27 y 28, se presentan como una muestra, los valores de DDTs y DRINs pronosticados por la ecuación 69 y observados para las condiciones del escenario 2, las que están cerca de la función lineal con pendiente de 1:1. Debido a que los puntos están cerca de esta línea, se confirma que hay buen ajuste de las observaciones a las estimaciones de la ecuación 69.

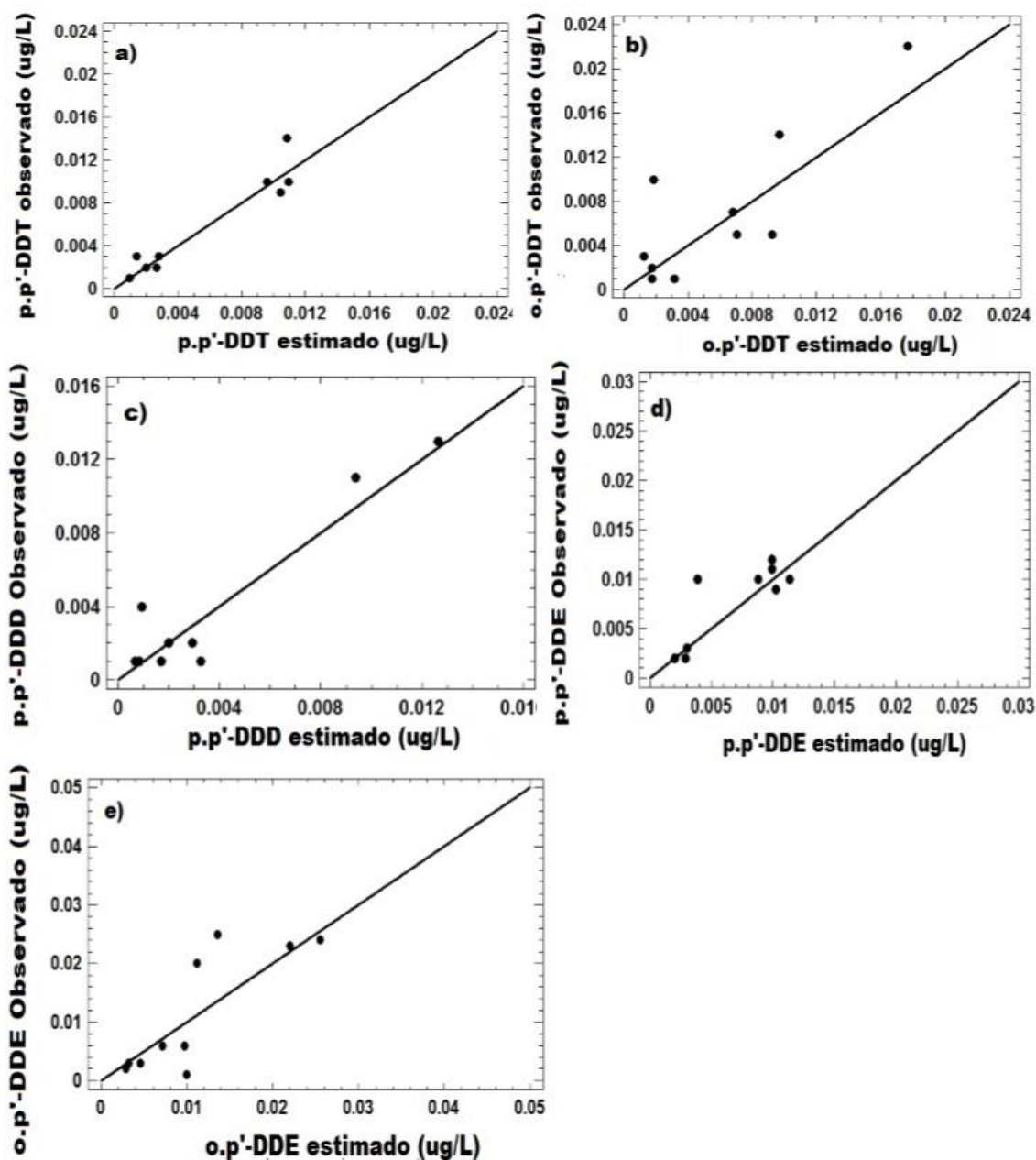


Figura 27. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular expresado por la ecuación 69 para plaguicidas DDTs, en las siguientes condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) con transformación bioquímica ($rs \neq 0$), c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$). Fuente: Elaboración propia.

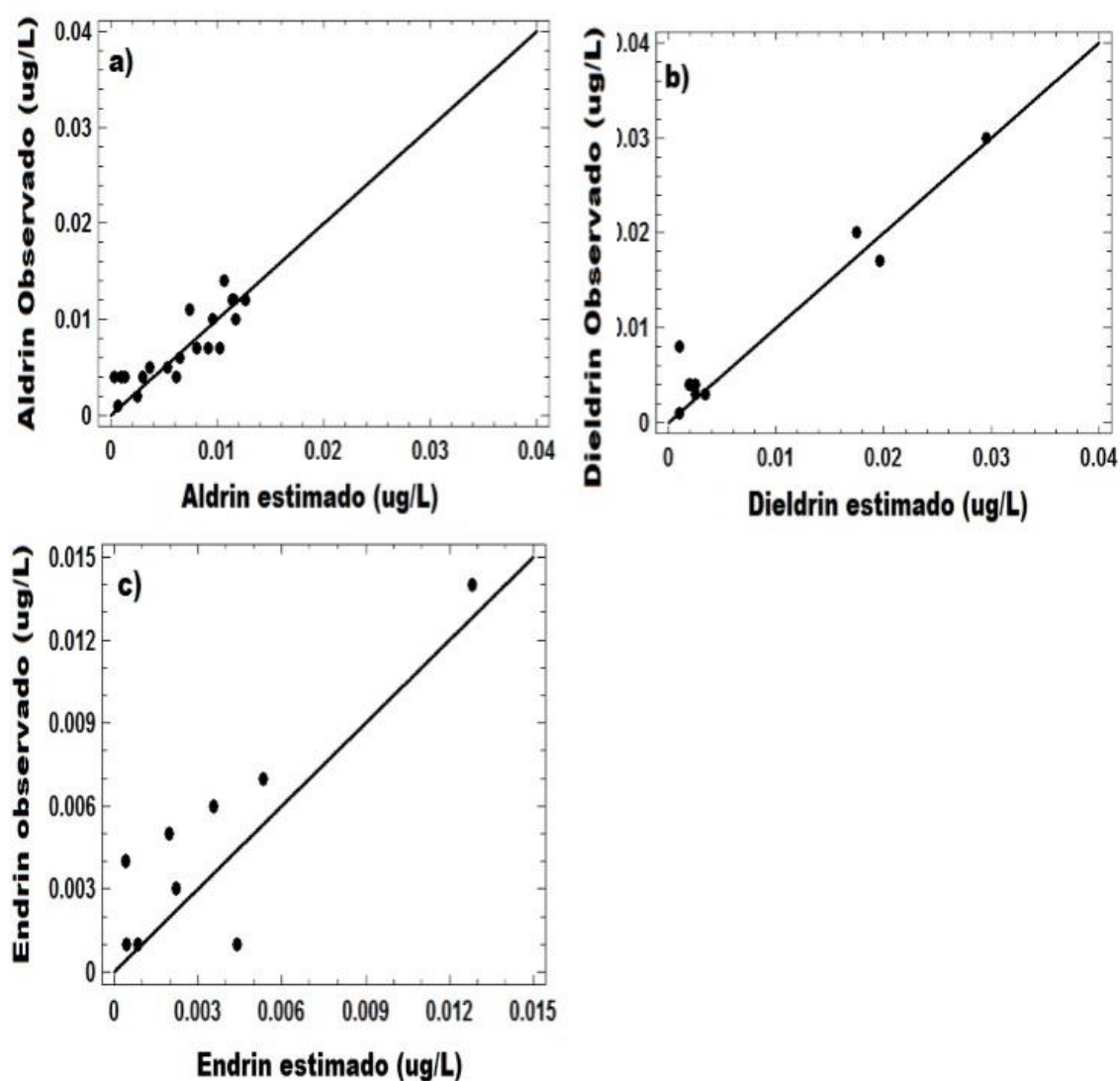


Figura 28. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva expresado por la ecuación 69 para plaguicidas **DRINs**, en condiciones del escenario 2: a) estado estático del fluido ($dQ/dt = 0$), b) con transformación bioquímica ($rs \neq 0$), c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$). Fuente: elaboración propia.

La Figura 29 muestra la distribución espacio-temporal de *POCs* aplicando la ecuación 69, encontrando una predicción de *POCs* que ocurre a lo largo de la corriente

principal en la dirección aguas abajo: a) variación uniforme o pequeña como en aldrín 2013; g) creciente como en dieldrín, 2015; i) sin variación significativa, como endrin 2013.

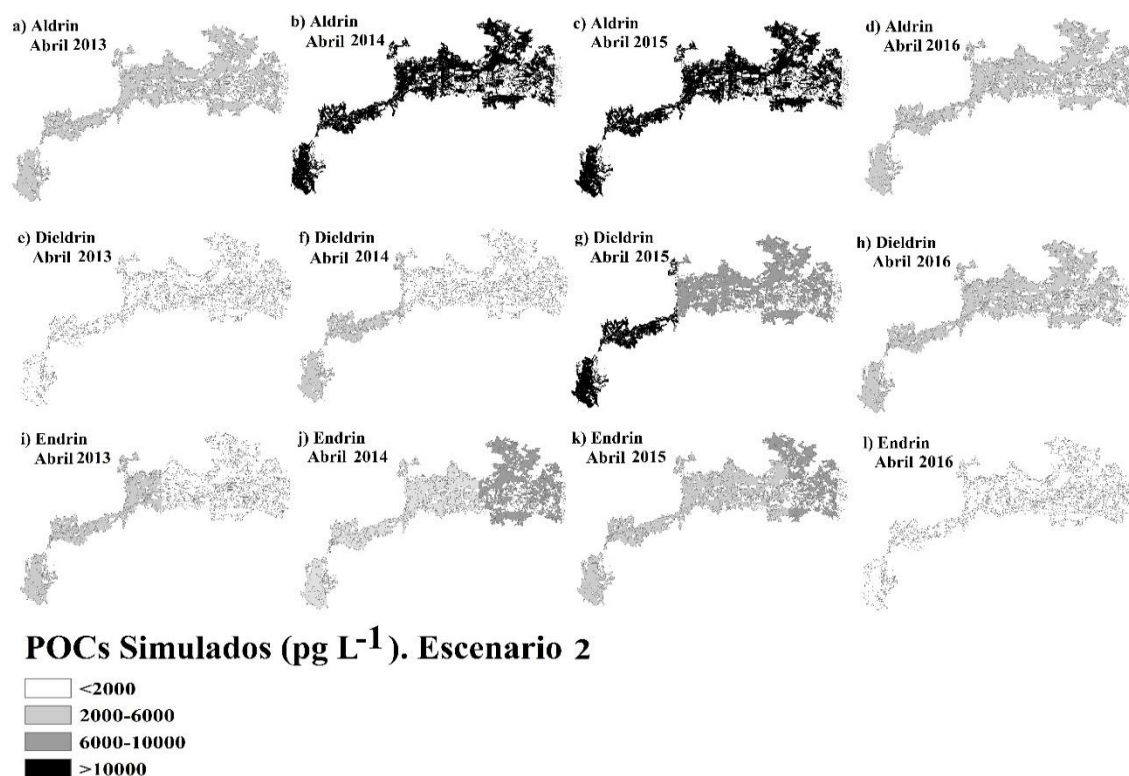


Figura 29. Distribución espacio-temporal de Plaguicidas Organoclorados (*POCs*), simulada usando la ecuación 69 para el Escenario 2, en los compuestos conocidos como *DRINs* disueltos en medio acuoso, en el río Tucutunemo, período 2013-2016. Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

Una de las ventajas de la ecuación 69 es la sensibilidad al signo de los parámetros K , α , n para predecir *POCs*, que es diferente con respecto a los resultados encontrados en la ecuación 68, siendo una mejor estructura para representar la variación en *POCs* y sugiriendo una posible explicación basada en la transformación bioquímica por

microorganismos contenidos en la biopelícula en sedimentos o en la matriz sólida en los canales de la red de drenaje superficial en el área agrícola.

4.3.2.3. Resultados del escenario 3: calibración del modelo de difusión advectiva sin transformación bioquímica.

En la Tabla 27 se observa que la estimación del parámetro D , obtenida por la ecuación 77, tanto para DDTs y DRINs, resultó en el orden de 10 veces menor que la estimación realizada a través de la ecuación 57 en el escenario 1 (Tabla 21). La reducción de la difusión advectiva con respecto a la difusión molecular puede ser influenciada por la baja y estable magnitud de flujo transportado por el río Tucutunemo, lo que favorece condiciones tendiendo a ser estáticas y al proceso de difusión frente al proceso de advección (Kiely, 1999, Guevara, 2016). Realizando analogía, en el flujo subterráneo, la advección y la dispersión son los procesos dominantes en la mayoría de los problemas de contaminantes en formaciones con conductividad hidráulica mediana y alta. En formaciones de baja conductividad hidráulica, entre las que se cuentan los revestimientos arcillosos de las instalaciones de gestión de residuos, el transporte por difusión suele ser el mecanismo predominante (Guevara, 2016).

Así mismo, al comparar los resultados del coeficiente D obtenidos para el río Tucutunemo, con los resultados reportados por Márquez et al., (2020) para la difusión intracelular de los sustratos orgánicos representados por la Demanda Química de Oxígeno (DQO) a lo largo de la biomasa de un reactor de biofiltro anaerobio se encontraron valores

en el orden de 10^4 veces superiores del estudio actual con respecto a los coeficientes D en Márquez *et al.*, (2020). Estos resultados confirman la sensibilidad del coeficiente D a la longitud del tramo de estudio.

Tabla 27. Parámetros de modelo de difusión molecular advectiva expresados por la ecuación 77 para POCs en condiciones del escenario 3. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDT D (m²/d)	o.p'-DDT D(m²/d)	p.p'-DDD D(m²/d)	p.p'-DDE D(m²/d)
Estimación	66544,3	88260,6	86626,0	108761
Error típico	16855,2	11173,8	9914,24	8290,65
Límite inferior	28415,1	62983,7	65875,2	91408,8
Límite superior	104674	113537	107377	126114.
Parámetros Estadísticos	o.p'-DDE D(m²/d)	aldrín D(m²/d)	dieldrín D(m²/d)	endrín D(m²/d)
Estimación	71567,8	66249,9	172145.	61767,5
Error típico	13658,3	15098,0	442604	10848,0
Límite inferior	40670,6	32095,8	-829097	39062,3
Límite superior	102465.	100404.	1,17339E6	84472,6

Los resultados de ajuste estadístico para el modelado por difusión-advención de DDTs y DRINs en las condiciones del escenario 3 representado por la ecuación 77, se presentan en la Tablas 28, donde se observa que R^2 varió entre 0,62 y 0,96. Según Gutiérrez y De La Vara (2004) indican que para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 0,7.

Tabla 28. Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular advectiva expresado por la ecuación 77 para POCs en condiciones del escenario 3.

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDT Calibración	o.p'-DDT Calibración	p.p'-DDD Calibración	p.p'-DDE Calibración
n	10	10	20	20
R ²	91.1384	96.8784	86.0679	85.9651
R ² _{adjust}	91.1384	96.8784	86.0679	85.9651
MSE	1.67435E-13	1.48587E-13	9.99404E-14	1.76439E-13
MAE	2.77257E-7	3.28549E-7	1.99605E-7	3.25037E-7
MAPE	61.7207	65.7901	71.3193	35.9376
ME	1.44251E-7	2.4819E-7	1.58356E-7	2.79866E-7
MPE	15.601	9.50594	39.5209	26.9413
Parámetros Estadísticos	o.p'-DDE Calibración	aldrín Calibración	Dieldrín Calibración	endrín Calibración
n	10	10	10	20
R ²	81.8385	85.406	72.8644	62.3304
R ² _{adjust}	81.8385	85.406	72.8644	62.3304
MSE	4.99416E-13	3.85698E-13	7.0963E-13	2.83601E-13
MAE	5.76901E-7	3.99526E-7	4.39668E-7	4.4983E-7
MAPE	96.6035	92.7288	105.853	121.283
ME	2.48305E-7	2.32741E-7	-3.14245E-8	3.29401E-7
MPE	0.485195	28.0944	-51.0056	71.1598

R²=coeficiente de determinación, R²_{adjust}= coeficiente de determinación ajustado, MSE = error cuadrático medio, MAE = error absoluto medio, MAPE = error porcentual absoluto medio, ME = error medio, MPE = error porcentual medio.

Las Figuras 30 y 31 muestran los valores de DDTs y DRINs pronosticados y observados para condiciones del escenario 3, los cuales están cerca de la función lineal con pendiente de 1:1; debido a que los puntos están cerca de esta línea, se confirma que hay un buen ajuste según la ecuación 45.

Además, existe independencia entre los residuos estudentizados debido a que la distribución de los puntos es aleatoria. La mayor parte de la variación en los residuales estudentizados, registró valores entre 1 y 2 desviaciones típicas.

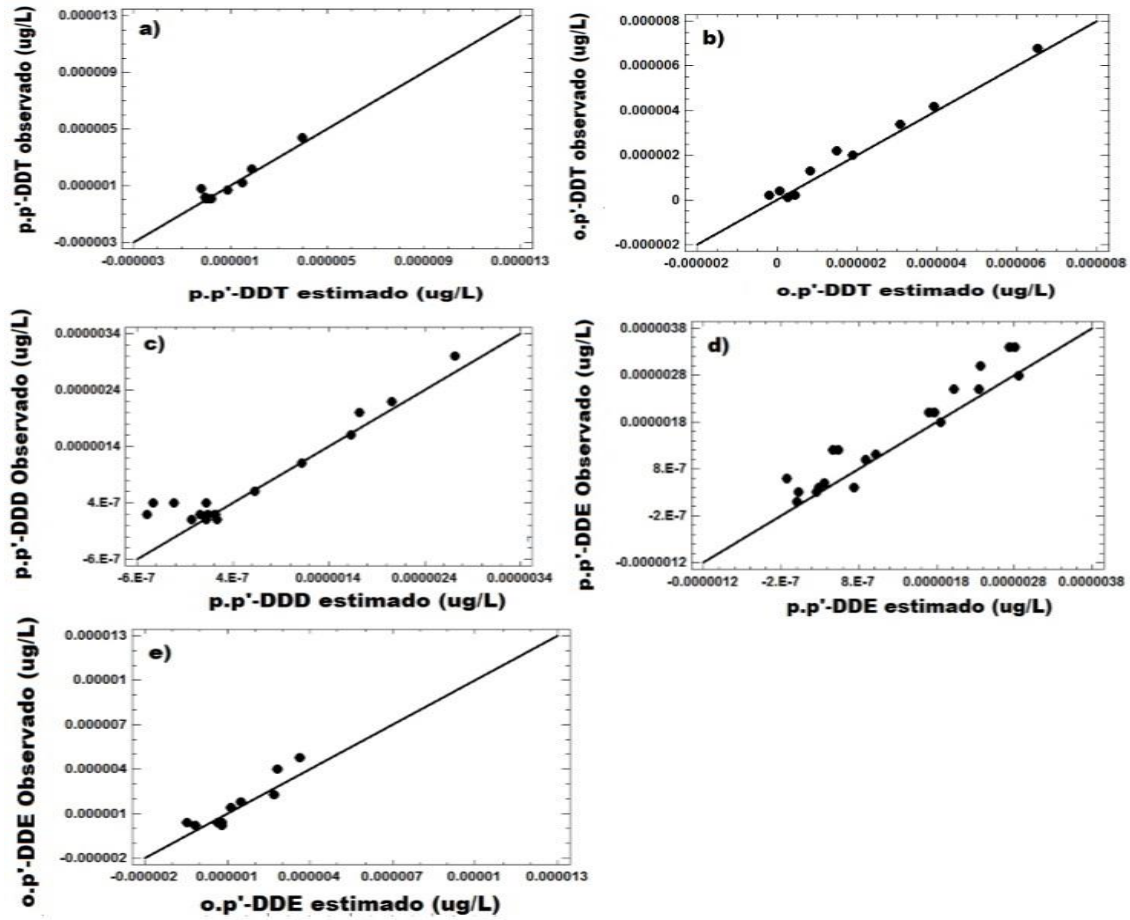


Figura 30. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva expresado por la ecuación 77, para DDTs, en condiciones del escenario 3. Fuente: Elaboración propia.

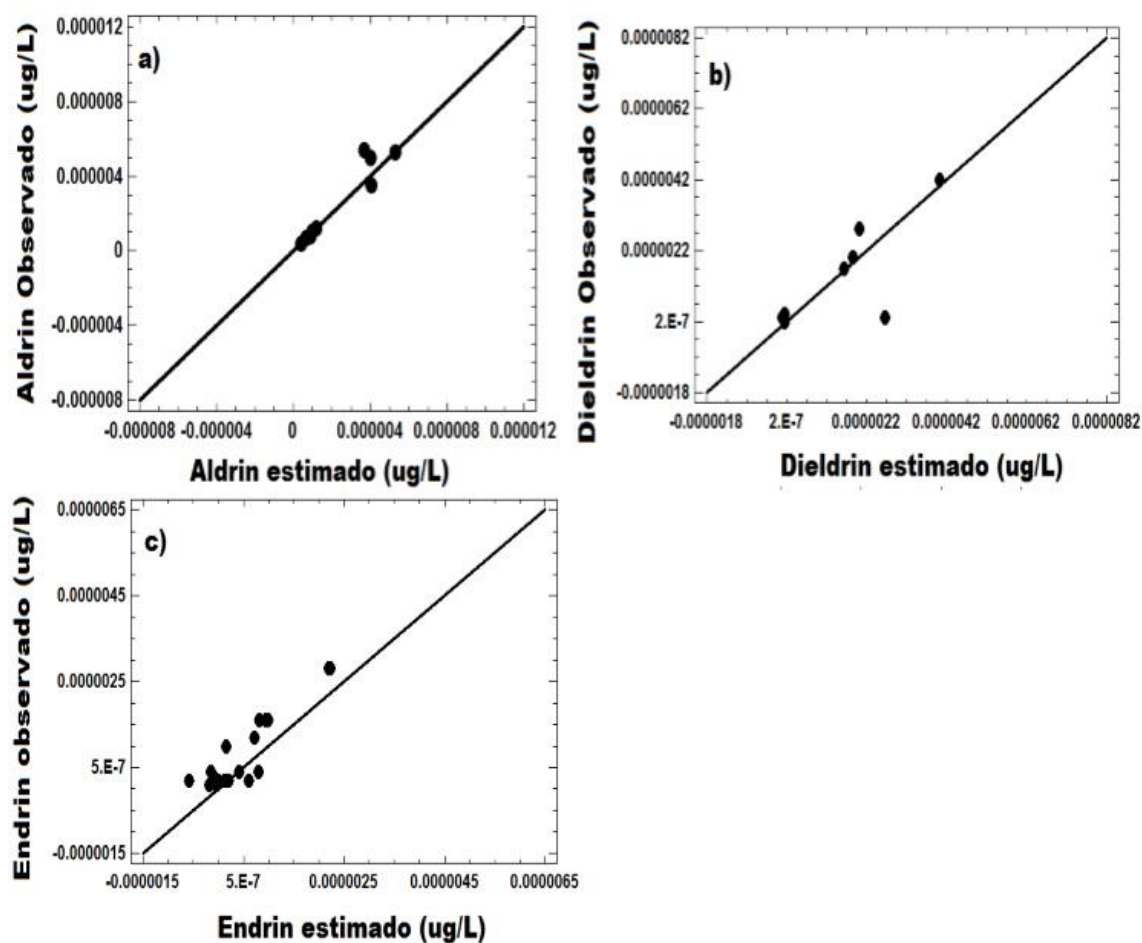


Figura 31. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva expresado por la ecuación 77 para plaguicidas **DRINs**, en las siguientes condiciones del escenario 3.

Los residuos correlacionados con la probabilidad de excedencia se ajustan a una relación lineal representada en un cuadrante con ejes escalados para la función de distribución normal. Los puntos se distribuyen cerca de la relación lineal, lo que indica que los residuos estudentizados se ajustan con éxito a una función de distribución normal.

El componente da como resultado un patrón muy similar a la predicción de los *POCs* en el escenario 3 (ecuación 77) con respecto al escenario 1 (ecuación 57, Figura 26), donde los *POCs* se incrementan a lo largo de la red de drenaje superficial, en el área agrícola.

La figura 32, muestra Distribución espacio-temporal de (*POCs*) simulada mediante la ecuación 77 para el escenario 3 en los *DRINs*, del período 2013-2016

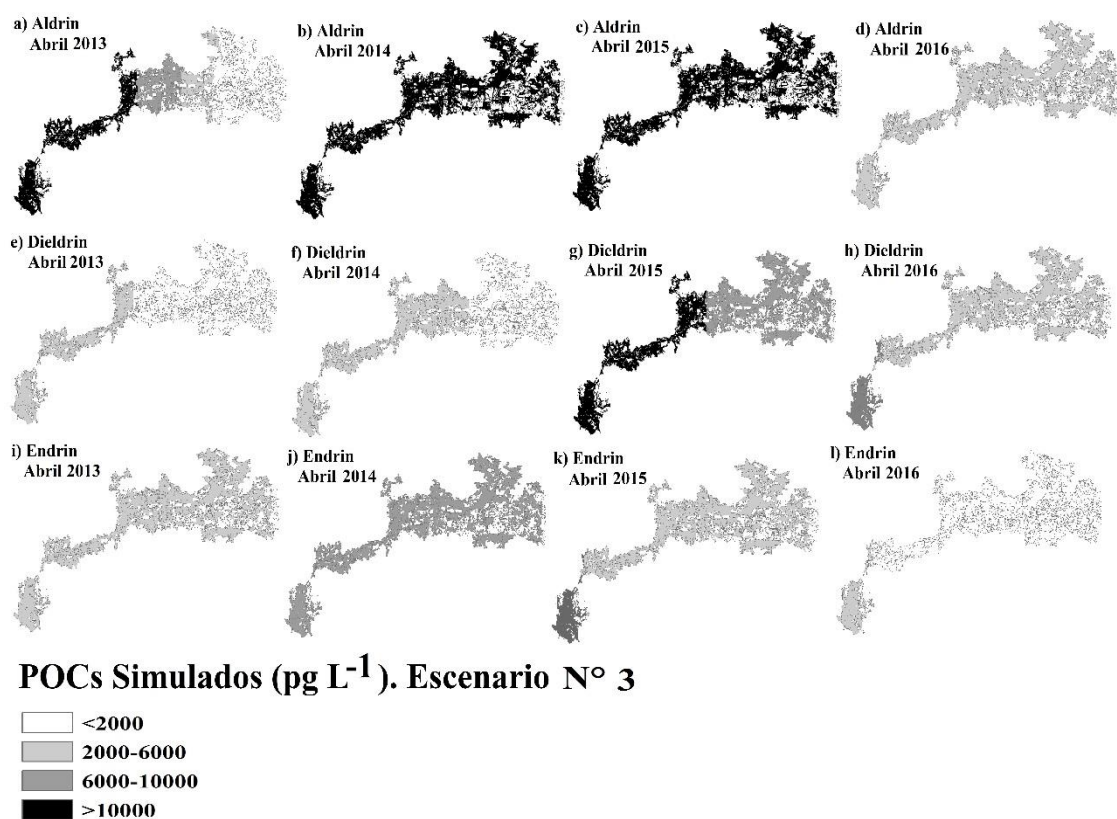


Figura 32. Distribución espacio-temporal de (*POCs*) simulada mediante la ecuación 77 para el escenario 3 en los compuestos conocidos como *DRINs*, (aldrín, dieldrín y endrín) en la cuenca del río Tucutunemo del período 2013-2016. Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

4.3.2.4. Resultados del escenario 4: calibración del modelo de difusión advectiva con transformación bioquímica.

El escenario 4 consistió del acople de las ecuaciones 68 y 77, superponiendo los procesos de difusión-advección y transformación bioquímica, cuyas condiciones involucran: a) fluido en movimiento ($dQ/dt \neq 0$), b) con transformación bioquímica ($r_s \neq 0$), c) variación de la concentración del sustrato con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$).

En la Tabla 29 se observa la estimación de los parámetros D , K y n , tanto para DDTs y DRINs. Los coeficientes cinéticos, D , K , y n , resultaron en valores similares para los ocho *POCs* (Tabla 29), al comparar con respecto al escenario 3 (Tabla 27), así como los coeficientes de difusión advectiva fueron más bajos que los de difusión para *POCs* molecular, cuyos valores fueron mostrados en la Tabla 19, en el orden de diez veces.

Comparando los resultados del parámetro K obtenido en el escenario 4 (Tabla 29) con los estudios de laboratorio que simulan la interfaz agua-biopelícula como biofiltro, para UAF-2SS (filtro anaeróbico de flujo ascendente separado en dos fases), el parámetro K varió entre 0,04 y 0,83 (1/d), mientras que para el reactor UAF-3SS (filtro anaeróbico de flujo ascendente separado en tres fases), el parámetro K osciló entre 0,52 y 7,12 (1/d) (Maldonado et al., 2018a, b, 2020, 2021; Márquez et al., 2020) donde se removió el sustrato con una eficiencia de 40 a 90% debido al desempeño de la biopelícula en el biofiltro anaeróbico.

Tabla 29. Parámetros de modelo de difusión molecular advectiva expresados por las ecuaciones 68 y 77 para plaguicidas DDTs, en condiciones del escenario 4: a) fluido en movimiento ($dQ/dt \neq 0$), b) transformación bioquímica ($r_s \neq 0$), c) variación de la concentración de sustrato con respecto al tiempo diferente ($dS/dt \neq 0$). Fuente, elaboración propia.

Parámetros Estadísticos	p.p'-DDT			o.p'-DDT		
	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n
Estimación	93811,3	0,00126996	0,108288	73155,4	0,083527	-1,25786
Error típico	1584,04	0,000001256	2,54007E-14	12216,9	0,00170656	1,42084E-13
Límite inferior	90065,6	0,00126699	0,108288	44267,0	0,0794916	-1,25786
Límite superior	97557,0	0,00127293	0,108288	102044.	0,0875624	-1,25786
Parámetros Estadísticos	p.p'-DDD			p.p'-DDE		
	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n
Estimación	92926,6	0,00011426	0,899176	111003.	0,564016	-1,89273
Error típico	3942,37	0,0000022214	1,79134E-15	6801,1	2,4532E-12	4,00205E-12
Límite inferior	84336,9	0,00010942	0,899176	96184,4	0,564016	-1,89273
Límite superior	101516.	0,0001191	0,899176	125821	0,564016	-1,89273
Parámetros Estadísticos	o.p'-DDE			aldrín		
	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n
Estimación	95949,4	0,000206925	0,644908	65999,2	0,00521947	-0,355788
Error típico	31925,7	0,000009780	2,26696E-14	5386,89	0,0000430853	3,58139E-14
Límite inferior	26389,1	0,000185614	0,644908	53261,2	0,00511759	-0,355788
Límite superior	165510.	0,000228235	0,644908	78737,2	0,00532135	-0,355788
Parámetros Estadísticos	dieldrín			endrín		
	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n	$D(m^2/d)$	$K(d^{-1})$	n
Estimación	134876.	0,000114877	0,891687	155415.	0,000998562	0,191028
Error típico	147439.	0,0000105842	2,78033E-15	25842,5	0,0000128051	2,55243E-13
Límite inferior	-213763.	0,0000898494	0,891687	102776.	0,00097247	0,191028
Límite superior	483514.	0,000139905	0,891687	208055.	0,00102	0,191028

El parámetro cinético para la eliminación de los POCs en el escenario 4 fue entre 10^{-4} y 10^0 veces con respecto a los parámetros K obtenidos para la eliminación de compuestos orgánicos en un reactor a escala de laboratorio que consta de un filtro anaeróbico (Maldonado *et al.*, 2018a, b, 2020, 2021; Márquez *et al.*, 2020).

Estos resultados llevan a confirmar que podría estar ocurriendo un buen desempeño de los microorganismos en el biopelícula a lo largo del río para la biodegradación de los POCs por los organismos autóctonos en el río. Los resultados de ajuste estadístico para el

modelado por difusión-advección de DDTs y DRINs en las condiciones del Escenario 4 representado por las ecuaciones 36 y 45, se presentan en la Tabla 30, donde se observa que R^2 varió entre 0,75 y 0,99. Gutiérrez y De La Vara (2004) indican que con fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de 0,7.

Tabla 30. Parámetros de calibración del modelo de difusión molecular advectiva expresado por las ecuaciones 68 y 77 para DDTs en condiciones del escenario 4. Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

Parámetros estimados	p.p'-DDT Calibración	o.p'-DDT Calibración	p.p'-DDD Calibración	p.p'-DDE Calibración
n	10	10	15	15
R^2	99,9381	91,0222	98,6947	94,6444
R^2_{adjust}	99,9204	88,4571	98,4772	93,7518
MSE	7,21934E-16	8,549E-14	1,00051E-14	7,3548E-14
MAE	1,23776E-8	1,96509E-7	5,36798E-8	2,08055E-7
MAPE	3.82444	119,852	16,4762	36,6508
ME	7,9221E-9	3,21849E-8	5,39348E-9	1,34461E-7
MPE	3,391	9,9113	-6,40044	18,9238
Parámetros Estimados	o.p'-DDE Calibración	aldrín Calibración	dieldrín Calibración	endrín Calibración
n	15	10	10	35
R^2	87,7544	95,7948	93,9415	75,5577
R^2_{adjust}	85,7135	94,5933	92,2106	74,03
MSE	5,29118E-13	1,96046E-13	1,39696E-13	1,4217E-13
MAE	4,09505E-7	2,71242E-7	1,86229E-7	2,6271E-7
MAPE	119,233	27,3344	42,4065	125,507
ME	-1,21305E-7	-3,14531E-8	-5,35101E-8	1,10136E-7
MPE	-96,9724	-8,73765	-33,8432	-3,26788

Las Figuras 33 y 34, muestran los valores de **DDTs** y **DRINs** pronosticados y observados para condiciones del escenario 4, están cerca de la función lineal con pendiente 1:1, dado que los puntos están cerca de esta línea de tendencia, se confirma que hay un buen ajuste según las ecuaciones 68 y 77 y se cumple el supuesto de normalidad e independencia entre los residuos estudiados.

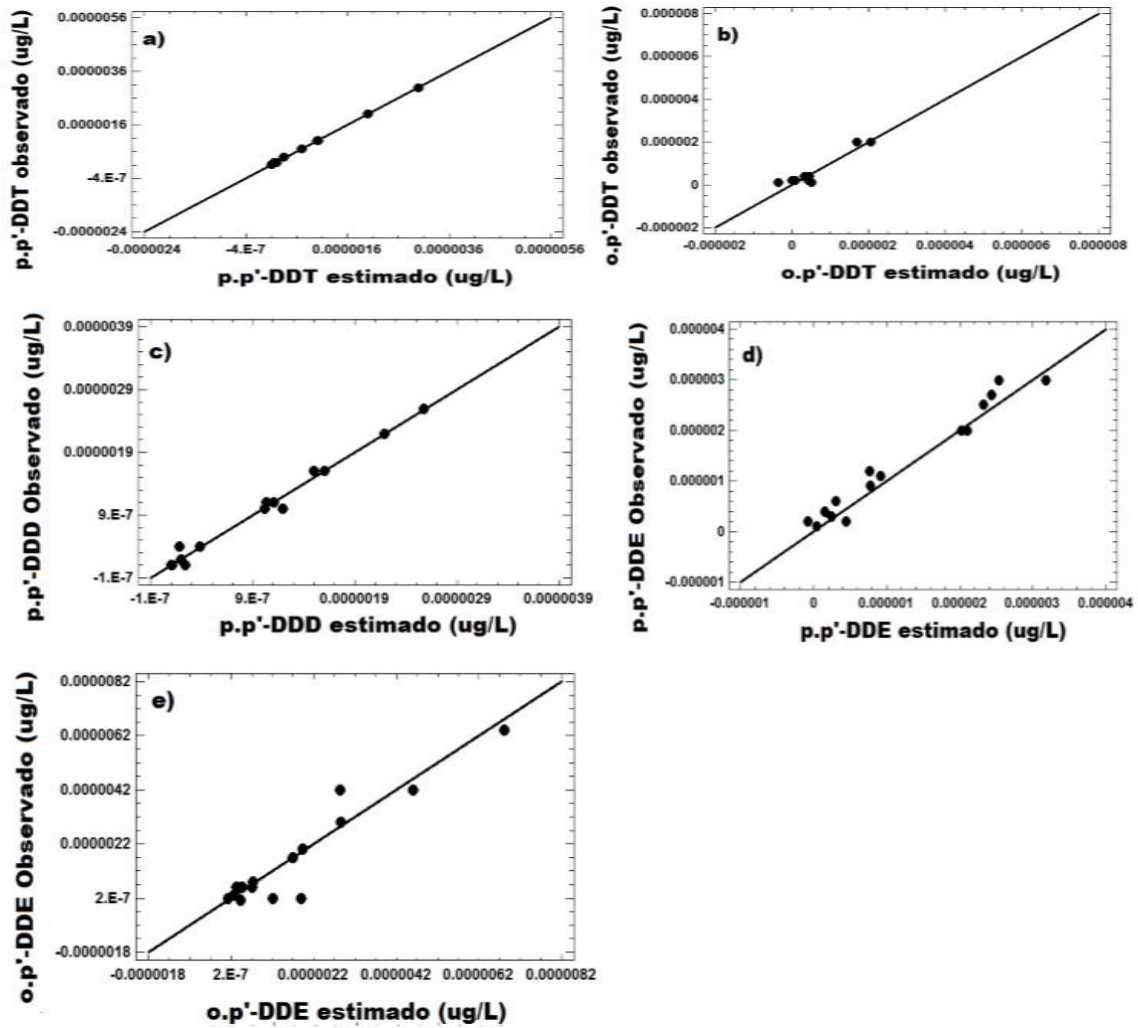


Figura 33. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva expresado por las ecuaciones 68 y 77 para plaguicidas **DDTs**, en condiciones del escenario 4. Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

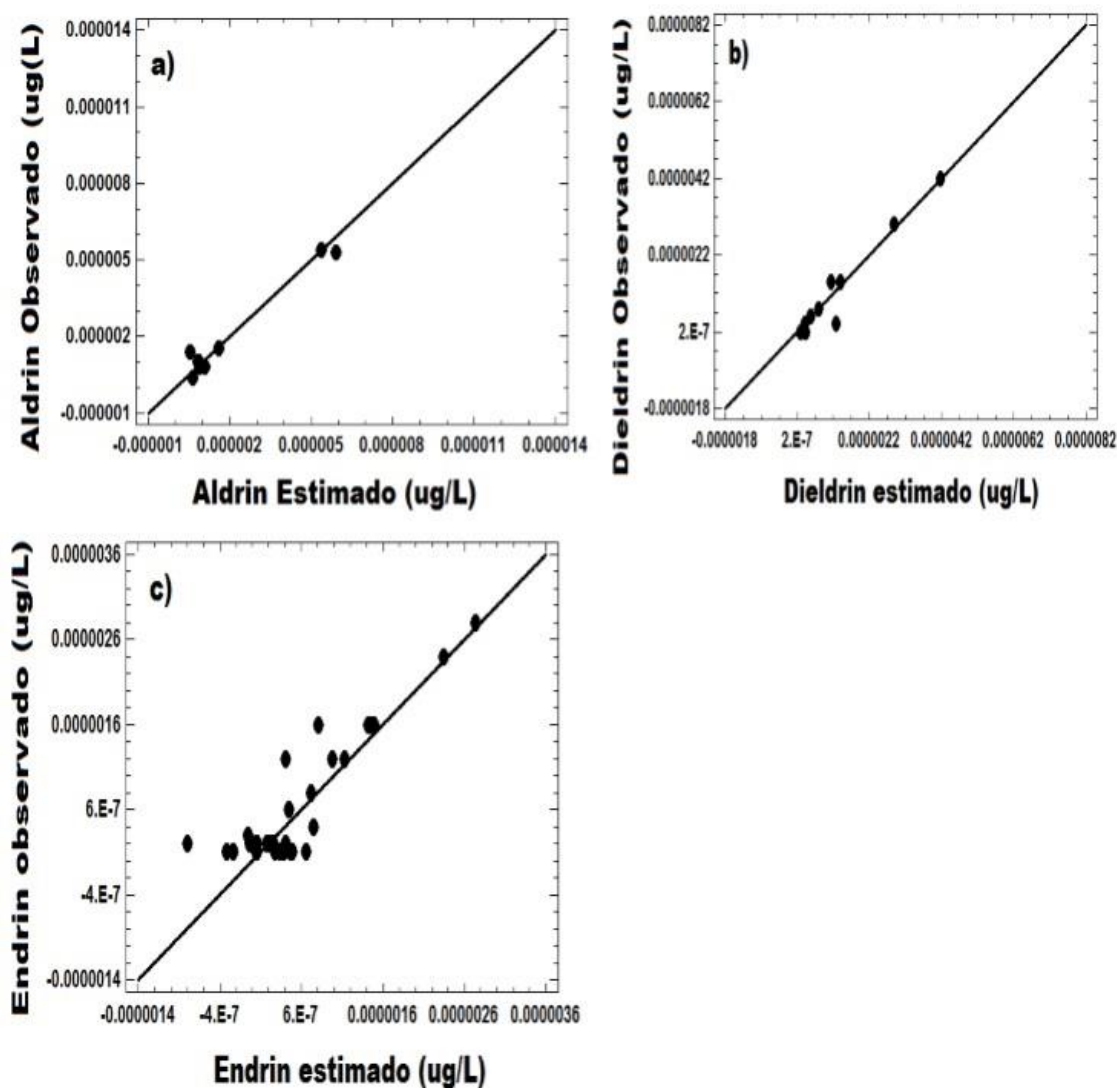


Figura 34. Ajuste estadístico del modelo de difusión molecular advectiva expresado por la ecuación 68 y ecuación 77 para plaguicidas **DRINs**, en condiciones del escenario 4, c) sustrato variación de la concentración con respecto al tiempo diferente de cero ($dS/dt \neq 0$). Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

En la Figura 35 se observa la distribución espacio-temporal de los plaguicidas organoclorados (POCs), simulada usando las ecuaciones 68 y 77 para el escenario 4 en los compuestos conocidos como DRINs (aldrín, dieldrín y endrín) disueltos en medio acuoso en la cuenca del río Tucutunemo durante el período 2013-2016.

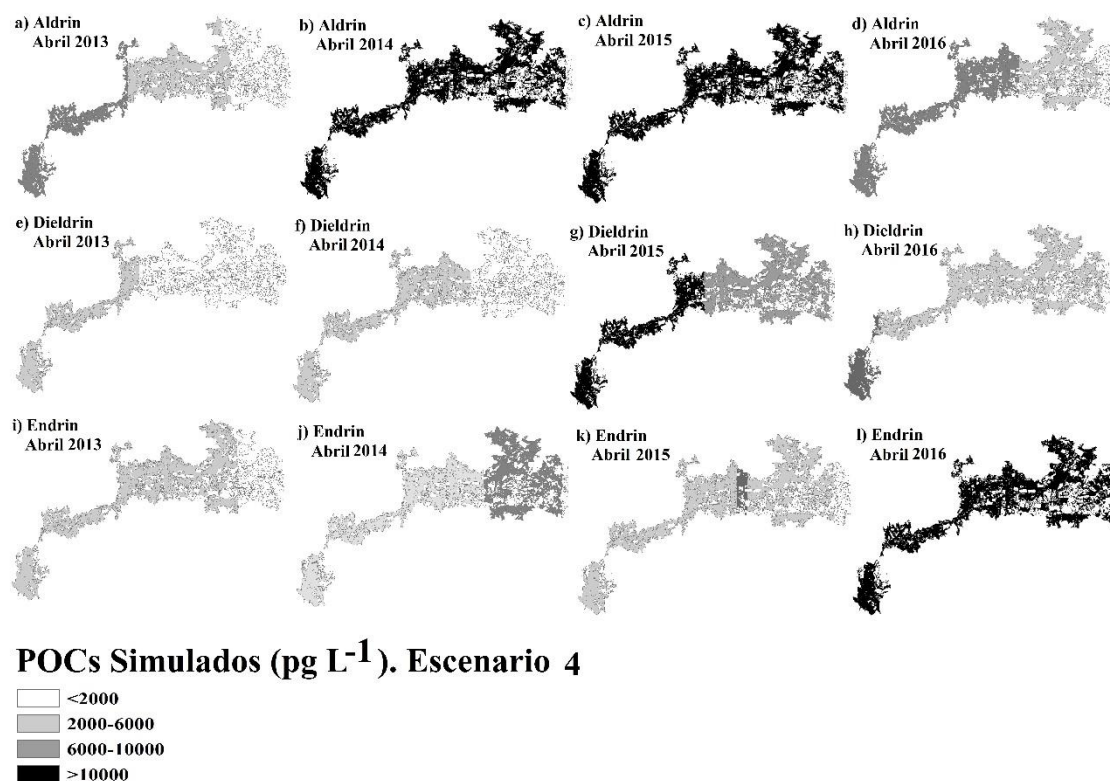


Figura 35 Distribución espacio-temporal de POCs, simulada mediante las ecuaciones 68 y 77 para DRINs (aldrín, dieldrín y endrín) disueltos en un medio acuoso, en condiciones del escenario 4 en la cuenca del río Tucutunemo durante el período 2013-2016. Fuente: Márquez, *et al.*, (2021).

El modelo acoplado, puede producir valores crecientes o decrecientes a lo largo de la corriente en la red de drenaje de la superficie, dando un patrón de resultados similares al del escenario 3.

4.3.3. Resultados de la calibración de los modelos de transporte y transformación de POCs en agua y sedimentos del río Tucutunemo.

El modelado de la transformación de POCs en agua y sedimentos del río Tucutunemo, es un componente de la ecuación de balance de masa del sustrato.

4.3.3.1. Resultados de la calibración de modelos de transformación bioquímica de POCs disueltos en aguas a lo largo del río basados en la ecuación de Monod

La tasa de acumulación-utilización de POCs disueltos en agua a lo largo del río durante las estaciones seca y lluviosa en el período 2013-2016 (r_{POC_x}) (ecuación 83, Tabla 31, Figura 36); con respecto a las concentraciones de los POCs medidas en E1 a E3 a lo largo del río Tucutunemo tendió a dar valores negativos (-10^{-7} a -10^{-6} $\mu\text{g/L.m}$) (Figura 36). Estos valores fueron similares a los reportados para la cinética de desaparición del 2,4 y 3,4-diclorofenol en un sistema fluvial a lo largo de los 7 km del Canagagigue Creck, Canadá, correspondientes a $-4,89 \times 10^{-5}$ $\mu\text{g/L.m}$ y $-4,19 \times 10^{-6}$ $\mu\text{g/L.m}$, (Carey et al., 1994; 1994). Entre los ríos Louros (15 km) y Arachthos (20 km) y los humedales del golfo de Amvrakikos (Albanis *et al.*, 1995), se encontró una tasa de utilización de p.p'-DDE fue de $-0,45 \times 10^{-6}$ $\mu\text{g/Lm}$, siendo igual al intervalo encontrado en el río Tucutunemo. La mayoría de las concentraciones de los POCs, se redujeron entre los que se encontraban los POCs de grado técnico (p.p'-DDT, aldrín, dieldrín y endrín) y metabolitos (p.p'-DDE, y o.p'-DDE), con una pequeña variación a medida que la residuos de POCs se incrementó en una proporción de hasta 1:10 veces. En el caso de los POCs de grado técnico, la desaparición podría deberse a la biodegradación anaeróbica, después de una reacción de decloración reductiva, donde p.p'-DDT se puede convertir en p.p'-DDE y p.p'-DDD en la primera ruta.

Este resultado fue consistente con el hecho de que p.p'-DDD fue uno de los POCs, cuya concentración disuelta en agua aumentó a lo largo del río (Figura 36d). Con respecto a los DRINs, la eliminación del aldrín se explicó por una reacción de epoxidación a dieldrín

Tabla 31. Coeficientes cinéticos para modelo representado por la ecuación 83 de la tasa de utilización de los POCs disueltos en agua y absorbidos en sedimentos por la biopelícula considerando las longitudes efectivas dentro de la biopelícula a lo largo (dirección x) y a lo largo (dirección z) del río.

a) Modelo para tasas de utilización de POCs disueltos en agua por microorganismos considerando la longitud efectiva dentro del biofilm en la dirección x a lo largo del río															
p.p'-DDT		o.p'-DDT		p.p'-DDD		p.p'-DDE		o.p'-DDE		aldrín		dieldrín		endrín	
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$
18.38	194,785.0	-4.73	105,532.0	-3.62	582,852.0	8.07	120,700.0	11.14	169,802.0	11.24	87,144.2	11.16	87,812.3	8.13	119,884.0
b) Modelo para tasas de utilización de POCs sorbidos en sedimentos por microorganismos considerando la longitud efectiva dentro del biofilm en la dirección x a lo largo del río.															
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$
-3.86	150,214.0	-7.72	56,057.0	1.58	48,835.5	4.49	594,469.0	-6.66	125,007.0	-1.09	50,865.6	-3.39	130,927.0	-4.24	24,366.0
c) Modelo para tasas de utilización de POCs disueltos en agua por microorganismos considerando la longitud efectiva dentro del biofilm en la dirección z a lo largo del río.															
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$
0.536	0.003	-0.892	0.006	-1.168	0.0050	0.419	0.014	0.430	0.0043	0.308	0.001	0.182	0.0056	0.491	0.003
d) Modelo para tasas de utilización de POCs sorbidos en sedimentos por microorganismos considerando la longitud efectiva dentro del biofilm en la dirección z, a través del río.															
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$
-98.64	0.90	-252.70	0.97	44.43	0.427	202.99	6.897	-147.95	1.09	234.77	4.86	-234.77	4.86	-420.39	7.052

Fuente: Elaboración propia

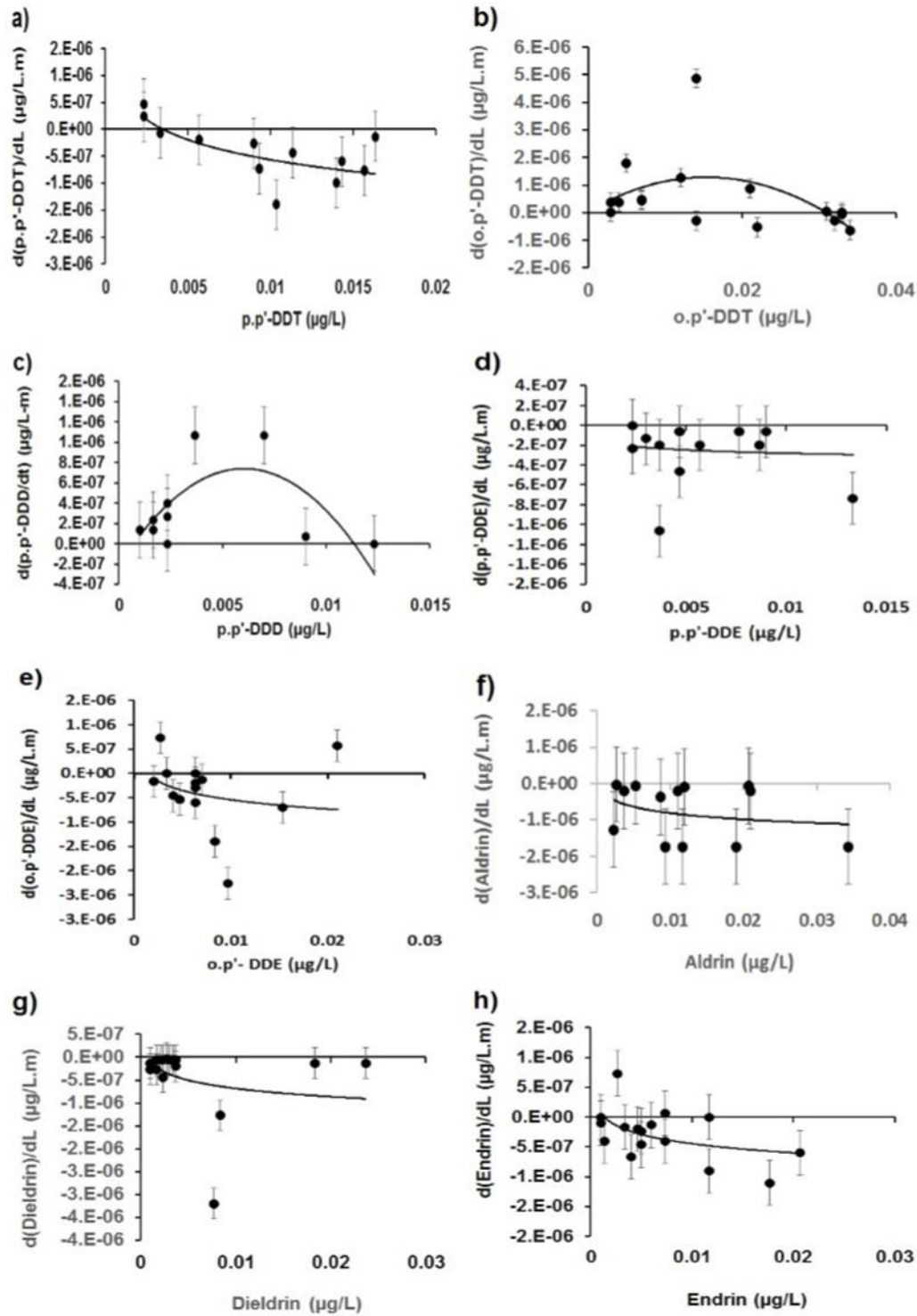


Figura 36. Tasas de utilización de POCs disueltos en agua, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a lo largo del río (dirección x). Fuente: Elaboración propia

La tasa de acumulación de o,p'-DDT fue del orden de 10^{-6} $\mu\text{g/L.m}$, la cual podría resultar de un proceso de desorción de sedimentos en el lecho del río o un suministro continuo de la escorrentía agrícola.

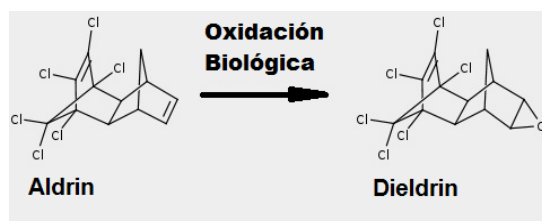


Figura 37. Conversión ambiental de aldrín Las imágenes de la representación de la estructura química se obtuvieron de la base de datos de biocatálisis / biodegradación de la Universidad de Minnesota para aldrín. (http://eawag-bbd.ethz.ch/86E0A1A99910884A2D4F4910F82497CB_moy.png) y dieldrín. Adaptado de Matsumura (1973).

Los valores medios del parámetro cinético k_m para la biodegradación de los POCs solubles a lo largo del río obtenidos fueron (Tabla 31): p,p'-DDT ($18.38 \mu\text{g} / \text{L.m}$), p,p'-DDE ($8.07 \mu\text{g/L.m}$), o,p'-DDE ($11,14 \mu\text{g/L.m}$), aldrín ($11,24 \mu\text{g/L.m}$), dieldrín ($11,16 \mu\text{g/L.m}$) y endrín ($8,13 \mu\text{g/L.m}$) (Figura 36). Lau, (1990) calibró un modelo cinético de primer orden para la remoción de carbono orgánico mediante el consumo de la biopelícula de fondo en una longitud de canal abierto que varió entre 12 y 14 km, encontrando un valor medio de la tasa de desaparición de $0.45 \mu\text{g/L.m}$. El valor de la tasa de utilización del sustrato (k_m) encontrado por Lau, (1990) para el desempeño de la biopelícula fue cercano a los encontrados para el río Tucutunemo en una longitud de 15 km.

Al comparar con estudios de laboratorio que simulaban la interfaz agua-biopelícula, como el biofiltro, para el filtro percolador a escala de laboratorio, se encontró

que la tasa de utilización del sustrato k_m variaba entre $8-10 \times 10^6$ $\mu\text{g DBO}$ (demanda bioquímica de oxígeno)/Lm, mientras que Maldonado et al., (2018a, 2018b, 2020, 2021), Márquez et al. (2020) encontraron un (k_m) de $0.8-1.3 \times 10^6$ $\mu\text{gCOD/L.m}$, donde el sustrato fue removido con una eficiencia de 40 a 90% debido al desempeño del biofilm en un aeróbico (filtro engañoso) y anaeróbico (filtro anaeróbico de flujo ascendente separado en dos (UAF-2SS) y tres fases (UAF-3SS) ambiente (Velz, 1948; Maldonado et al., 2018a, 2020, 2021; Márquez et al. 2020). El parámetro cinético para la remoción de compuestos orgánicos en un reactor a escala de laboratorio compuesto por un filtro aeróbico fue 10^6 veces mayor que el parámetro cinético para la remoción de POCs (Tabla 31) estimado para el desempeño de los microorganismos en el biofilm a lo largo del río, asumiendo que la biodegradación de los POCs fue realizada por los organismos autóctonos del río.

El parámetro K_s relacionado con el coeficiente de saturación media, que representa la cantidad de sustrato afluente asociado a la tasa de crecimiento medio ($\mu_m/2$) de los microorganismos en la biopelícula (Metcalf & Eddy, 1991), resultó en el orden de 10^5 $\mu\text{g/L}$ para todos los POCs solubles. Los valores de la relación K_s/k_m fueron del orden de 10^4 (Tabla 31), lo que indica que la tasa máxima de utilización de POC por microorganismos en el río fue lenta. Estos resultados significan que las concentraciones de sustrato afluente son extremadamente pequeñas con respecto a K_s , en la biopelícula a lo largo del río. Bajo este escenario, la tasa de crecimiento, y consecuentemente la masa de microorganismos, disminuye debido a la limitada disponibilidad de alimento (Metcalf & Eddy, 1991). En UAF-2SS y UAF-3SS, K_s resultó variando entre $0.1-1.5 \times 10^6$ $\mu\text{g/L}$, siendo cercano al valor encontrado para la biodegradación de POCs a lo largo del río, este intervalo K_s resultó en

valores de menor a igual a los del efluente del volumen de control de los reactores UAF-2SS y UAF-3SS, indicando que el biopelícula estaba realizando la remoción de DQO en la fase exponencial de su curva de crecimiento (Márquez *et al.*, 2020).

Los resultados de los modelos de transformación $d\text{DDTs}/dL$ y $d\text{DRINs}/dL$ en la interfaz agua-sedimento del río Tucutunemo se muestran en las Figuras 38 y 39. Las variables **dependientes** son las tasas de transformación $d\text{DDTs}/dL$ y $d\text{DRINs}/dL$ y las variables **independientes** son los valores de DDTs y DRINs en el río. La transformación de POCs se realiza por microorganismos aerobios o anaeróbicos que están contenidos en el agua del río.

La velocidad de transformación de $d(\text{p.p}'\text{-DDT})/dL$ está disminuyendo mientras que la concentración de p.p'-DDT aumenta en el agua (Figura 38a). Esto se explica porque los microorganismos podrían estar en pequeña cantidad en el agua del río, desde aguas arriba hasta aguas abajo.

La tasa de transformación de $d(\text{o.p}'\text{-DDTs})/dL$ está aumentando cuando la concentración de o.p'-DDTs aumenta en el agua (Figura 38d).

El tipo de sustrato puede ser transformado más fácilmente por los microorganismos. Como se sabe, el DDT de calidad técnica es una mezcla de tres formas de DDT: p.p'-DDT (85%), o.p'-DDT (15%) y de muy pequeñas cantidades de o.p'-DDT (ATSDR, 2002).

La velocidad de transformación de $d(p.p'-DDD)/dL$ aumenta, en correspondencia con el incremento de la concentración de $p.p'$ -DDD en el agua (Figura 38g). El aumento de $p.p'$ -DDD en el agua podría explicarse porque hay microorganismos anaeróbicos en el agua del río que transforman el DDT en DDD.

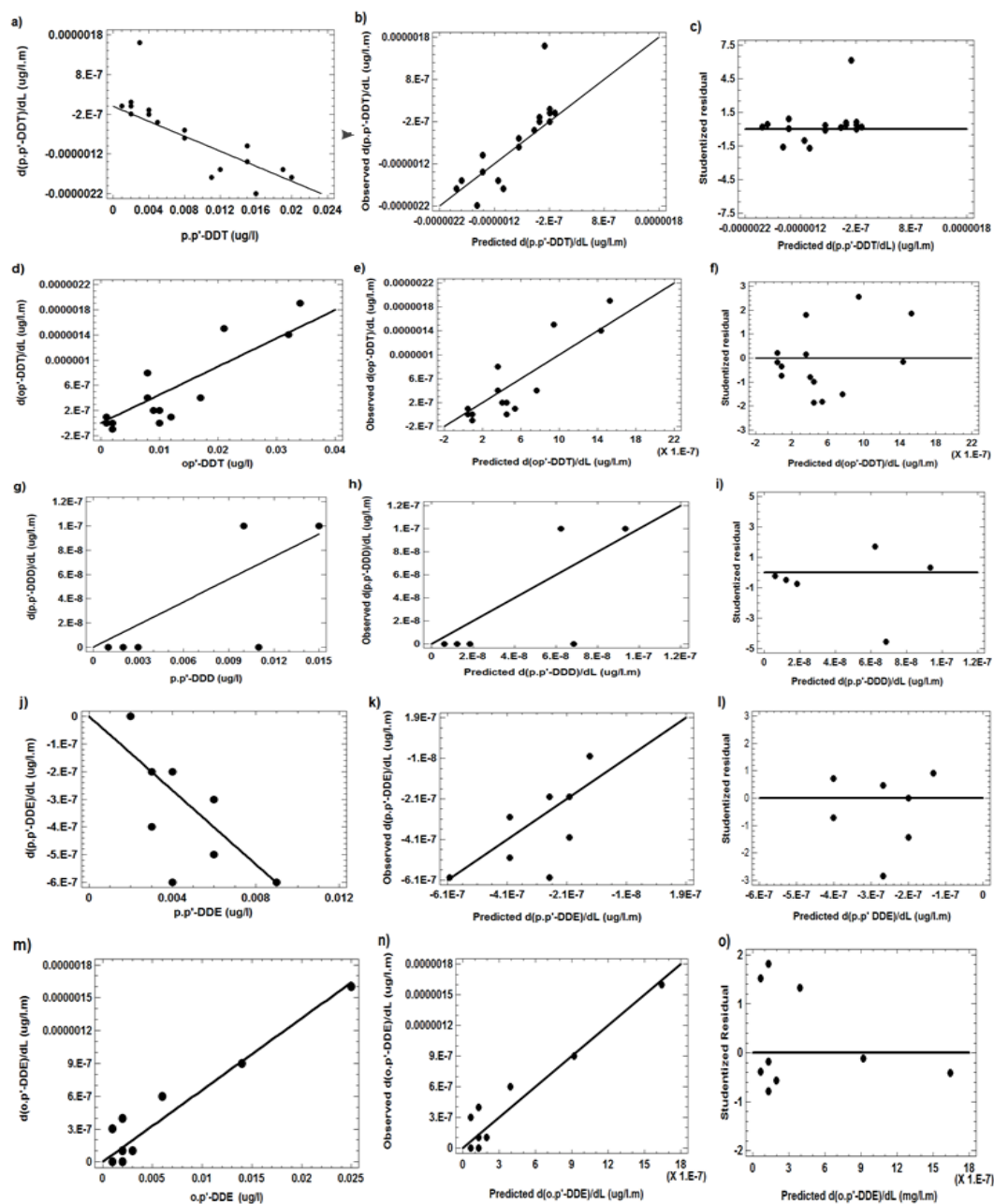


Figura 38. Modelo de transformación representado por la ecuación 83 para estimar la tasa de

utilización de DDTs disueltos en agua por los microorganismos en una biopelícula en la interfaz agua-sedimento a lo largo del río Tucutunemo ($d\text{DDTs} / dL$) Fuente: Elaboración propia.

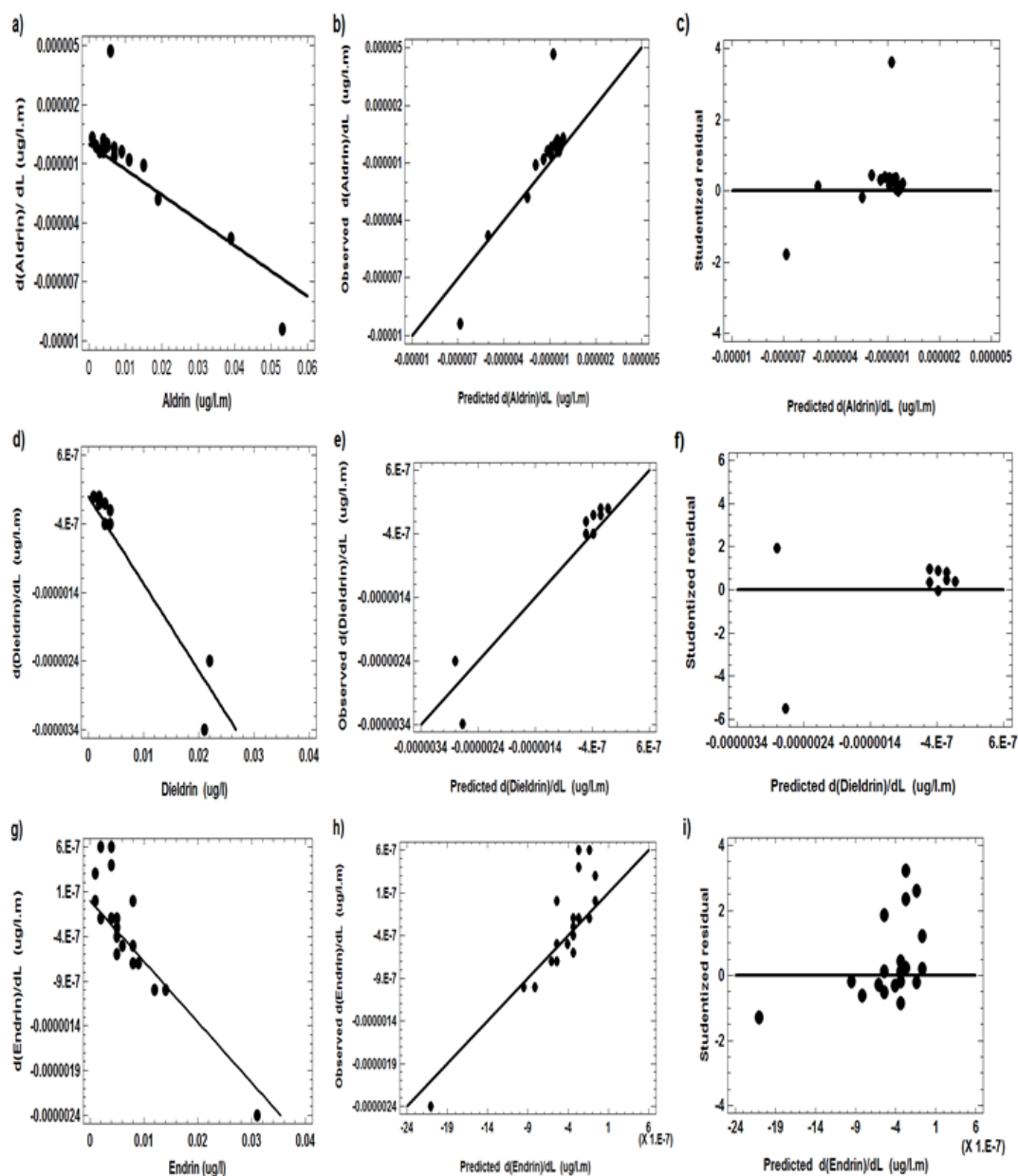


Figura 39. Modelo de transformación representado por la ecuación 83 para estimar la tasa de utilización de DRINs disueltos en agua, por los microorganismos en una biopelícula en la interfaz agua-sedimento a lo largo del río Tucutunemo, ($d\text{DRINs} / dL$). Fuente: Elaboración propia.

El tipo de sustrato puede ser transformado más fácilmente por los microorganismos. Como se sabe, el DDT de calidad técnica es una mezcla de tres formas de DDT: p.p'-DDT (85%), o.p'-DDT (15%) y de muy pequeñas cantidades de o.p'-DDT (ATSDR, 2002a). La velocidad de transformación de d (p.p'-DDD)/ dL aumenta, en correspondencia con el incremento de la concentración de p.p'-DDD en el agua (Figura 39g). El aumento de p.p'-DDD en el agua podría explicarse porque hay microorganismos anaeróbicos en el agua del río que transforman el DDT en DDD.

Esta transformación se basa en la deshalogenación reductiva, a través de los mecanismos del tipo de hidrogenólisis, también conocidos como hidrodeshalogenación, que implica la sustitución de un átomo del halógeno por un átomo de hidrógeno. En este caso, el átomo de hidrógeno reemplaza al átomo del halógeno Cl, University of Minnesota of Biocatalysis, (1998).

La tasa de transformación d (p.p'-DDE)/ dL está disminuyendo, mientras que la concentración de p.p'-DDE aumenta en el agua (Figura 39j). La tasa de transformación d (o.p'-DDE) / dL está aumentando mientras que la concentración p.p'-DDE, también aumenta en el agua (Figura 39j). En general, el DDT se transforma en DDE por acción de microorganismos aerobios y anaerobios, cuando usan un hidrolítico, University of Minnesota of Biocatalysis, (1998). La biotransformación del tipo de deshidrohalogenación, es una reacción de remoción donde un átomo local de hidrógeno y un halógeno se eliminan como iones con la formación concurrente de un doble enlace.

La hidrohalogenación puede ocurrir espontáneamente en el agua sin la necesidad de catálisis biológica (Guevara, 2016). Los valores de $d\text{DDTs}/dL$ observados frente a los valores de $d\text{DDTs}/dL$ pronosticados están cerca de la función lineal con pendiente de 1: 1 debido a que los puntos están cerca de esta línea, lo cual confirma que hay un buen ajuste entre los valores de $d\text{DDTs}/dL$ observados y los $d\text{DDTs}$ predichos en la ecuación 51. Existe independencia entre los residuos estudiados debido a que la distribución de los puntos es aleatoria.

La tasa de transformación $d(\text{aldrín})/dL$, $d(\text{dielldrín})/dL$ y $d(\text{endrín})/dL$ está disminuyendo mientras que la concentración de los p.p.'- DRINs aumenta en el agua (Figuras 40a, 40d y 40g). La disminución en la tasa de transformación $d(\text{DRINs})/dL$ conduce a la acumulación aguas abajo del río, causando la posible adsorción por los sedimentos en el lecho del río. Este proceso de adsorción de DRINs desde la fase acuosa a la sólida tiende a ocurrir en la parte baja del río donde la pendiente es menor. Esto se explica porque el microorganismo podría estar en una pequeña cantidad en el agua del río desde aguas arriba hasta aguas abajo. El origen de aldrín y dielldrín en el agua del río se basa en la interacción suelo-agua. El aldrín aplicado a las parcelas agrícolas puede someterse a procesos químicos y bioquímicos: retraso y biodegradación, respectivamente.

En el caso de la biodegradación, una vez que el aldrín se ha desorbido del suelo agrícola hacia la masa solución y se encuentra en una fase acuosa, su bioaccesibilidad aumenta y puede ocurrir una transformación bioquímica, llevada a cabo por los microorganismos contenidos en el suelo agrícola o en el agua de río, de aldrín a dielldrín;

según la cual la enzima oxigenasa influye en el metabolismo al catalizar la inserción de un átomo de oxígeno presente entre los átomos de carbono doblemente unidos que forman una disposición triangular, llamada epóxido (Vogel *et al.*, 1987; Guevara, 2016).

El origen de endrín en el agua del río se basa en la interacción del entorno suelo-agua. La endrina puede degradarse cuando se expone a altas temperaturas o luz, formando principalmente cetona y aldehído de endrina y tiene una baja solubilidad en agua (ATSDR, 1996). Los valores $dDRINs/dL$ observados frente a los valores $dDRINs /dL$ pronosticados están cerca de la función lineal con una pendiente de 1:1 debido a que los puntos están cerca de esta línea, lo que confirma que hay un buen ajuste entre los valores $dDRINs/dL$ observados y el valor predicho $dDRINs /$ por la ecuación 51.

4.3.3.2. Resultados de la calibración del modelo de transporte bioquímico y transformación de POCs sorbidos en sedimentos a lo largo del río Tucutunemo basados en la ecuación de Monod

La mayoría de los POCs tendieron a acumularse en sedimentos a lo largo del río en el período 2013-2016. La tasa de acumulación de los POCs sorbidos en los sedimentos (p.p'-DDT, o.p'-DDT, o.p'-DDE, aldrín, dieldrín, endrín) fue del orden de 10^{-4} $\mu\text{g/kg.m}$ (Tabla 29), teniendo una pequeña variación (casi un valor constante) (Figura 40) (Cárdenas *et al.*, 2021b).

La tasa de utilización de los POCs sorbidos en los sedimentos (p.p'-DDD, p.p'-DDE) resultó variando entre -10^{-5} y -10^{-4} $\mu\text{g/kg.m}$.

La disminución de las concentraciones de los isómeros del DDT absorbidos en los sedimentos, como p.p'-DDD y p.p'-DDE, por ejemplo, p.p'-DDD podría estar convirtiéndose en DDMU [1-Cloro-2, 2-bis- (4'-colofenil) etileno]] debido a una reacción de deshidrocloración bajo biodegradación anaeróbica (Figura 40).

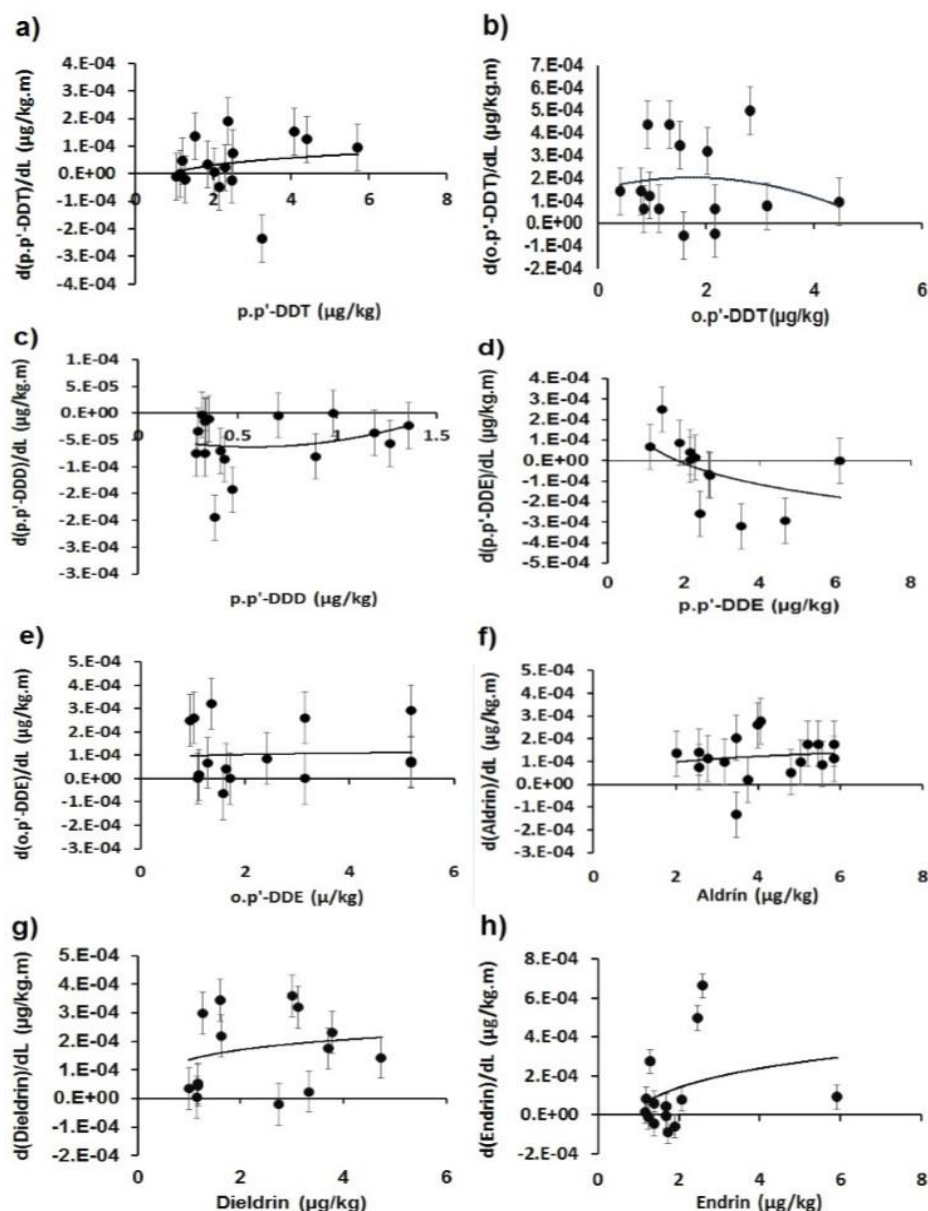


Figura 40. Tasas de utilización de POCs absorbidos en sedimentos, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a lo largo del río (dirección x). Fuente: Cárdena *et al.*, (2021b)

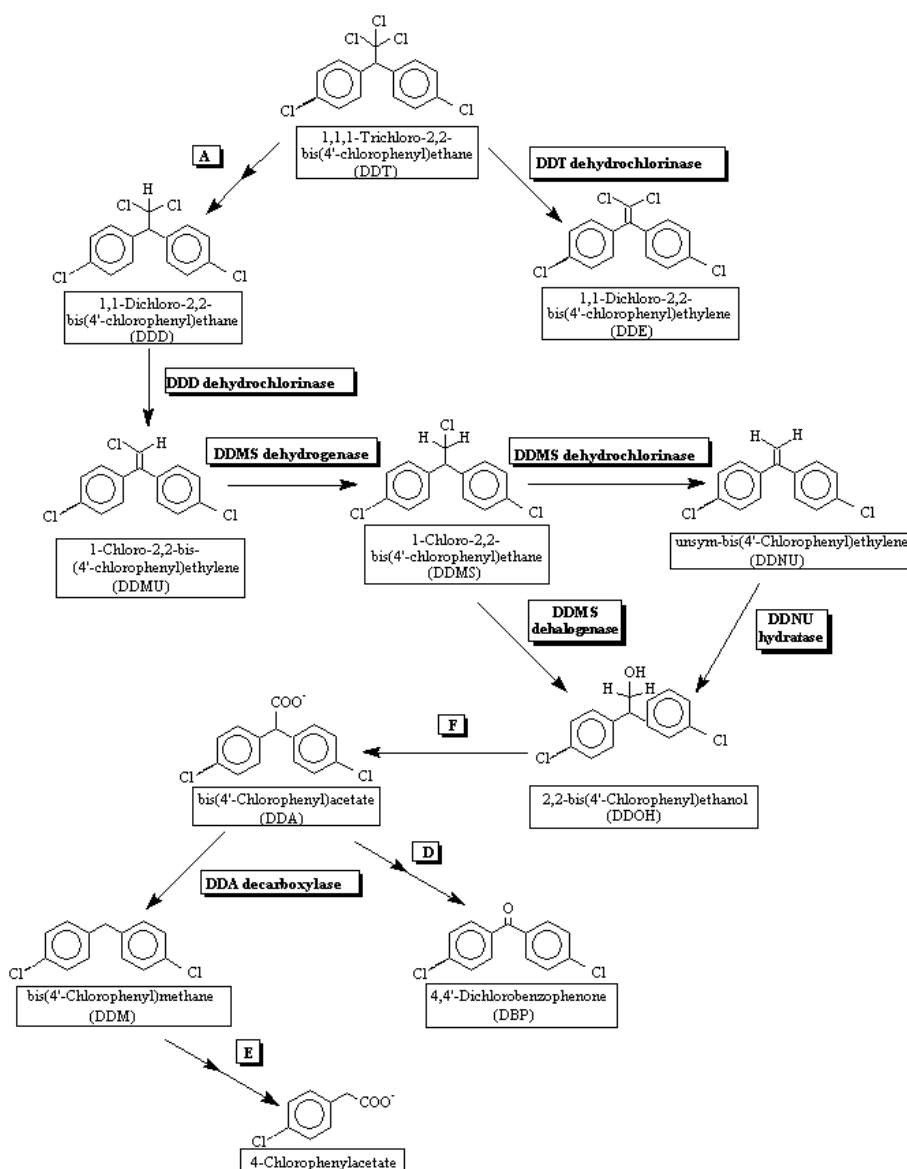


Figura 41. Vía de degradación anaeróbica del DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4'-clorofenil)etano) como sustrato. Fuente: University of Minnesota Biocatalysis /Biodegradation Database (1998).

Con respecto al p.p'-DDE, este podría estar siendo atacado por una enzima deshalogenasa para producir DDMU, bajo biodegradación aeróbica. Además, el DDE es atacado por una dioxigenasa en las posiciones orto y meta, tal ataque daría lugar a un intermedio 2,3-dihidrodiol-DDE (Figura 40) (Cárdenas *et al.*, 2021b).

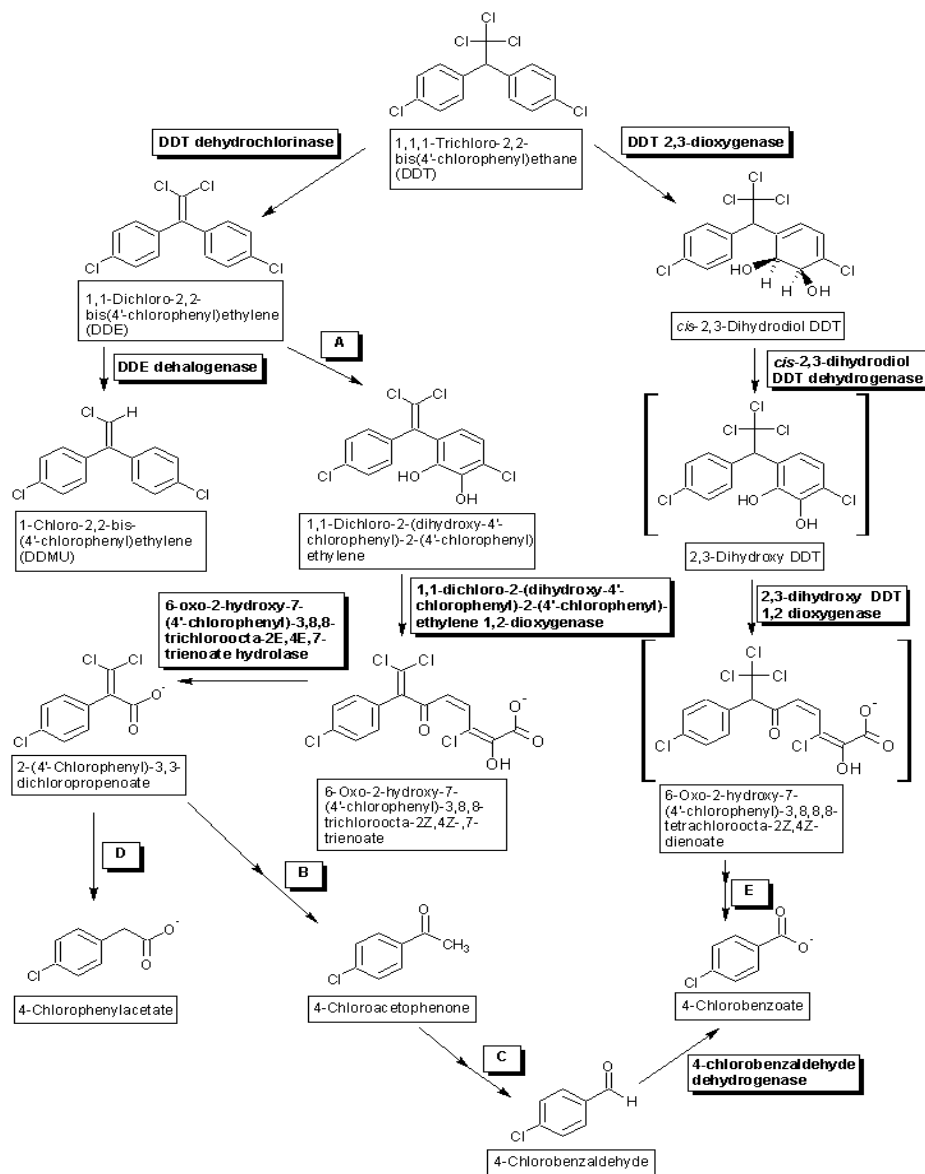


Figura 42. Vía de degradación aeróbica del DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4'-clorofenil)etano) como sustrato. Fuente: Base de datos de biocatálisis / biodegradación de la Universidad de Minnesota (1998).

Entre los estudios de comparación de la tasa de acumulación-utilización, para los ríos Louros (15 km) y Arachthos (20 km) y los humedales del golfo de Amvrakikos (Albanis *et al.*, 1995), se encontró una tasa de utilización de p. p'-DDD y p.p'-DDE eran -

10^{-5} y -10^{-4} $\mu\text{g/kg.m}$. En un tramo de 10 km del río Wu-Shi, Doong *et al*, (2002) encontraron la tasa de acumulación-utilización de POCs para DDT (-0.14×10^{-5} $\mu\text{g/kg.m}$), DDD (-1.22×10^{-4} $\mu\text{g/kg.m}$), DDE ($+1.35 \times 10^{-4}$ $\mu\text{g/kg.m}$), aldrín ($+ 0.18 \times 10^{-3}$ $\mu\text{g/kg.m}$), dieldrín (-4.4×10^{-4} $\mu\text{g/kg.m}$) y endrín (-1.3×10^{-5} $\mu\text{g / kg.m}$). En estos estudios, los valores informados sobre la tasa de acumulación-utilización de los POCs resultaron iguales al intervalo encontrado en el río Tucutunemo (Cárdenas *et al.*, 2021b).

En estudios a escala de laboratorio, la endrina se degradó solo en suelos inundados, mientras que el aldrín fue más persistente en suelos inundados que en tierras altas (Castro & Yoshida, 1971). Además, se ha encontrado que el p.p'-DDT, se biodegrada principalmente a DDE en condiciones de suelo no inundado (p. Ej., Aeróbico) y a DDD en condiciones de suelo inundado (p. Ej., Anaeróbico) (Matsumura *et al*, 1971, Castro & Yoshida 1971).

Los valores medios del parámetro cinético k_m para los POCs particulados variaron entre -10^1 y -10^2 $\mu\text{g/kg.m}$ (Tabla 29). El parámetro k_m abarca tanto procesos extracelulares como la adsorción e hidrólisis como procesos intracelulares para la biotransformación de los POCs. Ekama y Marais, (1979), incorporaron una expresión matemática a la ecuación de Monod para incluir el mecanismo de adsorción para almacenar el material biodegradable en partículas en microorganismos, seguido de la degradación enzimática extracelular antes de la transferencia a través de la pared celular (Cárdenas *et al.*, 2021b).

El parámetro K_s para la mayoría de los POCs particulados resultó en el orden de 10^5 $\mu\text{g/kg}$. Los valores de la relación K_s/k_m están en el orden de 10^4 - 10^5 (Tabla 29). En

estado estacionario, el desempeño del filtro biológico para biopelícula anóxicas en la transformación de compuestos orgánicos halogenados (HOC: Halogenated Organic Compounds, por sus siglas en inglés) como el 1,1,1-Tricloroetano y el 1,2-Dibromoetano dio valores de relación K_s/k_m en el orden de 10^2 (Bouwer y Wright, 1988). La relación $(K_s/k_m)_{\text{río}} / (K_s/k_m)_{\text{HOC}}$ fue del orden de 10^2 , lo que confirma que los POCs y HOC son sustratos lentamente biodegradables por los microorganismos en condiciones anóxicas (Cárdenas *et al.*, 2021b).

Los resultados de los modelos de la transformación $d\text{DDTs}/dL$ y $d\text{DRINs}/dL$ en la interfaz agua-sedimento a lo largo del río Tucutunemo se muestran en las Figuras 43 y 44. Las variables dependientes son las tasas de transformación $d\text{DDTs} / dL$ y $d\text{DRINs} / dL$ y las variables independientes son los valores de DDTs y DRINs.

Se observa que la tasa de transformación $d(\text{p.p}'\text{-DDT})/dL$ y las concentraciones de $\text{p.p}'\text{-DDT}$, $\text{o.p}'\text{-DDT} / dL$, $\text{o.p}'\text{-DDE} / dL$ aumentan en los sedimentos (Figuras 43a, 43d y 43m). Esto se explica porque los microorganismos podrían estar en una cantidad excesiva de plaguicidas, en las partículas del suelo, que producen el aumento en la tasa de sedimentos del río desde aguas arriba hacia aguas abajo, a la salida de la cuenca.

La tasa de transformación $d(\text{p.p}'\text{-DDD})/dL$ y $d(\text{p.p}'\text{-DDE})/dL$ está disminuyendo mientras que las concentraciones de $\text{p.p}'\text{-DDD}$ y $\text{p.p}'\text{-DDE}$ aumentan en los sedimentos del lecho del río (Figuras 36g y 36j). Esto se explica debido a la transformación de DDT en DDD y DDE. Los valores de $d\text{DDTs} / dL$ observados y los valores de $d\text{DDTs} / dL$

pronosticados están cerca de la función lineal con una pendiente de 1: 1, lo que confirma que existe un buen ajuste entre los valores de $d\text{DDTs}/d\text{L}$ observados y el valor predicho, $d\text{DDTs}/d\text{L}$ por la ecuación 51.

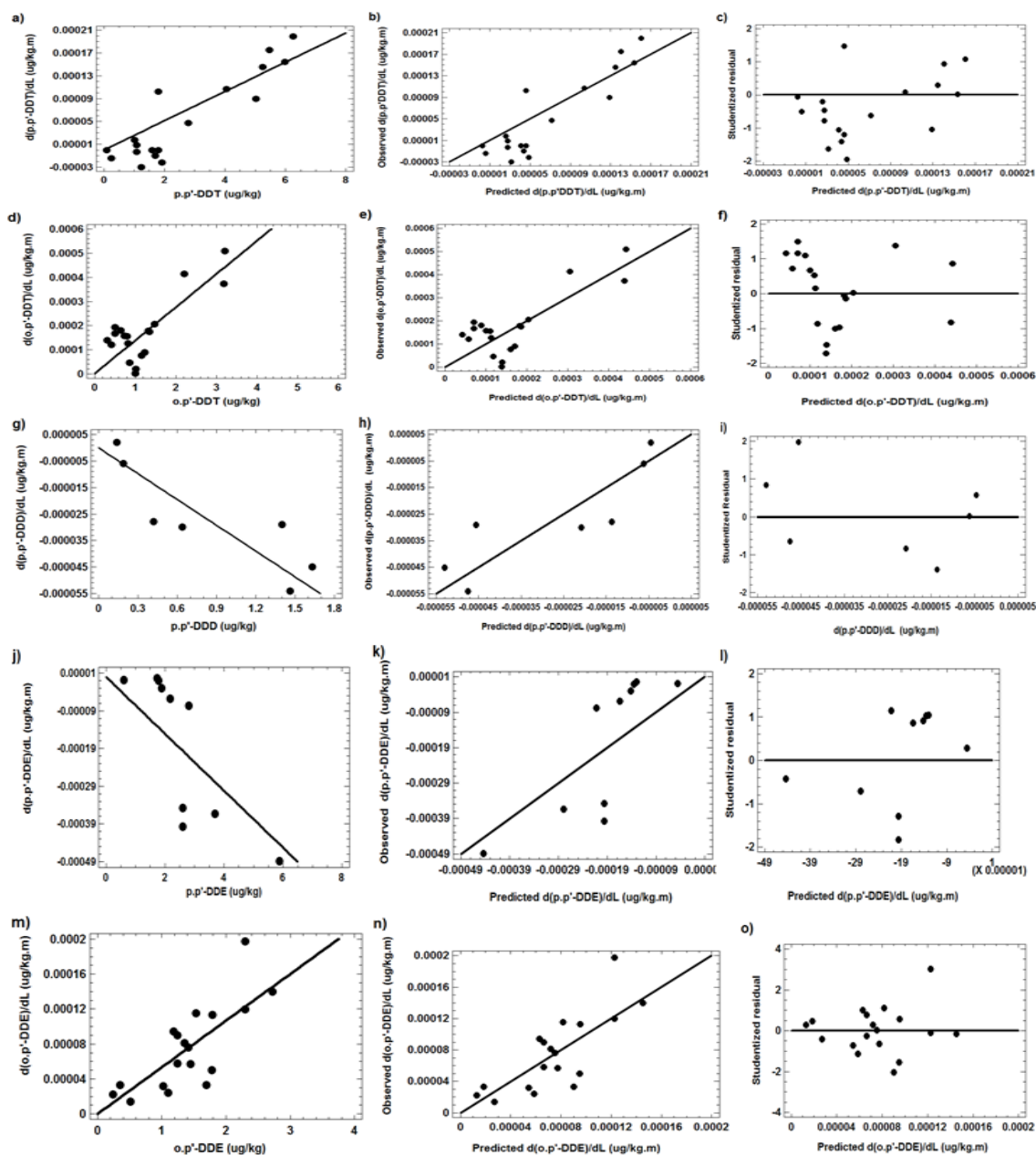


Figura 43. Modelo de transformación $d\text{DDTs}/d\text{L}$, ecuación 83, en sedimentos a lo largo del río Tucutunemo. Fuente: Elaboración propia.

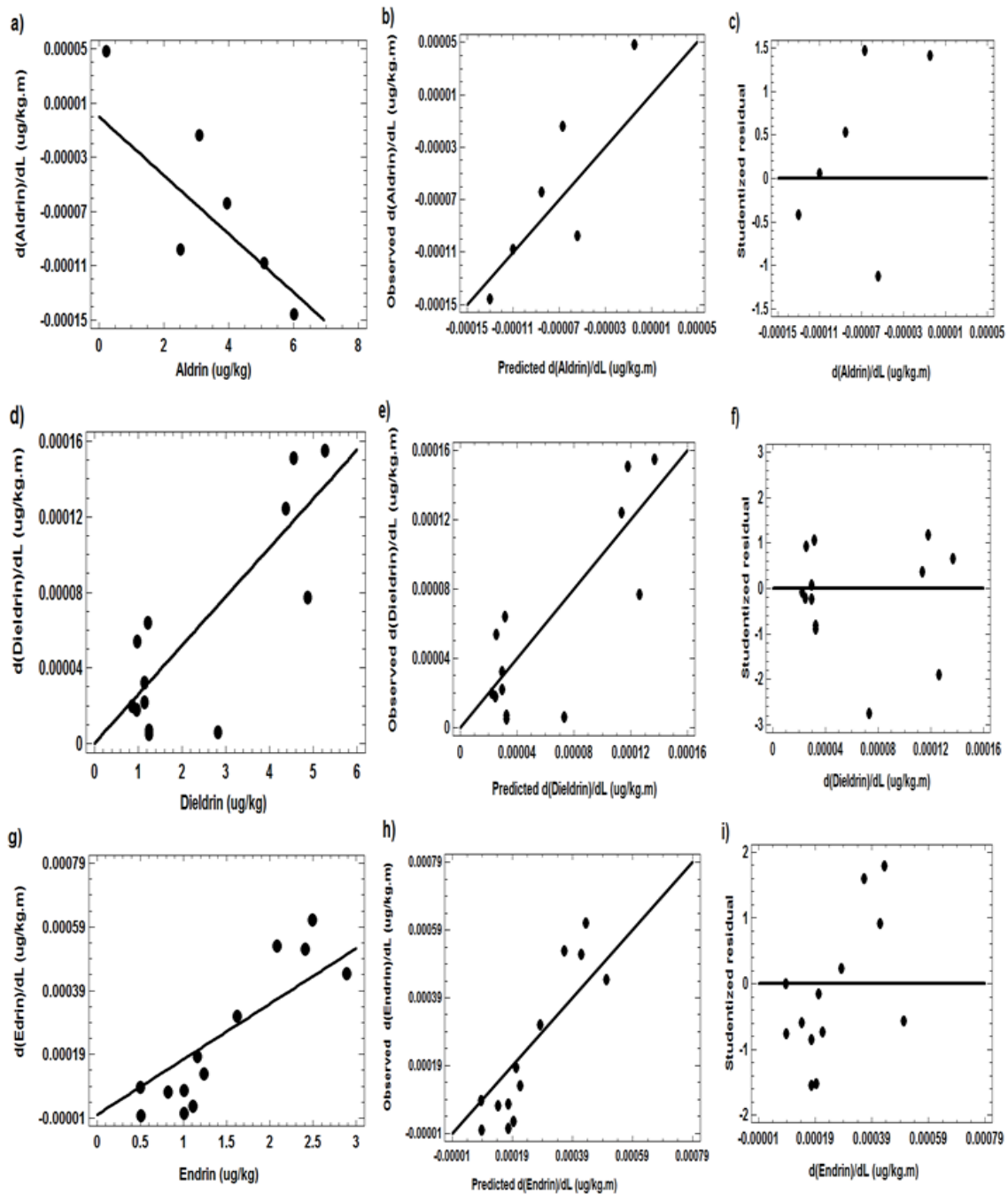


Figura 44. Modelo de transformación $d\text{DRINs}/dL$, ecuación 83, en sedimentos a lo largo del río Tucutunemo. Fuente: Elaboración propia.

Se observa en las Figuras 44a, 44d y 44g, que la tasa de transformación $d(\text{aldrín})/dL$ a lo largo del río Tucutunemo está aumentando mientras que las tasas de transformación

$d(\text{dieldrín})/dL$ y $d(\text{endrín})/dL$ están disminuyendo, cuando la concentración de DRINs aumenta en el agua. Este aumento es el resultado del metabolismo de los microorganismos debido a un incremento del sustrato. La disminución en la tasa de transformación $d\text{DRINs} / dL$ conduce a la acumulación, aguas abajo del río, causando la posible adsorción por los sedimentos en el lecho del río. Por lo tanto, existe una independencia entre los residuos estudiados debido a que la distribución de los puntos es aleatoria.

4.3.3.3. Resultados de la calibración del modelo de transporte y transformación bioquímica de POCs disueltos en agua a través del río basados en la ecuación de Monod

La tasa de utilización de los POCs a través del río, $((\partial(C_{\text{POC}}))/\partial z)$, por los microorganismos en la biopelícula demostró un metabolismo lento, en un orden cercano a $10^{-6} \mu\text{g/L.m}$ (Figura 45). Este resultado se puede comparar con los obtenidos a escala de laboratorio, a partir de los perfiles de concentración en estado estacionario medidos para compuestos orgánicos halogenados (HOC) como el clorobenceno y el 1,4 - diclorobenceno en una columna de biopelícula de acetato aeróbico, cuyas tasas de utilización de sustrato resultaron del orden de $10^2 \mu\text{g/L.m}$ (Bouwer y McCarty, 1985).

La relación $(\text{km})_{\text{HOC}} / (\text{km})_{\text{río}}$ fue del orden de 10^8 , teniendo una diferencia significativa entre las respuestas de los microorganismos para la tasa de utilización del sustrato en un reactor aeróbico a escala de laboratorio con respecto a las de un ambiente acuático natural (Cárdenas *et al.*, 2021b).

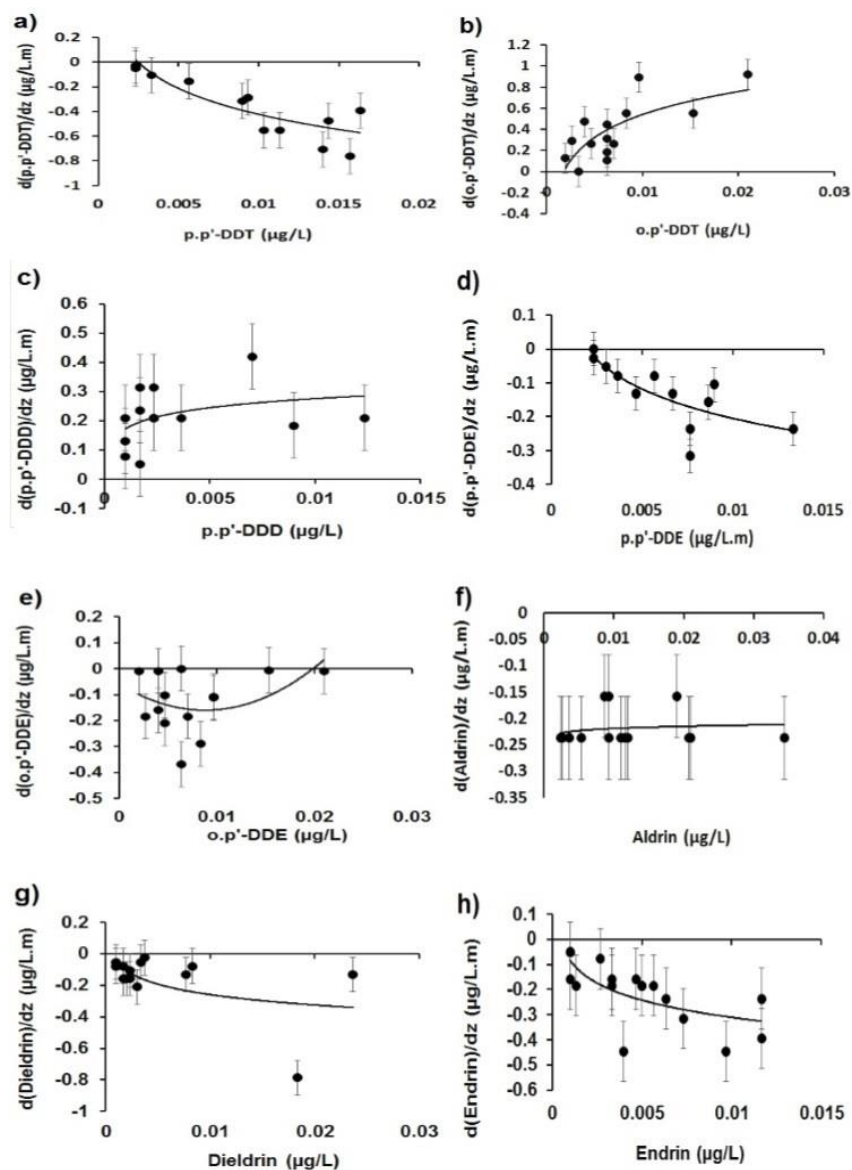


Figura 45. Tasa de utilización de POCs disueltos en agua, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a través del río (dirección z). Fuente: Cárdenas *et al.*, 2021b)

Los valores del parámetro cinético k_m en la ecuación 51 asociados a la tasa máxima de utilización de POCs por los microorganismos dentro de la biopelícula a través del río

(en la dirección z), resultaron positivos para la mayoría de los POCs disueltos en agua (Tabla 29). Estos resultados implican que hay una disminución de $(\partial C_{POC} / \partial z)$ a medida que el sustrato influente aumentó dentro de un espesor de la biopelícula de alrededor de 1,27 cm (Maldonado *et al*, 2018a, 2018b, 2020). En este escenario, los microorganismos de la biopelícula podrían estar experimentando un crecimiento exponencial, encontrando que siempre hay una cantidad excesiva de comida a su alrededor. La tasa de crecimiento es solo una función de la capacidad de los microorganismos para procesar el sustrato (Metcalf y Eddy, 1991).

Los valores del parámetro cinético (k_m) fueron del orden de 10^{-1} - $10^1 \mu\text{g/Lm}$ (Tabla 29), siendo más cercanos a los obtenidos en la escala de laboratorio, a partir de los perfiles de concentración en estado estacionario medidos para los compuestos orgánicos halogenados (HOC) tales como clorobenceno y 1,4 - diclorobenceno en una columna de biopelícula aeróbica de 1 mg/L cultivada con acetato, cuyas tasas de utilización de sustrato resultaron en el orden de $10^2 \mu\text{g/Lm}$ (Bouwer & McCarty, 1985).

Los valores medios del parámetro cinético k_m para la biodegradación de los POCs a lo largo del río obtenidos fueron del orden de $10^{-1} \mu\text{g /L.m}$ (Tabla 29). Al comparar el resultado del parámetro cinético k_m , para el filtro percolador ($10 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1} \text{ m}^{-1}$) con respecto al río, se encontró la relación $(k_m) \text{ TF} / (k_m) \text{ río}$ del orden de 10^7 (Velz, 1948), encontrando diferencia significativa entre el parámetro cinético a escala de laboratorio con respecto a la de gran escala. La lenta utilización del sustrato por los microorganismos en la biopelícula obtenida para los POCs disueltos en agua podría verse influenciada por el

procesamiento dentro de los mismos organismos de dos tipos de sustratos ligados a los POCs solubles y particulados (Ekama y Marais, 1979, Dold *et al.* 1981).

Con respecto al parámetro K_s relacionado con el coeficiente de semisaturación, los resultados fueron del orden de 10^{-3} mg/L para todos los POCs (Tabla 29). Los valores de la relación K_s/k_m variaron en el orden de 10^{-1} - 10^{-2} (Tabla 28). Para los filtros anaeróbicos, los valores de la relación K_s/k_m fueron del orden de 10^{-1} - 10^{-2} medidos en los reactores de filtro anaeróbico como, UAPF (Young y McCarty, 1969), UAEB (Jewel *et al.* 1981) y flujo ascendente filtro anaeróbico en múltiples etapas separadas Maldonado *et al.* (2018a, 2018b, 2020). Al comparar la relación K_s/k_m encontrada para los ríos con la obtenida para los filtros anaeróbicos, se observó que la relación era similar en los primeros que en los últimos. Este hecho estaría confirmando que la biopelícula podría mantener la masa activa para la degradación natural de los POCs en el río.

4.3.3.4. Resultados del modelado de transporte bioquímico y transformación de POCs sorbidos en sedimentos a través del río

La tasa de acumulación-utilización de los POCs sorbidos en sedimentos a través del río ($(\partial (C_{POCs}))/\partial z$), resultó en valores positivos (acumulación) en un orden cercano a 10^2 $\mu\text{g/kg.m}$ debido a un proceso de sorción (Figura 46). Los valores medios del parámetro cinético k_m variaron entre 10^1 - 10^2 $\mu\text{g/kg.m}$ (Tabla 29). El coeficiente K_s resultó del orden de 10^{-1} a 100 $\mu\text{g/kg}$ para todos los OCP (Tabla 28). Los valores de la relación K_s/k_m fueron del orden de 10^{-3} - 10^{-1} . Estos valores de la relación K_s/k_m fueron similares a los encontrados por Bouwer y McCarty, (1985) en un filtro aeróbico y anaeróbico, cuya

alimentación consistió en de compuestos orgánicos halogenados, donde la relación K_s/k_m varió en el orden de 10^{-1} - 10^{-3} correspondiente a las etapas inicial y final de duración durante 9 meses y 36 meses, respectivamente, en el diseño experimental. Según Bouwer y Wright (1988), la relación K_s/k_m puede ser importante para estimar las vidas medias de los micro-contaminantes orgánicos en los sistemas acuáticos.

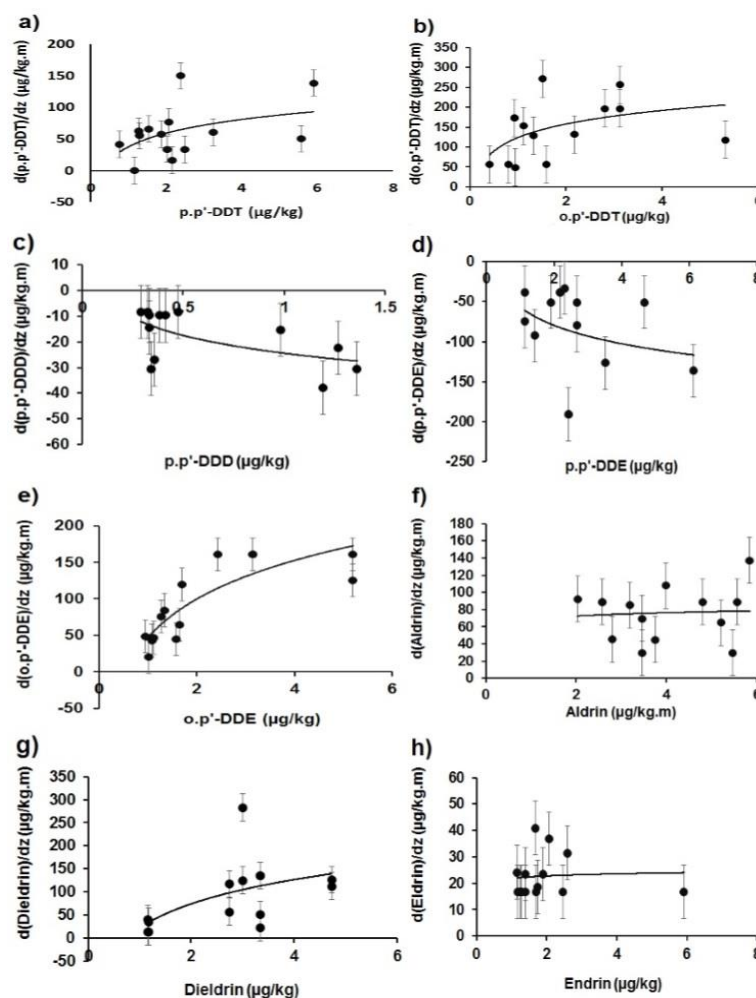


Figura 46. Tasas de utilización de POCs absorbidos en sedimentos, ecuación 83, considerando la longitud efectiva dentro de la biopelícula a través del río (dirección z). Fuente: Cárdenas *et al.*, (2021b).

Por ejemplo, en la contaminación del subsuelo a gran escala con baja concentración de microorganismos activos y movimiento lento del agua subterránea, las tasas de

biotransformación son generalmente lentas y la limitación del transporte masivo es insignificante.

4.4. Validación de modelos de transporte de POCs y transformación de dDDTs/dL y dDRINs/dL en agua y sedimentos del lecho del río

En esta sección se ha llegado a verificar la validez de los datos obtenidos y los parámetros encontrados en el proceso de difusión-advección del río Tucutunemo. La validación del proceso de difusión-advección del río Tucutunemo se hizo aplicando la técnica estadística de Componentes Principales (CPs), para *DRINs*, disuelto en agua y los valores simulados por los escenarios 1 al 4 en el período 2013-2016 y obteniendo los errores estadísticos entre observaciones y estimaciones dentro de los escenarios propuestos para el modelo de transporte y transformación de los POCs con una fracción del total de los datos como se presenta en las Tablas 30 a 34.

4.4.1. Validación de modelos de transporte y transformación de POCs en agua y sedimentos del lecho del río, usando Componente Principal

En la Figura 47 se muestra la proporción de varianza en el vector de eigenvalores (valores propios) para cada uno de los POCs disueltos en agua (eje de las ordenadas) versus los componentes principales no correlacionados de los POCs (eje de abscisas). El *CP1* se elige observando los resultados que se muestran en la Figura 47 debido a que el porcentaje de varianza en los valores propios contenidos por el *CP1* es cercano al 100%. En este caso, la proporción de varianzas del *CP1* de *DRINs*, simulados por los escenarios 1 a 4 se

muestra en la Figura 46. Específicamente, la proporción de varianzas en el *CP1* de *DRINs* simulados por los Escenarios 1 a 4 varía de la siguiente manera (Figura 39): aldrín simulado (89,81-99,12%), dieldrín simulado (94,25-99, 65%), endrín simulado (77,29-98, 33%).

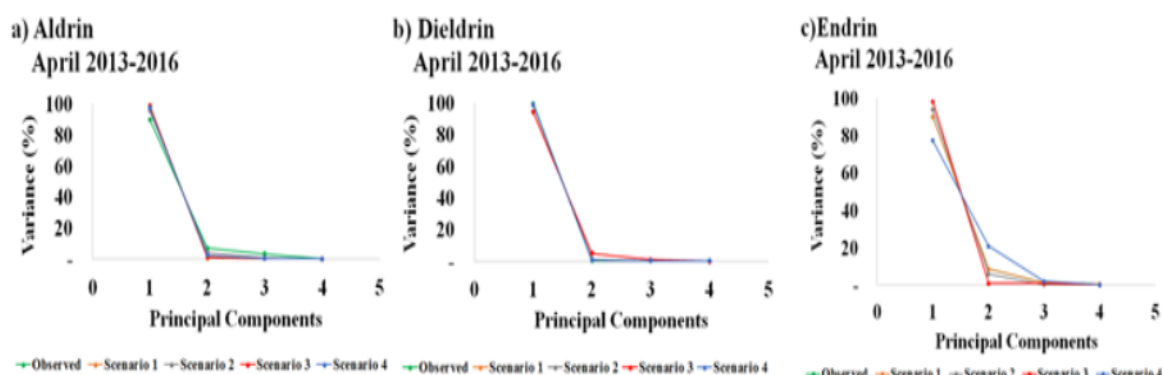


Figura 47. Componentes principales de *DRINs* disuelto en medio acuoso versus la varianza de los valores propios (fracción porcentual de la varianza de la población total en valores propios), durante el período 2013-2016 en el área agrícola de la cuenca del río Tucutunemo. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 48 se muestran las diferencias de la componente principal No 1 (CP1) para los *DRINs* disueltos en medio acuoso observado y simulado por la ecuaciones de los escenarios 1 a 4 con respecto a un intervalo de media más 1,3 desviación estándar durante el período 2013-2016 en el área agrícola de un río tropical. La mayoría de las diferencias significativas tienen lugar en la parte alta de la cuenca, que ocurre en el escenario 1: aldrín (Figura 48a), dieldrín (Figura 48b); escenario 2: aldrín (Figura 48d), endrín (Figura 48f); escenario 3: aldrín (Figura 48g), escenario 4: aldrín (Figura 48j), dieldrín (Figura 48k). En el resto de POCs la diferencia no es significativa.

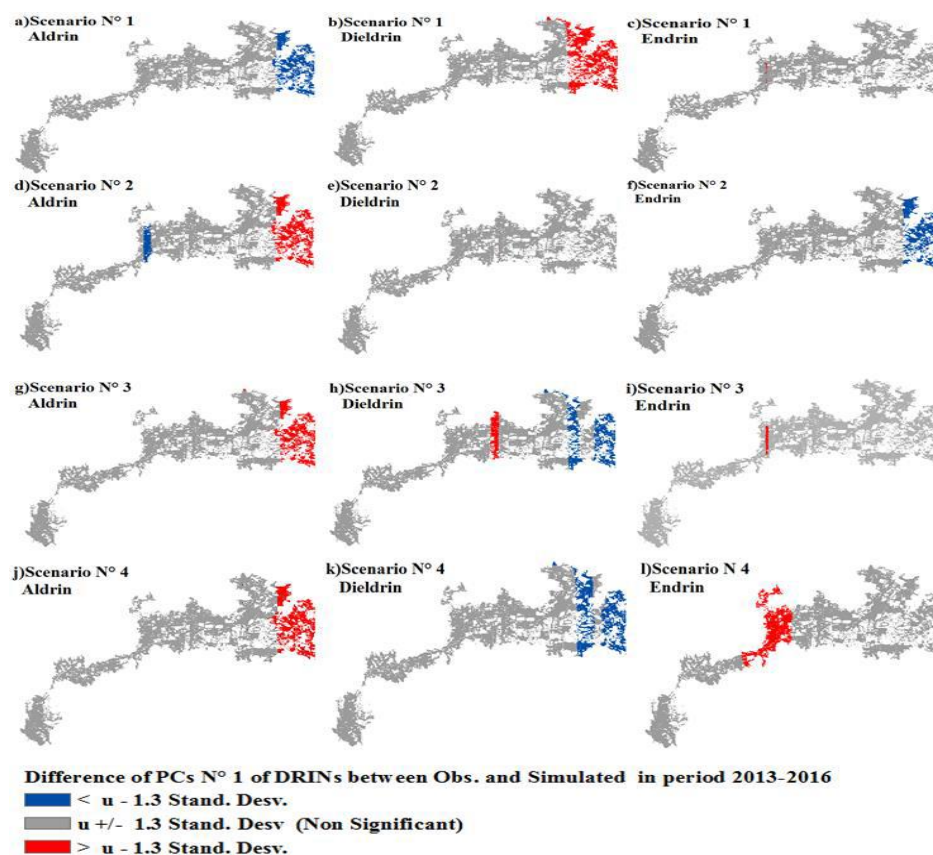


Figura 48. Diferencias del componente principal 1 (CP1) de *DRINs* disueltos en medio acuoso observados y simulados por las ecuaciones de los escenarios 1 al 4, en el intervalo $\pm 1,3$ desviaciones típicas, durante el periodo 2013 – 2016, cuenca del río Tucutunemo. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 49 se muestran las diferencias de la componente principal No 1 *DRINs* *PC1s* componentes principales N°1 (*PC1*) de *DRINs* disueltos en medio acuoso observados y simulados por las ecuaciones de escenarios 1 a 4 con respecto a un intervalo de la media más 1,5 desviación típica, durante período 2013-2016, en el área agrícola del río Tucutunemo.

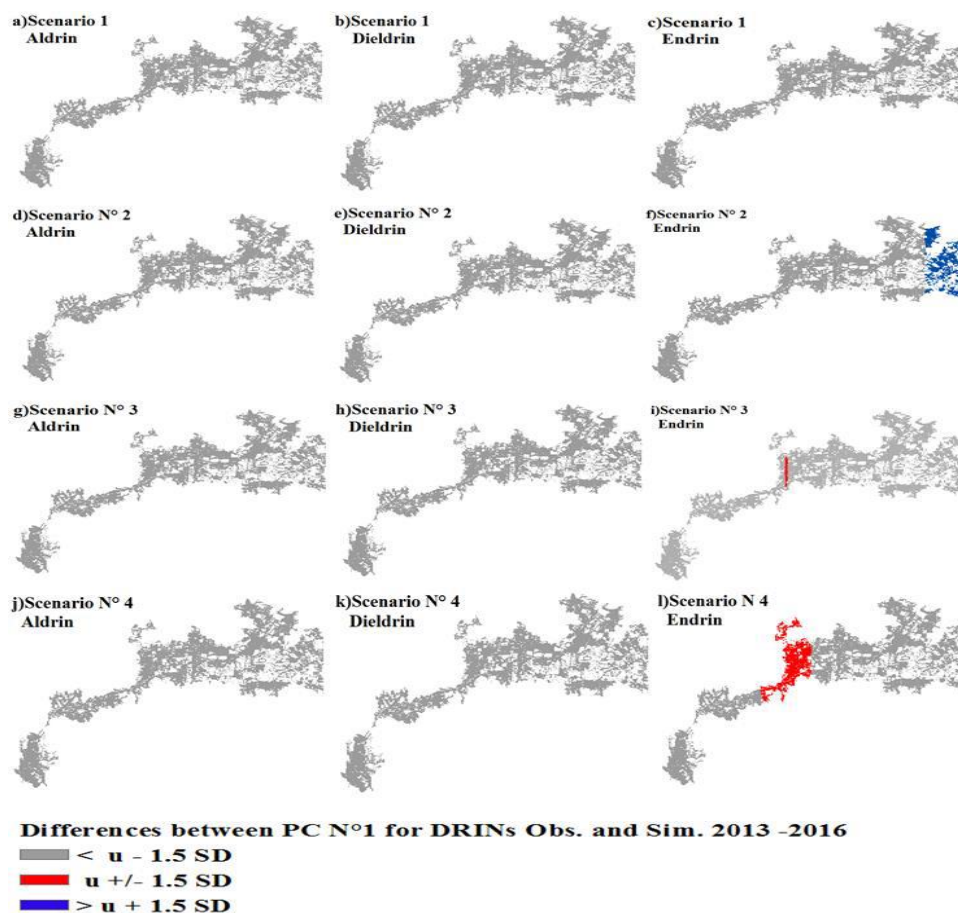


Figura 49. Diferencias del componente principal 1 (CP1) de *DRINs* disueltos en medio acuoso observado y simulado por las ecuaciones de los escenarios 1 al 4, en el intervalo $\pm 1,5$ desviaciones típicas, durante el período 2013-2016 en el área agrícola de la cuenca del río Tucutunemo. Fuente: elaboración propia.

La mayoría de las diferencias entre los valores observados y simulados de las PC1s de los POCs no son significativas. Los resultados muestran que las diferencias no superan más de tres desviaciones estándar, significando que no existen valores atípicos que deban eliminarse del modelo.

4.4.2. Validación de los modelos de transporte y transformación de POCs en agua y sedimentos del lecho del río usando errores estadísticos.

En las Tablas 32 a 36 se muestran los errores estadísticos de los modelos de transporte y transformación de POCs para los escenarios 1-4, donde se observa que los errores estadísticos (ECM: error cuadrático medio, EAM: error absoluto medio, EPAM: el error porcentual absoluto medio, EM: error medio (ME), PEM: porcentaje de error medio). en la etapa de la validación resultaron iguales y ligeramente inferiores a los errores en la etapa de la calibración de los escenarios 1-4 (Tablas 22, 25-26, 28, 30).

Se indica que el modelo dio como resultados estimaciones que fueron aproximadas a las observaciones de los POCs medidos en campo. El ECM resultó en el orden de 10^{-15} y 10^{-16} , el EAM en el orden de 10^{-4} y 10^{-8} y el EM varió entre 10^{-4} y 10^{-8} .

Tabla 32. Parámetros estadísticos de ajuste del modelo de difusión molecular, para validación, expresados por la ecuación 57, para POCs, en condiciones del escenario 1. Fuente: Elaboración propia.

PE	p.p'-DDT	o.p'-DDT	p.p'-DDD	p.p'-DDE
n	24	4	39	8
ECM	3.52288E-15	1.88118E-15	8.73775E-15	2.56164E-14
EAM	5.28398E-8	3.50538E-8	7.57059E-8	1.40119E-7
EPAM	40.1638	33.3189	51.8802	44.4581
EM	1.93018E-8	3.50538E-8	6.80117E-8	-6.65238E-9
PEM	23.3422	33.3189	40.9648	-9.57054
PE	o.p'-DDE	aldrín	dieldrín	endrín
n	32	10	22	36
ECM	6.74583E-14	3.6053E-15	3.01403E-14	3.14027E-15
EAM	2.19528E-7	4.85695E-8	1.40873E-7	4.81874E-8
EPAM	57.053	17.6511	50.7271	44.1383
EM	1.78777E-7	-3.28297E-8	1.40873E-7	3.38087E-8
PEM	34.9172	-2.32273	50.7271	26.0608

PE: Parámetro Estadístico, ECM: error cuadrático medio, EAM: error absoluto medio,

EPAM: el error porcentual absoluto medio, EM: error medio (ME), PEM: porcentaje de error medio.

Tabla 33 Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular para validación expresado por la ecuación 69 para plaguicidas organoclorados, en condiciones del escenario 2:

PE	p.p'-DDT	o.p'-DDT	p.p'-DDD	p.p'-DDE
n	32	32	32	32
ECM	0.0000684556	0.000134996	0.0000136139	0.0000295397
EAM	0.0066781	0.00801385	0.00248623	0.00382878
EPAM	142.352	59.5839	51.3463	62.1975
EM	-0.00453145	0.00696791	0.00205174	0.00289395
PEM	-124.071	23.704	15.6792	-4.97474
PE	o.p'-DDE	aldrín	dieldrín	endrín
n	32	32	32	32
ECM	0.0000403197	0.000261098	0.00006730	0.0000134034
EAM	0.00490203	0.0101644	0.00485048	0.00264269
EPAM	115.455	76.9112	58.6895	118.406
EM	0.00132294	0.00617271	-0.00009685	-0.0008096
PEM	-68.2956	20.3615	-16.1541	-87.9631

PE: Parámetro Estadístico, ECM: error cuadrático medio, EAM: error absoluto medio, EPAM: el error porcentual absoluto medio, EM: error medio (ME), PEM: porcentaje de error medio.

Tabla 34. Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular para validación expresado por la ecuación 69 para plaguicidas organoclorados, en condiciones del escenario 2:

PE	p.p'-DDT	o.p'-DDT	p.p'-DDD	p.p'-DDE
n	33	32	32	32
ECM	0.00003776	0.00003067	0.00001484	0.00002835
EAM	0.00483313	0.00391641	0.00252243	0.00377468
EPAM	98.8423	74.627	40.7134	63.4162
EM	-0.00118781	0.00009244	0.00252243	0.0025379
PEM	-68.997	-30.8212	40.7134	-10.5115
PE	o.p'-DDE	aldrín	dieldrín	endrín
n	32	32	32	32
ECM	0.00004015	0.00008202	0.0000820	0.0000099
EAM	0.00468963	0.0062766	0.0062766	0.00238217
EPAM	114.877	51.5183	51.5183	94.4537
EM	-0.00089845	0.000098059	0.0000980	-0.0002814
PEM	-78.9293	-9.85366	-9.85366	-54.2163

PE: Parámetro Estadístico, ECM: error cuadrático medio, EAM: error absoluto medio, EPAM: el error porcentual absoluto medio, EM: error medio (ME), PEM: porcentaje de error medio.

Tabla 35. Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular advectiva para validación expresado por la ecuación 77 para plaguicidas organoclorados, en condiciones del escenario 3. Fuente, elaboración propia.

PE	p.p'-DDT	o.p'-DDT	p.p'-DDD	p.p'-DDE
n	83	86	31	70
ECM	5.10102E-12	5.03941E-13	1.22123E-13	4.29881E-13
EAM	0.0000011402	4.3752E-7	2.1597E-7	4.61869E-7
EPAM	253.62	111.841	51.3573	
EM	2.55064E-8	3.96094E-7	1.82704E-7	3.21355E-7
PEM	-94.6291	101.659	33.591	
PE	o.p'-DDE	aldrín	dieldrín	endrín
n	86	113	98	82
ECM	3.60572E-12	4.77207E-12	1.67853E-12	1.63074E-12
EAM	8.27159E-7	0.00000129992	7.69753E-7	7.12221E-7
EPAM	177.082	212.484		318.699
EM	5.79941E-8	4.30395E-7	3.60271E-8	2.09331E-8
PEM	-41.7948	96.0749		-127.909

PE: Parámetro Estadístico, ECM: error cuadrático medio, EAM: error absoluto medio, EPAM: el error porcentual absoluto medio, EM: error medio (ME), PEM: porcentaje de error medio.

Tabla 36. Parámetros estadísticos del modelo de difusión molecular advectiva, para validación, expresados por las ecuaciones 68 y 77 para POCs en condiciones del escenario 4.

PE	p.p'-DDT	o.p'-DDT	p.p'-DDD	p.p'-DDE
n	83	86	36	75
ECM	8.00886E-13	3.55902E-13	1.67113E-14	3.19694E-13
EAM	4.07802E-7	2.95856E-7	7.77009E-8	3.66692E-7
EPAM	116.4	63.4498	26.0922	
EM	-1.10076E-7	4.75386E-8	-2.3518E-9	2.09789E-7
PEM	-47.8519	3.85291	-3.45975	
PE	o.p'-DDE	aldrín	dieldrín	endrín
n	93	113	98	20
ECM	2.21169E-12	2.1859E-12	1.56418E-12	2.71828E-13
EAM	9.39654E-7	6.62501E-7	6.96247E-7	3.92975E-7
EPAM		95.961		135.552
EM	-6.25048E-7	-4.06222E-7	-1.33972E-7	3.62969E-7
PEM		-68.6469		128.059

PE: Parámetro Estadístico, ECM: error cuadrático medio, EAM: error absoluto medio, EPAM: el error porcentual absoluto medio, EM: error medio (ME), PEM: porcentaje de error medio

La mayoría de las diferencias significativas tienen lugar en la parte alta de la cuenca, donde ocurre el escenario 1: aldrín (Figura 48a), dieldrín (Figura 48b), escenario 2: aldrín (Figura 48d), endrín (Figura 48f), escenario_3: aldrín (Figura 48g). En el escenario 4 se observa que exceptuando el aldrín (Figura 48j), dieldrín (Figura 48k), el resto de *POCs*, presentan diferencias estadísticas no significativas, evaluados con nivel de confianza de 95%.

Las diferencias entre los valores observados y simulados de *CPs1* para *POCs* no son significativos en la mayoría de los casos. Estos resultados muestran que las diferencias no exceden más de tres desviaciones típicas, lo que significa que no hay valores atípicos que deberían eliminarse del modelo.

La Tabla 37 muestra que la mayoría de los valores en los intervalos de la media $\pm$ 1,5 desviaciones típicas, exceden los valores extremos (mínimo y máximo) obtenidos por las diferencias espacio-temporales entre los valores observados y simulados en los escenarios que confirman que no hay diferencias significativas, evaluados con nivel de confianza de 95%.

Los resultados indican que hay una tendencia frecuente a la aparición de diferencias no significativas, aunque parece ser necesario aumentar el monitoreo de *POCs* en la región norte del área agrícola.

Tabla 37. Parámetros de validación basados en las diferencias del Componente Principal 1 (*PC1*) de *DRINs* disueltos en agua entre los valores observados y simulados por los escenarios 1 al 4. Fuente: Elaboración propia

Diferencias estadísticas del Componente Principal N° 1 de <i>DRINs</i> , observados y simulados							
Escenarios	<i>DRINs</i>	Media (μ)	Desviación Típica (DT)	Mínimo	Máximo	$\mu \pm 1,3$ DT	$\mu \pm 1,5$ DT
Escenario 1	Aldrín	-8735	14922	-29397	10676	-28133; 10633	-31118; 13648
	Dieldrín	-3051	6750	-11606	6940	-11826; 5724	-13176; 7074
	Endrín	-488	809	-1472	1898	-1539; 563	-1701; 725
Escenario 2	Aldrín	-1277	12086	-18135	15202	-16988; 14434	-19406; 16852
	Dieldrín	5273	7889	-5942	15601	-4982; 15528	-6560; 17106
	Endrín	941	4633	-6008	7890	-5081; 6963	-6455; 6935
Escenario 3	Aldrín	-13521	24611	-41437	21704	-45515; 18473	-50437; 23395
	Dieldrín	2755	6724	-7366	12779	-5986; 11496	-7331; 12841
	Endrín	599	1050	-912	2993	-766; 1964	-976; 2174
Escenario 4	Aldrín	-7697	17072	-29236	17812	-29890; 14496	-33305; 17911
	Dieldrín	3269	6272	-5395	10535	-4884; 11422	-6139; 12677
	Endrín	4270	529	3422	6019	3582; 4957	3476; 5063

De acuerdo con el análisis preliminar, aunque los escenarios 1 y 3 pueden predecir la distribución espacio-temporal de los valores *POCs* con una precisión exitosa en un rango de la media ± 1.5 desviaciones típicas (Figura 49). Se ha encontrado una diferencia fundamental entre la predicción del escenario 1 (Ecuación 57) y el escenario 3 (Ecuación 77) con respecto al escenario 2 (Ecuación 68) y el escenario 4 (Ecuaciones 68 y 77) con base en la estructura matemática de los modelos.

El primer grupo de ecuaciones simula un aumento de los valores de *POCs* a lo largo de los canales de la corriente en la red de drenaje de superficie, mientras que el segundo grupo de ecuaciones puede simular el estado estacionario, aumentando y disminuyendo los

valores de *POCs*, mejorando la distribución espacio-temporal de *POCs* observados en el área agrícola.

4.5. Discusión.

Esta investigación desarrolló un modelo relacionado con procesos de difusión-*advección*, discutidos en 4 escenarios que explican el transporte y transformación de Plaguicidas Organoclorados (*POCs*), en agua y sedimentos en el río Tucutunemo. El modelo utilizó una data de 1.008 determinaciones de *POCs*, procesadas en el Laboratorio de Calidad Ambiental de Maracay.

El término difusión molecular se usa para referirse al movimiento aparentemente aleatorio de las partículas, (movimiento browniano). Cuando se discute el transporte de materia en relación con un fluido en movimiento, generalmente se usa el término dispersión. El estudio, presenta la formulación teórica, principalmente de dos enfoques: difusión molecular y difusión *advectiva*.

En el **Escenario 1**, el coeficiente de difusión molecular de *o.p'*-DDT toma el rango de valores más alto al compararlo con el resto de plaguicidas organoclorados (*POCs*). Con respecto a *p.p'*-DDT y *endrín*, las diferencias varían entre 1,79 y 2,70 veces. Con respecto al *p.p'*-DDD, *p.p'*-DDE y en *o.p'*-DDE, las diferencias varían entre 2,75 y 5,67 veces. Con respecto a *aldrín* y *dieldrín*, las diferencias varían entre 7,05 y 9,17 veces. El coeficiente de difusión molecular es una función del gradiente de concentración, lo que explica el transporte de materia (Kiely *et al.*, 1999). En el río Tucutunemo, el plaguicida con el

gradiente de concentración más alto a lo largo del río es el o.p'-DDT, seguido por el resto de los POCs, bajo fluido estático, sin transformación bioquímica.

En el **Escenario 2** considerando las ecuaciones 68 y 69, los coeficientes de transformación bioquímica (K) de los plaguicidas p.p'-DDT, p.p'-DDD, o.p'-DDE, p.p'-DDE y endrín, son los valores más altos, comparados con el resto que varía entre $1E+07$ y $1E+17$. El coeficiente de transformación bioquímica de o.p'-DDT es el equivalente más bajo a $1E+5$. El exponente toma el rango más alto para p.p'-DDE y endrín. El DDT de calidad técnica es una mezcla de tres formas de DDT: p.p'-DDT (85%), o.p'-DDT (15%) y de cantidades muy pequeñas de o.p'-DDT (ATSDR, 2002a). El DDT puede ser degradado por los microorganismos en condiciones aerobias y anaerobias.

Siguiendo la ruta aeróbica de biodegradación, el DDT se transforma en DDE en la primera etapa (Universidad de Minnesota, 1998). Los estudios in vitro sugieren que la etapa de escisión en el anillo del DDT requiere la enzima oxigenasa, por lo que la destrucción completa del DDT requiere condiciones aeróbicas (Pfaender y Alexander, 1972). De otra manera, las condiciones anaeróbicas optimizan la descomposición del DDT por catálisis realizada por la enzima dehalogenasa reductora para producir DDD, (University of Minnesota of Biocatalysis, 2003). El mecanismo de deshalogenación reductora es la hidrogenólisis, también conocida como hidrodeshalogenación, que implica la sustitución de un átomo de halógeno por un átomo de hidrógeno (Guevara, 2016).

El DDD se ha utilizado como plaguicida, pero su uso ha sido más limitado en comparación con el DDT (ATSDR, 2002a). En los sedimentos, los microorganismos

biodegradan el DDT a sus isómeros como DDE y DDD en condiciones anaeróbicas.

Tanto el DDT como sus isómeros están siendo transportados al río Tucutunemo disuelto en agua o adsorbido en sedimentos. El origen de aldrín y dieldrín en el agua del río se basa en la interacción del ambiente suelo-agua. El aldrín aplicado a parcelas agrícolas puede estar sujeto a procesos químicos y bioquímicos: retardo y biodegradación, respectivamente.

En el caso de la biodegradación, una vez que el aldrín ha sido desorbido de los sedimentos hacia la masa de solución y estando en una fase acuosa, su bioaccesibilidad aumenta y puede ocurrir una transformación bioquímica, llevada a cabo por los microorganismos contenidos en el suelo desde aldrín hasta dieldrina; según el cual la enzima oxigenasa influye en el metabolismo al catalizar la inserción de un átomo de oxígeno presente entre los átomos de carbono doblemente unidos que forman una disposición triangular, conocida como epóxido (ATSDR, 2002b; Vogel *et al.*, 1987; Guevara, 2016).

El origen del endrín en el agua del río Tucutunemo se basa en la interacción del ambiente con el agua estática. La endrina puede degradarse cuando se expone a altas temperaturas o luz, formando principalmente cetona y aldehído de endrina y tiene baja solubilidad en agua (ATSDR, 1996). De acuerdo con estos fundamentos de la transformación bioquímica, hay microorganismos anaerobios y aerobios en la biopelícula unidos a los sedimentos del lecho del río.

En el **escenario 3**, el coeficiente de difusión molecular de Dieldrín toma el rango de valores más alto al compararlo con el resto de POCs, (Tabla 29). El resto de plaguicidas organoclorados toman valores de $1E+05$. La similitud en el coeficiente de difusión molecular está influenciada por el flujo advectivo, lo que hace que los POCs se mezclen en la corriente del río de manera equivalente.

En el **escenario 4**, el coeficiente de difusión molecular del Dieldrín toma el rango de valores más alto al compararlo con el resto de POCs, (Tabla 30). El resto de plaguicidas organoclorados toman valores de $1E+05$. El coeficiente de transformación bioquímica es más bajo que el estimado para el escenario 2 en el rango de $1E+07$ a $1E+17$.

El transporte de los POCs por difusión y advección (agua en movimiento) depende de las características hidrológicas e hidrodinámicas del medio en particular, el agua superficial. La difusión predomina en los estuarios o ríos que experimentan la acción de las mareas o flujos de escorrentía superficial suaves. El transporte advectivo prevalece en el flujo del río que se forma a partir del flujo.

El proceso de difusión-advección se explica por el balance de materia. Esta ecuación incluye el término asociado a la transformación bioquímica como un componente para justificar el índice de producción de materia en el volumen.

El transporte y el comportamiento de los plaguicidas están determinados por su solubilidad, vida media de degradación y coeficientes de partición (Neitsch *et al.*, 2005). Luo *et al.*, (2009) describen un enfoque espacialmente explícito en la simulación de las

variaciones espaciotemporales del transporte de plaguicidas a escala de cuencas, con el objetivo de evaluar mejor los riesgos potenciales asociados con la exposición a plaguicidas en los ecosistemas acuáticos.

Se predijo la variabilidad en las cargas de plaguicidas en el borde del campo utilizando el modelo de zona de raíz de plaguicidas (PRZM). El PRZM3 predice el destino y el transporte de plaguicidas a una escala y un intervalo de tiempo apropiados para la disipación química con amplios rangos de propiedades fisicoquímicas, lo que respalda la transferencia del sistema de modelado en varios tipos de paisajes y plaguicidas. Los modelos TREX, SWAT y PRZM incluyen el proceso de difusión en la interfaz entre las fases acuosas y sólidas; Sin embargo, estos modelos no implican el proceso de transformación bioquímica.

La biodegradación es el mecanismo más importante que mitiga la migración de contaminantes en el agua. Los microorganismos autóctonos frecuentemente usan la biodegradación de diferentes tipos de compuestos orgánicos sintéticos como un nicho metabólico para obtener energía y construir bloques para la síntesis de nuevo material celular (Focht, 1988). La mayor parte en la estimación de la concentración de los POCs se debe a la difusión molecular y advectiva; en menor proporción, a la transformación bioquímica.

En la Tabla 38 se muestra un panorama general sobre niveles de POCs detectados en ríos de Asia y África. Asimismo, se hace mención de los valores de referencia de

Instituciones reconocidas que han reportado límites críticos de los POCs en agua. Además de los resultados encontrados en el río Tucutunemo, se incluyen los reportes de POCs de investigadores como: Zhang *et al*, (2004); Kuranchie-Mensah *et al* (2012); Yang *et al*, (2013) quienes hicieron estudios similares y también detectaron concentraciones de POCs en agua.

Tabla 38. Comparacion de niveles de POC en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) de varios ríos del mundo con valores de referencia de la República Bolivariana de Venezuela, Australia y WHO. Elaboración: Fuente propia.

POCs	Río Tucutunemo Media anual Venezuela 2015	Río Jinjiang DDTs China 2013	Río Densu, Sitio Weijs Media de 2 estaciones Ghana, 2012	Río Tonghui 8 estaciones China, 2004	VR Venezuela (POC totales *) (1995)	VR Australia Guia de valores 2011	VR WHO 2011
aldrín ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.021	—	0.013	0.011	200	0.01	0.03
Dieldrín ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.017	—	nd	nd		0.01	0.03
endrín ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.003	—	0.015	nd		—	—
p.p'- DDE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.011	0.004	0.015	0.016		0.06	2.0
p.p'- DDT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.011		0.019	0.020		0.06	2.0

VR, valor de referencia

(—), sin información

nd, no detectable.

*Decreto 883

Las concentraciones de POCs del río Tucutunemo fueron comparables con los valores de referencia como: Venezuela, Australia y WHO, observándose que los POC detectados en las aguas del río Tucutunemo, son menores que los establecidos para agua dulce de países e instituciones como la República Bolivariana de Venezuela, Australia y WHO. Se exceptúa el aldrín y dieldrín cuyas concentraciones fueron mayores que los valores de referencia de Australia que propone $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$.

Según, Tanveer, *et al* (2015), en un estudio de bioacumulación de POCs en agua y sedimentos del río Mahi, en la República Federal de la India, explica que estos plaguicidas tienen impacto negativo sobre la biota y sobre los humanos, quienes consumen agua y peces contaminados. Por tanto, la caracterización de POCs en ríos provee información relevante, la cual contribuye al control del pronóstico presentado por PNUMA (1977), cuya meta es proveer agua de buena calidad para el año 2025.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones y recomendaciones:

Conclusiones

1. El estudio ha identificado ocho POCs detectados en agua y sedimentos en el río Túcunemo, los cuales son: aldrín, dieldrín, p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT. Las concentraciones de estos POCs fueron variadas, observándose niveles más altos en sedimentos debido a la naturaleza hidrofóbica y al fenómeno de adsorción por retención de los POCs en la superficie de las partículas del suelo. Sin embargo, debido al régimen turbulento del río y la disminución de la pendiente del cauce, desde la estación 1 hasta la estación 3, la concentración de los POCs en sedimentos, en ambos periodos climáticos, fue mayor en la estación 3 (pendiente 3%). Se admite que los POCs detectados en agua y sedimentos provienen de la actividad agrícola en la cuenca del río Túcunemo. Los niveles de POCs encontrados en agua y sedimentos del río Túcunemo fueron menores que los valores de referencia de Agencias Internacionales; por lo tanto, dichas aguas no son un riesgo para el medio ambiente.

2. La modelación del transporte de plaguicidas organoclorados en la cuenca del río Tucutunemo es llevada a cabo, formulando modelos basado en isothermas de adsorción que toma en cuenta los procesos de transporte fisicoquímico de sorción-desorción. Así también se formularon modelos de transporte y transformación, configurando cuatro escenarios: el escenario 1, involucró difusión molecular sin transformación bioquímica; el escenario 2, representó a la difusión molecular con transformación bioquímica; el escenario 3, incluyó la difusión advectiva sin transformación bioquímica, y el escenario 4 involucró a la difusión advectiva con transformación bioquímica. Dentro de los modelos de transformación bioquímica se formuló una modificación de la ecuación de Monod.

3. En cuanto a la calibración de los modelos de transporte y transformación de POCs basados en las relaciones matemáticas empíricas se encontró frecuentemente ajuste satisfactorio de R^2 entre valores observados y estimados, cuantificados por encima de 0,7 que representa un ajuste satisfactorio. Se calibraron modelos de los procesos de transporte y transformación de POCs individuales y acoplados. El modelo acoplado involucra procesos de transporte difusivo molecular, advectivo y de transformación bioquímica de los POCs presentes en el río Tucutunemo, fue la opción que involucró coeficientes cinéticos comparables con otros estudios en la escala experimental, representando una opción integrada y holística para estimar la ocurrencia de los procesos de transportes de POCs en el río Tucutunemo.

4. Se comprueba mediante la validación de los modelos de transporte de POCs que los errores fueron iguales o inferiores con respecto a la etapa de la calibración, indicando que los modelos predicen satisfactoriamente en ambas etapas, así como también pueden ser utilizados para describir el efecto del régimen hidráulico que la sorción y solubilización de los POCs y la influencia de los microorganismos, que son capaces de transformar el sustrato en los congéneres a lo largo del río. El comportamiento observado y estimado de los POCs como p.p'-DDT, aldrín y dieldrín en el agua a lo largo del río tienden a disminuir entre las estaciones de monitoreo E1 y E3. Los valores de o.p'-DDT, p.p'-DDD, o.p'-DDE y endrín en el agua a lo largo de la tendencia del río aumentarán entre E1 y E3. Los valores de p.p'-DDT en sedimentos disminuyen entre E1 y E3. La tendencia de o.p'-DDT, o.p'-DDE, dieldrín y endrín en sedimentos se incrementa entre E1 y E3. Los POCs: p.p'-DDE y aldrín en sedimentos tienden a ser constantes entre E1 y E3.

5. El modelo desarrollado en esta investigación es una combinación de los modelos de difusión advectiva con transformación biológica que muestra coeficientes de determinación R^2 que varían entre 70 y 96%, pues constituye el escenario de mejor aproximación a las observaciones. Este modelo híbrido integra los procesos de difusión molecular, difusión advectiva y transformación bioquímica.

Recomendaciones

Se recomienda a Institutos de Investigación, Universidades, Ministerio del Poder Popular para el Eco-desarrollo-Hábitat de Venezuela y a otros organismos a escala global como PNUMA, OMS, EPA, ATSDR, que identifiquen áreas críticas y monitoreen sistemáticamente los ecosistemas sujetos a impactos ambientales severos por POCs, a fin de tomar medidas de mitigación y saneamiento ambiental.

Se sugiere hacer mediciones mensuales de las concentraciones de Plaguicidas Organoclorados, propiedades hidráulicas y los parámetros fisicoquímicos que requieren los modelos para mejorar la calibración y validación de los mismos.

Se exhorta la creación de un Tribunal Nacional de Regulación del uso y aplicación de POCs, encargado de solucionar las polémicas ambientales en el país debido a los riesgos para la salud de humanos, animales y ecosistemas acuáticos, considerando que las actividades agrícolas y agropecuarias intensivas, incluyendo el uso de fertilizantes y plaguicidas, impactan el suelo y las aguas en calidad y cantidad.

Se recomienda implementar un programa de capacitación para los productores agrícolas relacionado con el uso y manejo sin riesgo de los POCs peligrosos.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albanis, T. A., Danis, T. G., & Hela, D. G. (1995). Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, NW Greece). *Science of the Total Environment*, 171(1-3), 85–93, [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04667-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04667-5)
- Alatorre, L. C. y S. Begueria (2009). "*Los modelos de erosión: una revisión*". *Revista C & G*. 23(1-2): 29-48.
- Albertson, O.E. y Davies, G. (1984). *Analysis of process factors controlling performance of plastic bio-media*. Presented the 57th Annual Meeting of the Water Pollution control Federation, New Orleans, LA, October 1984.
- Ali, I., Alharbi, O. M., Alothman, Z. A., & Alwarthan, A. (2018). *Enation-selective molecular dynamics of (±)-o.p-DDT uptake and degradation in water-sediment system*. *Environmental Research*, 160, 353-357.
- Álvarez, Pedro y Guevara, Edilberto. (2003). *Biorremediación y Atenuación Natural de Acuíferos Contaminados por Sustancias Químicas Peligrosas*. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo. Valencia.
- Anderson D, Sweeney D, Williams, T. (2008). *Estadística para Administración y Economía*. 10a. edición. Editorial Latinoamérica engage learning. México
- Arias, Fidias. (2012). *El Proyecto de Investigación. Guía para su elaboración*. Sexta edición, Parte II. Editorial Episteme, C. A. Caracas.
- Arias, Fidias. (2015). *El Proyecto de Investigación. Introducción a la Metodología Científica*. Quinta Edición. Editorial Episteme, C. A. Caracas.
- Astiz, Simón. (2012). Deterioro del recurso gua en el río, Cataniapo. Amazonas, Venezuela. *Revista Tecnología y Ciencias del Agua*, Vol III, Num 3. Julio Septiembre 2012. pp. 5-20 México.
- Atkinson, B., Davies, I.J., and How, S.Y. (1974). The overall rate of substrate uptake (reaction) by microbial film. Part I and II. *Trans, Inst. Chem. Eng.*
- ATSDR. (1996). *Endrín Toxicological Review*. US Department of Health and Human Services UU., U.S. Public Health Service. Atlanta, GA

- ATSDR. (2002a). Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. (Disease Registry Toxicological Profile of DDT, DDE and DDD). Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. Servicio de Salud Pública. Atlanta, GA.
- ATSDR. (2002b) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (Reseña Toxicológica del Aldrín / Dieldrín. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública. Atlanta, GA
- ATSDR. (2002c). Toxicological profile for Aldrín and Dieldrín. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta, GA.
- ATSDR. (2019). Substance Priority List. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences. 1600 Clifton Road NE, Mailstop S102-1. Atlanta, GA 30329.
- American Chemical Society. (1988). Insecticides of plant origin. Division of Agrochemicals of the American Chemical Society. 195th National Meeting of the American Chemical Society. June 5-11, 1988. Toronto.
- Australian Government (2011). National Water Quality Management Strategy. Australian drinking water guidelines 6. Electronic document. Australia
- Bahena, J. (2008). Técnicas de investigación documental. Tercera edición. México.
- Balestrini, M. (2006). Cómo se elabora el proyecto de investigación. BL, consultores Asociados, Servicio Editorial. 7ma, Edición. Caracas.
- Balestrini, M. y Lares, A. (2007). Metodología para la elaboración de Informes. Venezuela. Consultores Asociados, Servicio Editorial. Caracas.
- Basile, Pedro. (2002). Modelación Matemática del Transporte de Sedimentos no uniformes. XIX Congreso Nacional del Agua – Villa Carlos Paz, Córdoba.
- Battersby, N. S. (1990). A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment. *Chemosphere*, 21(10-11), 1243-1284.
- Beasley, D. B., Huggins, L. F. y Monke, E. J. (1982). ANSWERS: A model for watershed planning, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 23, 938–944.

- Beven, K. (2001). *Rainfall-Runoff Modelling*. West Sussex, John Wiley & Sons Ltd.
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J. L., & Pérez, J. M. S. (2014). New insight into pesticide partition coefficient K_d for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere*, 99, 134-142.
- Bouwer, E. J., & McCarty, P. L. (1985). Utilization rates of trace halogenated organic compounds in acetate-grown biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, 27(11), 1564–1571. <https://doi.org/10.1002/bit.260271107>
- Bouwer, E. J., & Wright, J. P. (1988). Transformations of trace halogenated aliphatics in anoxic biofilm columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2(2), 155–169. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90005-8)
- Bunge, Mario. (1985). *La Investigación Científica*. Editorial Ariel. Madrid.
- Burgess F. J., Gilmour, C. M. Merryfield F., and Carswell J. K. (1961). Evaluation Criteria for Deep Trickling Filters. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 33, No. 8 (Aug., 1961), pp. 787-799. <https://www.jstor.org/stable/250344>
- Camacho, Luzmary. (2018). Efectos del Transporte de sedimentos de la Cuenca del Río Chirgua sobre la capacidad de almacenamiento del Embalse Pao Cachinche con el uso de imágenes satelitales. Trabajo Especial de Grado de Maestría en Ingeniería Ambiental. Universidad de Carabobo. Valencia.
- Cárdenas Samuel y Márquez Adriana. (2015). Persistencia de plaguicidas organoclorados en suelos agua y sedimentos de la cuenca del Tucutunemo, Municipio Zamora, Estado Aragua. *Memorias del XXI Congreso de la Sociedad Venezolana de la Ciencia del Suelo*. UNET y Sociedad Venezolana de la Ciencia del Suelo San Cristóbal, Venezuela.
- Cárdenas Samuel, Guevara Edilberto y Márquez Adriana. (2016). Plaguicidas organoclorados presentes en agua y sedimentos del río Tucutunemo, Municipio Zamora, Venezuela. *Memorias del XXVII Congreso Latinoamericano de Hidráulica*, IAHR. Lima, Perú.

- Cárdenas Samuel, Márquez Adriana, Guevara Edilberto y Rey Demetrio. (2018). Caracterización de Plaguicidas Organoclorados en Agua y Sedimentos, río Tucutunemo, Venezuela. Revista Tecnología y Ciencias del Agua, Vol IX, Num 5. Octubre Noviembre 2018. México
- Cárdenas Samuel, Márquez Adriana, Guevara Edilberto y Rey Demetrio. (2019). Modeling of the monthly distribution of soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo basin, Venezuela. Revista de Ingeniería UC. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Volumen 26, N° 1, abril 2019.
- Cárdenas Samuel, Márquez Adriana, Guevara Edilberto & Rey Demetrio. (2021a). Transport a transformation modeling of organochlorine pesticides in a tropical river. Journal Dyna. Vol. 88 Pág. 203-209. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/86802>
- Cárdenas S., Márquez A., Guevara E. Pérez S. (2021b). An approach to models for transport and transformation of organochlorine pesticides in rivers. Journal of Environmental Quality Management. Wiley. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/tqem.21791>.
- Carey, J. H. (1994). Transformation processes of contaminants in rivers. IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences, 219, 41-50.
- Castro, T. F., & Yoshida, T. (1971). Degradation of organochlorine insecticides in flooded soils in the Philippines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 19(6), 1168–1170. <https://doi.org/10.1021/jf60178a041>
- CEPAL. (2002). La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. SERIE Recursos naturales e infraestructura Impreso en Naciones Unidas, Santiago de Chile.
- COMUNIICA. (2007). Agricultura de precisión. Nuevas herramientas para mejorar la gestión tecnológica en la empresa agropecuaria. Revista ComuniICA, Edición N° 1, II Etapa, enero-abril.

- Cotler Helena. (Coordinadora). (2010). Las Cuencas Hidrográficas de México: Diagnóstico y Priorización. Semarnal-Instituto Nacional de Ecología-Fundación Gonzalo Río Arronte. I.A.P. 1ra. Edición. México
- COVENIN. (1987). Norma venezolana N° 2461-87 para Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación de Sólidos. 1era. Edición. Caracas.
- COVENIN. (2002) Norma venezolana N° 2709-02 para Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Guía para las técnicas de muestreo. 1era. Revisión. Caracas.
- Deiana A.; Granados D. y Sardella M. (2018). Balance de masas. Universidad Nacional de San Juan, departamento de Química. Capítulo VI, Introducción a la Ingeniería. Argentina. <http://www.unsj.edu.ar>.
- Derpsch, R. (2000). "No- Tillage, Sustainable Agriculture in the New Millennium Direktsaat, Nachhaltiger Ackerbau im Neuen Jahrtausend Siembra Directa, Agricultura Sostenible en el Nuevo Milenio." Retrieved Junio, 2012, from <http://www.rolf-derpsch.com/>.
- Doong R. A., Sun Y. C., Liao P. L., Peng C. K., Wu S.C., (2002). The distribution and fate of organochlorine pesticides in sediments from the selected rivers in Taiwan. *Chemosphere* 48, 237-246.
- Dold, P. L., & Ekama, G. A. (1981). A general model for the activated sludge process. In S. H. Jenkins (Ed.), *Water pollution research and development* (pp. 47–77). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8438-5.50010-8>
- Dunne, T. y R. D. Black (1970). "An experimental investigation of runoff production in permeable soils." *Water Resources Research* 6(2): 478-490.
- Ekama, G. A., & Marais, G. V. R. (1979). Dynamic behavior of the activated sludge process. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 51, 534–556. <https://www.jstor.org/stable/25039863>
- Elder G., K. Weber (1980). Chlorinated phenols in sediments and suspended matter of the Weber estuary. *Chemosphere* 9. 111-118.

- EPA. (1974) Training Manual N° 430/1-74-012. Procedure for the Evaluation of Environmental Monitoring Laboratories. USA.
- EPA. (2003). Final Ecological Risk Assessment for the Palos Verdes shelf. Prepared by: CH2M HILL, Inc. USA.
- EPA. (2009). Estudio de Factibilidad, Región IX. Corporación química Montrose. Sitio súper fondo. Unidad operable 5. Península Palos Verdes. California, USA.
- EPA. (2014). DDT Fate and Transport Study in the Lauritzen Channel. Prepared by: Sea Engineering, Inc. under contract to EPA Region 9, USA
- EPA. (2016). Ambient Water Quality Criteria for DDT. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division. Washington, D.C.
- FAO. (2000). Assessing soil contamination. A reference manual. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Obsolete/Assessing_contaminationA_reference_manual.pdf.
- FAO. (2002). Código Internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. Versión revisada. Roma.
- FAO. (2013). FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://faostat.fao.org/default.aspx>.
- Farías, Bettys. (2015). Validación de modelos de estimación del proceso lluvia- escorrentía en la cuenca del río Unare (Guárico- Anzoátegui). Trabajo de grado de maestría no publicado, Universidad
- Flores Gabriela. (2011). Metodología para realizar investigación; desarrollar competencias genéricas que tienen que ver con el quehacer de la indagación científica. Nota de prensa, Lunes 17 de enero 2011. Caracas
- Focht, D. D. (1988). Performance of bio degradative microorganisms in soil: Xenobiotic chemicals as unexploited metabolic niches. In Environmental Biotechnology (pp. 15-29). Springer, Boston, MA.

- Ford, A. (1999). Modeling the environment. An introduction to system dynamics. Editorial Island press. Washington.
- Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019c). Organic and nitrogenated substrates utilization rate models validating in sequential batch reactor. Journal of Environmental Engineering. Vol. 146 N° 03. ASCE. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001632.
<https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001632>
- Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019d) Nitrogenated substrate removal modeling in sequencing batch reactor oxic-anoxic phases. Journal of Environmental Engineering. ASCE.
<https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001556>.
- Germain, J.E. (1966). Economical Treatment of Domestic Waste by Plastic-Medium Trickling Filters. Journal (Water Pollution Control Federation), 38 (2), 192-203.
- Gómez Valentín, M. (2006). Curso de Hidrología Urbana. Distribuidora Alfombra de Papelería, S.L. Barcelona.
- Guevara Edilberto y Márquez Adriana. (2011). Modelación de la infiltración en un campo agrícola de la cuenca del río Chirgua, estado Carabobo, Venezuela. Revista Científica Tecnología y Ciencias del Agua. Vol II, num. 2, pp 125-156. México.
- Guevara Edilberto. (2016). Transporte y Transformación de Contaminantes en el Ambiente y Contaminación de las Aguas. Ministerio de Agricultura y Riego. Lima.
- Guevara, E. y Cartaya H. (2004). *Hidrología Ambiental*. Venezuela: Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- Guevara, Edilberto y De La Torre Abelardo. (2019). Gestión integrada de los recursos hídricos por cuenca y cultura del agua. Primera edición. Editado por la Autoridad Nacional del Agua (ANA). Lima.
- Gutiérrez Pulido, H., & Vara Salazar, R. D. L. (2004). Análisis y diseño de experimentos. (Analysis and design of experiments). McGraw Hill. DF, México.

- Haan, C. T., Barfield, B. J., y J.C. Hayes (1994). Design Hydrology and Sedimentology for Small Catchments. San Diego, Academic Press
- Hernández, Roberto; Fernández Carlos y Baptista, Pilar (2014). Metodología de la Investigación. Sexta Edición. México.
- Hodgson, J. M. (1987). Muestreo y descripción de suelos. Editorial Reverté. España.
- Holeman, J.N. (1968). The Sediment yield of Mayor Rivers of the world. Water Resources Research 4(4): 737-747
- Holtan, H.N., Stiltner, G.J., Hanson, W.H., y Lopez N. C., (1985). USDAHL-74 revised model of watershed hydrology. USDA-ARS. Tech. Bull N° 1518.
- Horton R.I. (1938). The interpretation and application of runoff plot experiments with reference to soil erosion problems. Soil Science Society of America Proceedings 3: 340–349.
- Howland, W. E., (1958). Flow Over Porous Media as in a Trickling Filter. Proc. 12th Ind. Waste Conf.t Purdue Univ., Ext. Ser. 94, 435.
- Huff, F. A. (1967). "Time distribution of Rainfall in heavy Storms." Water Resources Research 3(4): 1007-1019.
- Hursh, C. R. y E. F. Brater (1941). "Separating storm-Hydrographs from small drainage areas into surface and subsurface flow." Transactions of the American Geophysical Union: 863-871.
- Hurtado de Barrera, J. (2012). Metodología de la Investigación Holística SYPAL 5ta. Edición. Caracas.
- INE (2014). Instituto Nacional de Estadística. XXIV Censo Nacional de Población y Vivienda. Resultados por Entidad Federal y Municipio del Distrito Capital. Resultados Censo de 2011.Caracas
- IPCS (1989) DDT and its derivatives — environmental aspects. Geneva, World Health Organization, International Programmed on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 83).

- Jain, S.K.; Kumar, S.; and Varghese, J. (2001). Estimation of soil erosion for a Himalayan watershed using GIS technique. *Water Resources Management*, 15(1):41–54, 2001.
- JAXA, (2008). (Japan Aerospace Exploration Agency). ALOS Data Users Handbook. Japan Aerospace Exploration Agency. Consulta: 15 de Febrero de 2021. Disponible en: <https://asf.alaska.edu/data-sets/sar-data-sets/alos-palsar/alos-palsar-documents/tools/>
- Jayaraj, R., Megha, P., & Sreedev, P. (2016). Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary toxicology*, 9(3-4), doi: 90-100. 10.1515/intox-2016-0012
- Jewell, W. J., Switzenbaum, M. S., & Morris, J.W. (1981). Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 53, 482–490. <https://www.jstor.org/stable/25041117>.
- Kiely, G., Bowler, S., Carton, O., Cunningham, D., Duffy, N., Giller, P. S., and O'halloran, J. (1999). *Ingeniería ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. McGraw-Hill Interamericana de España.
- Kuranchie-Mensah H., Manukure Atiemo S., Maud Naa-Dedei L.M, Blankson-Arthur S., Osei Tutu A., y Fosu P. (2012). Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. *Science Direct. Chemosphere* 86 (2012) 286-292
- Lal, R (1994). *Soil erosion research methods*. Second Edition. Soil and Water Conservation Society and St. Lucie Press. Florida. United States
- Lal, R. (2001). Soil degradation by erosion. *Land Degrad. Develop.* 12: 519-539. DOI: 10.1002/ldr472.
- Lambe, T. W., & Whitman, R. V. (2008). *Soil mechanics SI version*. John Wiley & Sons.
- Lau, Y. L. (1990). Modelling the consumption of dissolved contaminants by biofilm periphyton in open-channel flow. *Water Research*, 24(10), 1269-1274.

- Lindgren M. (1983). Mathematical modeling of the anaerobic filter process. *Water Sci Technol.* 15(8-9):197–207. DOI:10.2166/wst.1983.0167
- Lindim, C., Van Gils, J., & Cousins, I. T. (2016). A large-scale model for simulating the fate & transport of organic contaminants in river basins. *Chemosphere*, 144, 803-810.
- López, Roberto. (2002). Degradación del suelo: causas, procesos, evaluación e investigación. CIDIAT- Centro Interamericano de Desarrollo e investigación Territorial. Universidad de Los Andes. Merida
- Luo, Y., & Zhang, M. (2009). A geo-referenced modeling environment for ecosystem risk assessment: organophosphate pesticides in an agriculturally dominated watershed. *Journal of environmental quality*, 38(2), 664-674.
- Luo, Y., Zhang, X., Liu, X., Ficklin, D., & Zhang, M. (2008). Dynamic modeling of organophosphate pesticide load in surface water in the northern San Joaquin Valley watershed of California. *Environmental Pollution*, 156(3), 1171-1181.
- Mackenzie Davis y Masten Susan. (2005). Ingeniería y Ciencias Ambientales. Editorial Mc-Graw Hill, México.
- Malaga, Jorge; Vera, Giovanna y Oliveros, Ricardo. (2008). Tipos, Métodos y Estrategias de Investigación. Pensamiento y Acción Revista de la Escuela de Postgrado. Universidad Ricardo Palma. Perú.
- Maldonado-Maldonado, J. I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez, S., & Rey-Lago, D. (2018a). Model development for the design of an anaerobic upflow filter separated in two and three phases. *Dyna*, 85(207), 44-53. <https://doi.org/10.15446/dyna.v85n207.69783><https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/69783>
- Maldonado-Maldonado JI, Márquez-Romance AM, Guevara-Pérez E, Pérez S, Rey-Lago D. (2018b). Design, construction and modeling of upflow anaerobic filters

- separated in two and three phases. JWater Resour Pollut Stude-ISSN: 2581-5326 Volume 3 Issue 3 <http://matjournals.in/index.php/JoWRPS/article/view/2762>.
- Maldonado-Maldonado J.I, Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez S. & Rey-Lago D. (2020) Models for the design of upflow anaerobic filters separated in two and three phases. Acceptance Letter. Journal of Environmental Engineering. ASCE. DOI of this paper: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001577.
- Maldonado Maldonado JI, Márquez Romance AM, Guevara Pérez E, Pérez Pacheco SA, Rey Lago DJ. (2021). Novel hybrid models for the design of upflow anaerobic filters separated in phases. Environmental Quality Manag. 1–12. DOI:10.1002/tqem.21769.
- Márquez Adriana. (2011). Modelación de la Erosión Hídrica y el Transporte de Sedimentos en una cuenca del embalse Pao-Cachinche. Tesis Doctoral. Universidad de Carabobo. Valencia.
- Márquez Adriana y Guevara Edilberto. (2011). Modelación de la Erosión y el Transporte de Sedimentos en surcos en un campo agrícola bajo riego en Venezuela. Universidad de Carabobo. Venezuela. Revista: Tecnología y Ciencias del Agua, Vol. II, N°. 2, abril-junio de 2011, pp. 125-156. México.
- Márquez Adriana y Guevara Edilberto. (2013). Calibración del proceso lluvia-escurrentía para zonificación de planicies inundables de la cuenca del rio Unare, Venezuela. Memorias del VIII Congreso Nacional y 2do Congreso Internacional de Investigación de la Universidad de Carabobo. CDCH-UC. Valencia.
- Márquez, A. M., Maldonado M, J. I., Guevara P, E., Rey L, D. J., & Pérez P, S. A. (2020). An approach to models for the design of up flow anaerobic filters. Journal of Applied Water Engineering and Research, 126. <https://doi.org/10.1080/23249676.2020.1831972>
- Márquez A., Cárdenas S. y Guevara E. (2021). Diffusion–advection process modeling of organochlorine pesticides in rivers. Journal of Applied Water Engineering and

- Research, DOI: 10.1080/23249676.2021.1982029.link to this article:
<https://doi.org/10.1080/23249676.2021.1982029>
- Martínez, Ciro. (2000). Estadística y Muestreo. Décima Edición. Editorial Ecoe Ediciones. Bogotá.
- Matsumura, F., Patil, K. C., & Boush, G. M. (1973). DDT metabolized by microorganisms from Lake Michigan. *Nature*, 230(5292), 325–326. Retrieved from <https://link.springer.com/content/pdf/10.1038/230325a0.pdf>
- Massoudieh, A., Bombardelli, F. A., & Ginn, T. R. (2010). A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *Journal of contaminant hydrology*, 112(1-4), 103-117.
- Menéndez, Ángel. (2010). Transporte de contaminantes en el medio acuático. Universidad Tecnológica Nacional. Buenos Aires.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1991). Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse (3rd edition). McGraw-Hill
- Meyer, L.D., Wischmeier W.H. (1969). Mathematical simulation of the process of soil erosion by water. *Tran. Am. Soc. Agric. Eng.* 12(6): 754-758, 762
- Ministerio del Medio Ambiente. (2000). Dirección General Ambiental Sectorial. Proyecto PNUMA//ucr/car. Global Environmental Facility (Informe Final). Bogotá.
- Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, (2006). Informe preliminar de inventario sobre contaminantes orgánicos persistentes. Convenio de Estocolmo Inventario de contaminantes orgánicos. Caracas.
- Monod Jacques. (1949). The Growth of Bacterial cultures. *Ann Rev Microbial* 3: 371-394
- Morgan, R. P. C. y Quinton, J. N (2001). Erosion Modelling. *Landscape Erosion and Evolution Modeling*. R. S. Harmon and W. W. Doe III. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers: 117-143.
- Morgan, R. P. C., J. N. Quinton, Smith, R. E., Govers, G., Poesen, J. W. A., Auerswald, K., et al. (1998). "The European Soil Erosion Model (EUROSEM): A dynamic

- approach for predicting sediment transport from fields and small catchments." *Earth Surface Processes and Landforms* **23**: 527-544.
- Nearing M.A., Foster, G.R., Lane, L.J., and Finkner, S.C. (1989). A process-based soil erosion model for USDA. Water erosion prediction project technology. *Transaction of the ASAE* 32(5) 1587-1593.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., (2005). Soil and Water Assessment Tool
- Nielsen, J., & Villadsen, J. (1992). Modelling of microbial kinetics. *Chemical Engineering Science*, 47(17-18), 4225–4270. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85104-J](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85104-J).
- Ogbeide, O., Chukwuka, A., Tongo, I., & Ezemonye, L. (2018). Relationship between geosorbent properties and field-based partition coefficients for pesticides in surface water and sediments of selected agrarian catchments: Implications for risk assessment. *Journal of Environmental Management*, 217, 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.065>.
- Olivar B.; Mijail U.; Pedrique L. & Rossmar D. (2006). Estudio hidrogeológico del valle del río Tucutunemo, Municipio Zamora, Estado Aragua. Trabajo Especial de Grado, UCV. Facultad de Ingeniería Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Caracas.
- OMS. (2011). Residuos de plaguicidas organoclorados en leche materna. *Revista Boliviana de Química*. v.28 n.1 La Paz.
- OMS. (2017). Clasificación recomendada por la OMS de los plaguicidas por el peligro que presentan y directrices para la clasificación. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 113 DDT*.
- Orta A., Lissette. (2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal. Redalyc.org, Red de revistas Científicas de América Latina Vol. 6, nº. 3, septiembre 2002. La Habana.

- Pandey, A., Chowdary, V. M., & Mal, B. C. (2009). Sediment yield modelling of an agricultural watershed using MUSLE, remote sensing and GIS. *Paddy and Water Environment*, 7(2), 105-113.
- Parsamanesh, N., Zarrinkafsh, M., Shahoei, S. S., and Weisany, W. (2013). Evaluation of Distribution Functions of Organic Carbon with Soil Depth in Vertisols and Inceptisols. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci*, 2(12), 177-183. 2013
- Pérez, G y Nieves, G. (2004). Propuesta de Plan de Ordenación del Territorio para la Cuenca del Rio Tucutunemo (Sectores de Ancón-El Ocumo). Municipio Zamora del Estado Aragua. Trabajo Especial de Grado. Postgrado. Facultad de Agronomía. UCV. Maraca
- Pfaender, F. y M. Alexander (1972). Extensive microbial degradation of DDT in vitro and DDT metabolism by natural communities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 20 (4): 842-846.
- Phelps, E. B. (1944). *Stream Sanitation*. John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y.
- Pineda Corina, Machado Diego, Casanova Eduardo y Vilorio Jesús. (2006). Evaluación Física de tierras de la Cuenca alta del río Guárico con fines de producción sustentable de agua. *Agronomía Tropical*. v.56 n.3. Maracay
- PNUMA (1977). Informe de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Agua, Mar del Plata, 14 a 25 de marzo de 1977 (publicación de las Naciones Unidas, Mar de la Plata. Argentina
- PNUMA. (2000). Informe Nacional sobre el Uso y Manejo de Plaguicidas en Colombia, Tendiente a Identificar y Proponer Alternativas para Reducir el Esguerrimiento de Plaguicidas al Mar Caribe. Bogotá.
- PNUMA. (2012). Aguas saludables para el desarrollo sostenible. Estrategia operativa del PNUMA para el agua dulce. Nairobi

- Ramaswami, Anu; Milford, Jana y Small, Mitchell. (2005). Integrated Environmental Modeling: Pollutant, Transport, Fate and Risk in the Environment. Editorial John Wiley & Sons, INC. USA.
- Raaveendra, K. R. y B. S. Mathur (2007). "Event-based Soil Erosion Modeling of Small Watersheds." *Journal of Hydrologic Engineering* 12(6): 559-572.
- Ramírez, Tulio. (2010). Como Hacer un Proyecto de Investigación. Editorial Panapo. Caracas
- Ravi, V. y J. Williams (1998). Estimation of Infiltration Rate in the Vadose Zone: Compilation of Simple Mathematical Models. Volume I. Cincinnati, OH, National Risk Management Research Laboratory, U.S. EPA. I: 84.
- Regalado Alejandro, Peralta Ever y González Carlos. (2008). Cómo hacer un Modelo Matemático. Temas de Ciencia y Tecnología. Vol.12 Número 35
- Regoyos, Marta (de). (2003) Metodología para la evaluación de la Erosión Hídrica, con modelos informáticos. Aplicaciones del Modelo GEOWEPP a dos pequeñas cuencas en Madrid. Universidad Politécnica de Madrid. Tesis Doctoral. Madrid.
- Renard K.G., Foster G.R., Weesies G.A., Porter JP. (1991). RUSLE: revised universal soil loss equation. *Journal Soil and Water Conservation*. 46(1): 30–33.
- República Bolivariana de Venezuela, (1995). Decreto 883. Normas para la clasificación y control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Caracas.
- Riu, Jordi y Boqué Ricard. (2007). Calibración Lineal. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona.
- Romero, Juan. (2002). Identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados en el Lago de Valencia. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo. Facultad de ciencias y Tecnología. Valencia
- Saavedra Carlos. & Mannaerts Chris. (2003). Evaluación y Monitoreo de Modelos de Erosión y Sedimentación a escala regional usando sensores remotos y SIG. Caso de estudio en la Región Andina, Cochabamba, Bolivia. 3era Conferencia Latinoamericana sobre Manejo de Cuencas. Arequipa, Perú

- Salinas, P. y Gabaldón M. (de) (1985). *Iniciación práctica a la Investigación Científica*. Universidad de Los Andes. Mérida.
- Sánchez Nereida y Rivero Carmen. (2015). *Uso de Modelos Cinéticos y Modelos de Difusión en la Interpretación de la Adsorción de Cadmio en suelo*. Memorias del XXI Congreso Venezolano de la Ciencias del Suelo. UNET y Sociedad Venezolana de la Ciencia del Suelo San Cristóbal, Venezuela.
- Schulze, K. L. (1960). Load and Efficiency of Trickling Filters. *Water Pollution Control Federation*. 32(3), Part I, 245-261.
- Singh, G., and Panda, R. K. (2017). Grid-cell based assessment of soil erosion potential for identification of critical erosion prone areas using USLE, GIS and remote sensing: A case study in the Kapgari watershed, India. *International Soil and Water Conservation Research*, 5(3), 202-211. 2017
- Soil Survey Division Staff. (1993). *Soil survey manual*. *Soil Conservation Service*. U.S. Department of Agriculture Handbook 18. USA.
- Standard Methods. APHA-AWWA-WPCF, (2002). *Métodos normalizados para el análisis de las aguas potables y residuales*. Preparado y publicado conjuntamente por: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Ed. Díaz de Santos S.A., España.
- Stocker, Stephen and Seager, Spencer. (1981). *Química Ambiental: Contaminación del aire y del agua*. Editorial Blume-ecología. Barcelona.
- Stover E.L. and Kincannon, D.F. (1982). Rotating biological contactor scale-up and design Paper Presented at the Proceedings of the 1st International Conference on Fixed Film Biological Processes, Kings Island, Ohio.
- Tanveer Alam; Hashmi S. y Menon, Shobhana. (2015). Bioaccumulation and Ecological risks of Organochlorine Pesticides in Water Sediments and Fish from Mahi River, Department of Forensic Science, Gujarat University. *Research Journal of Recent Sciences*. Vol. 4(IYSC-2015), 171-176

- Trucios Caciano R.; Martínez Rodríguez, J. G.; Blando Navarrete, J. L. y Sánchez Cohen, I. (2007). Calibración y validación del modelo hidrológico swat en la cuenca del río Sextin en Durango, Revista Chapingo Serie Zonas Áridas, vol. VI, núm. 1, 2007, pp. 91-101 MEXICO
- ULA-CIDIAT. (2002). Degradación del suelo, causas, procesos, evaluación e investigación. Serie, suelos y clima. Mérida.
- Universidad Pedagógica Experimental Libertador (UPEL), (2005). Manual de Trabajos de Especialización y Maestría y Tesis Doctorales. Fondo Editorial de la Universidad Pedagógica Experimental Libertador. Caracas.
- University of Minnesota Biocatalysis /Biodegradation Database (1998). 1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane (DDT) Anaerobic Graphic Pathway Map. Available: http://eawagbbd.ethz.ch/ddt2/ddt2_image_map.html. Date of access: 02/06/2021.
- University of Minnesota of Biocatalysis. (2003). Biodegradation Database. DDT Pathway Map. USA.
- U.S. Geological Soil Survey. (1999). Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd edition. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436.
- Uzcátegui, J., Araujo, Y., Mendoza, L. (2011). Residuos de plaguicidas organoclorados y su relación con parámetros físico-químicos en suelos del municipio Pueblo Llano, estado Mérida. Bioagro, 23(2), 115-120.
- Van't Hoff, J. (1884). In Etudes de Dynamiques Chimiques am). Amsterdam), F. Müller and Co.
- Velz, C. J. (1948). A basic law for the performance of biological filters. Sewage Works Journal, 20(4), 607–617. <https://www.jstor.org/stable/25030882>
- Velleux, M. L., England Jr, J. F., & Julien, P. Y. (2008). TREX: Spatially distributed model to assess watershed contaminant transport and fate. Science of the Total Environment, 404(1), 113-128.

- Vogel T, Criddle S, and McCarty P. (1987). Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science & Technology*. 21(8): 722 -736.
- WHO (World Health Organization). (2011). Guidelines for drinking-water quality. Chapter 8. Chemical aspects. Geneva
- Williams J.R. (1985). The physical components of the EPIC model. In Soil Erosion and Conservation, El-Swaify Sa, Moldenhauer WC, Lo A (eds). *Soil Conservation Society of America: Ankeny, IA*; 272–284.
- Williams, J.R. 1975. Sediment yield prediction with Universal Equation using runoff energy factor. In “Present and Prospective Technology for Predicting Sediments Yields and Sources”. Publications ARS-S-40, USDA, pp. 244-252.
- Williamson K, McCarty PL. (1976). A model of substrate utilization by bacterial films. *J Water Pollut Control Fed.* 9–24. <https://www.jstor.org/stable/25038465>.
- Wischmeier, W.H. & Smith D.D. (1978). Predicting rainfall erosion losses-a guide to conservation planning. *Agriculture Handbook 537*. U.S. Department of Agriculture. Washington, D.C.
- Xue, Nandong; Zhang Daren; Xu Xiaoubai (2006). Organochlorinated pesticide multiresidues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir. *Water Research*. Volume 40, Issue 2. Pages 183-194
- Yalin Y.S. (1963). An expression for bed-load transportation. *Journal of Hydraulics Division ASCE* 89(HY3): 221–250
- Yang Dan; Shihua Qi; Jiaquan, Zhang; Chenxi Wu and Xinli Xing. (2013) Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 89 (2013) 59-65.
- Young, J. C., & McCarty, P. L. (1969). The anaerobic filter for waste treatment. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, R160–R173. <https://www.jstor.org/stable/25036652>

- Zambrano, Jeannette. (2015). Estimación de la producción y transporte de sedimentos en cuencas urbanas pequeñas a escala de evento mediante un modelo de base física basado en SIG. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. España
- Zhang Zulin, Jun Huang, Gang Yu, Huasheng Hong. (2004). Occurrence of PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides in the Tounghui River of Beijing, China. Elsevier 130(2004) 240-261.
- Zhou R., Zhu L., Yang K., Chen Y. (2006) Distribution of organochlorine pesticides in surface water & sediments from Qiantang River, Est China. J. Hazard. Mater. A 137, 68-75.

VII ANEXOS

ANEXO I.

Características de los Modelos de Elevación Digital utilizados en la investigación.

1. Modelo de elevación digital, ASTER

El modelo de elevación digital ASTER fue adquirido desde el sitio web Earth Explorer (<https://earthexplorer.usgs.gov/>) del U.S. Geological Survey (USGS). Se obtuvo una escena para cubrir la cuenca del río Tucutunemo, cuyo archivo se identifica como ASTGTM2_N10W068 (Este código indica, 10 grados de latitud norte y 68 grados de longitud oeste).

Las características generales de cada escena ASTER son: tamaño de mosaico (3601 x 3601 (1 x 1)), tamaño de pixel (1 arco-segundo, cerca de 30 m en Ecuador), y sistema de coordenadas geográficas referenciado al geoide del Sistema Geodésico Mundial de 1984 (WGS84) / Modelo Gravitacional de la Tierra de 1996 (EGM96). [Land Processes (LP) Distributed Active Archive Center (DAAC), 2011].

2. Modelo de elevación digital, ALOS-PALSAR

El modelo de elevación digital ALOS-PALSAR fue adquirido desde el sitio web Alaska Satellite Facility (<https://asf.alaska.edu/>). Los modelos digitales de elevación se crean utilizando el procesamiento de SAR (Synthetic Aperture Radar) interferométrico. Según JAXA, (2008), el radar de apertura sintética de banda L (PALSAR; 1.270 MHz / 23,5 cm) transportado en ALOS es, en principio, capaz de realizar observaciones con un gran número de combinaciones diferentes de polarización, ángulos fuera del nadir y resolución. Con el fin de garantizar la uniformidad cronológica y espacial, se seleccionaron los siguientes tres modos:

- Polarización HH, ángulo fuera del nadir 34,3 grados, resolución de 10 m
- Polarización HH + HV, ángulo fuera del nadir 34,3 grados, resolución de 20 m
- SAR de escaneo de polarización HH, resolución de 100 m

Según JAXA, (2008), el nivel de procesamiento de las escenas de ALOS-PALSAR 1.5 implica que después de realizar la compresión del azimut de alcance y de múltiples vistas, se realizan correcciones radiométricas y geométricas de acuerdo con la proyección del mapa. Los modos observacionales de ALOS-PALSAR 1.5 abarcan fino (polarización individual y dual), modo de escaneo SAR (Synthetic Aperture Radar, por sus siglas en inglés), modo de enlace descendente directo y el modo de polarimetría. La definición de la escena PALSAR adquirida en modo de escaneo SAR se caracteriza por un espaciamiento de pixel de 12,5 m, tamaño de imagen (rango x azimut) de 250 x 350 km, tamaño de cuadro este-oeste (3,500 píxeles), tamaño de cuadro sur-norte (2.500 píxeles). Se adquirieron cuatro escenas de ALOS-PALSAR para cubrir la cuenca del río Tucutunemo, cuyos archivos se identifican como [AP_02335_FBS_F0180], [AP_02335_FBS_F0190], [AP_02758_FBS_F0180], [AP_02758_FBS_F0190].

ANEXO II**Licencias otorgadas al CIHAM-UC, para el uso de programas digitales****LICENCIA DE PROGRAMA ARCGIS V.10.0 Y DE
PROCESAMIENTO DE IMÁGENES SATELITALES DEL CENTRO
DE INVESTIGACIONES HIDROLÓGICAS Y AMBIENTALES DE
LA UNIVERSIDAD DE CARABOBO****(OFICIO CD-035-468-2015)****Licencia de programas SIG y de preocsamiento de imágenes para el CIHAM-UC**

Programa	Licencia	Proveedor
ArcInfo Primario Labkit + 3D Analyst + Spatial Analyst + Geostatistical	37105865	ESRI de Venezuela
ENVI 4.3	9F3GP-B8TB6-9F7MT-FP8P4- 94W92	ESRI de Venezuela

ANEXO III

Aval de INAMEH



GCIA-CLIMATOLOGIA N° S/N -2021.

Maracay, 22 de Junio de 2021

Doctora
Adriana Mercedes Márquez Romance
Coordinadora
Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales (CIHAM-UC)
Universidad de Carabobo
Presente. -

Estimada Dra. Márquez

Reciba un cordial saludo, mediante la presente se realiza entrega información climatológica a la ciudadana, Adriana Mercedes Márquez Romance, C.I.:V-12.604.007, Coordinadora del Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales de la Universidad de Carabobo (CIHAM-UC), dicha información meteorológica tiene como origen, la red de estaciones meteorológicas automatizadas del Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) adscrito al Ministerio del Poder Popular para Relaciones Interiores, Justicia y Paz de la República Bolivariana de Venezuela. Es la Segunda entrega de datos suministrado desde la Gerencia de Climatología, incluyen datos de Serial de la estación, Nombre de la estación, Coordenadas geográficas, Código del elemento, Elemento, Fecha, Valor registrado,

Los datos suministrados son mensuales de precipitación para el período 2016-2020 en formato PDF, se anexan archivo de los elementos climatológicos y listado de las estaciones.

El aval que se ofrece por este medio, es para que la información suministrada por la Gerencia de Climatología, sea utilizada única y exclusivamente, para dar soporte a los trabajos especiales e investigaciones de los estudiantes de la Universidad de Carabobo y miembros del CIHAM UC.

El INAMEH requiere que los estudios realizados con el uso de los datos suministrados sean compartidos para incentivar el fortalecimiento de la red interinstitucional CIHAM-UC-INAMEH y otras Instituciones del Estado, para el desarrollo científico de la República Bolivariana de Venezuela. Cabe destacar que su uso, no deberá ser utilizados con fines comerciales, sin la autorización del INAMEH.

Así mismo, en todo momento se debe dar a conocer la fuente de los datos suministrados, la institución debe enviar una copia en digital de la investigación, para ser archivadas en la biblioteca del INAMEH, como material bibliográfico.

Se agradece acuse de recibo formal de la información suministrada.

Agradeciendo la atención, se despide.

Cnel. Richard Núñez
Gerente de Climatología
Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología
"Hidrometeorología al servicio de nuestra Patria y la Gestión de Riesgos"



ANEXO IV

**Cuestionario y entrevistas aplicadas a productores agrícolas de la cuenca del río
Tucutunemo**

Leyenda:

TA: Totalmente de acuerdo
 PA: Parcialmente de acuerdo
 N: Neutral o indeciso
 PD: Parcialmente en desacuerdo
 TD: Totalmente en desacuerdo

ítem	Cuestionario	TA	PA	N	PD	TD
1	El área de cultivo está determinada por la demanda del consumidor, disponibilidad de semilla o de plaguicidas.					
2	La preparación del terreno es llevada a cabo varias veces al año con maquinaria propia o alquilada.					
3	Aplica a los cultivos plaguicidas peligrosos como por ejemplo: DDT, aldrín, dieldrín, endrín u otro parecido					
4	Aplica fertilizantes y/o plaguicidas al cultivo, según indicaciones del fabricante de estos productos.					
5	La falta de plaguicidas tradicionales es suplida con otros productos del mercado nacional o internacional					
6	Se instruye al personal de campo sobre los riesgos de usar plaguicidas peligrosos					
7	El agua para riego proviene de pozos o del río					
8	Los obreros, cuentan con la protección adecuada como braga, mascarilla o guantes para aplicar los plaguicidas					
9	Se enseña al personal obrero la forma correcta para aplicar plaguicidas peligrosos a los cultivos.					
10	Los envases vacíos de plaguicidas peligrosos, se reúsan con fines domésticos, desechan o eliminan.					

Continuación...

ANEXO IV.**Entrevista a productores agrícolas. Plaguicidas y cultivos frecuentes en las parcelas.**

1	Identifique los cultivos que desarrolla en su parcela y la superficie de siembra.
2	Nombre los plaguicidas que usa para controlar las plagas de los cultivos
3	Cuando escasean los plaguicidas de uso corriente, diga que otros plaguicidas usa.
4	Usa semilla certificada para establecer algunos cultivos. Explique
5	Comente los tipos de suelos identificados en la parcela. Explique

ANEXO V.

Tabla de operacionalización de variables.

Título: Modelo de transporte de plaguicidas organoclorados (POCs) en el río Tucutunemo, municipio Zamora, estado Aragua.

Objetivo General: Desarrollar un modelo de transporte de POCs en agua y sedimentos en el río Tucutunemo

Objetivos específicos	Variables nominal	Dimensiones	Indicadores	Instrumentos
1 Caracterizar plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos del río Tucutunemo	▪ Concentración de POC en agua y sedimentos ▪ Caudal del río ▪ Sólidos totales y en suspensión ▪ Variables hidrológicas y actividad agrícola	• Mediciones de POCs • Monitoreo hidrológico • Identificación de cultivos	• Concentración POCs en agua • Concentración POCs sedimentos • Caudal • Sólidos totales y en suspensión • Precipitación • Cultivos realizados	Cuestionario, Entrevista Guía de observación

ANEXO VI

(a) Registro de concentraciones de POCs en **Agua** ($\mu\text{g L}^{-1}$), con tres repeticiones, en el periodo **seco**, río Tucutunemo. Año 2015. Fuente: elaboración propia.

POCs	(a) Concentraciones de POCs en Agua ($\mu\text{g L}^{-1}$), periodo seco , Año 2015								
	E1			E2			E3		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
ALDRIN	0,011	0,053	0,039	0,007	0,006	0,015	0,023	0,053	0,004
DIELDRIN	0,001	0,012	0,010	0,018	0,021	0,032	0,020	0,017	0,030
p.p'-DDD	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,001	0,001	0,001
p.p'-DDE	0,012	0,009	0,005	0,010	0,007	0,006	0,011	0,009	0,001
p.p'-DDT	0,019	0,001	0,008	0,011	0,001	0,005	0,009	0,001	0,001
ENDRIN	0,004	0,004	0,004	0,006	0,008	0,008	0,001	0,001	0,008
o.p'-DDE	0,009	0,001	0,002	0,006	0,009	0,004	0,007	0,001	0,002
o.p'-DDT	0,002	0,005	0,005	0,002	0,012	0,017	0,001	0,010	0,021

(b) Concentraciones de POCs en **agua** ($\mu\text{g L}^{-1}$), con tres repeticiones, en el periodo **lluvioso**, año 2015. Fuente: elaboración propia.

POCs	(c) Concentraciones de POCs en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$), periodo lluvioso , 2015								
	E1			E2			E3		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
ALDRIN	0,010	0,023	0,029	0,011	0,025	0,027	0,010	0,012	0,010
DIELDRIN	0,012	0,021	0,022	0,011	0,004	0,010	0,028	0,020	0,015
p.p'-DDD	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,010
p.p'-DDE	0,011	0,004	0,005	0,009	0,014	0,017	0,010	0,025	0,027
p.p'-DDT	0,012	0,017	0,020	0,010	0,015	0,022	0,012	0,001	0,011
ENDRIN	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004
o.p'-DDE	0,012	0,005	0,012	0,024	0,014	0,025	0,016	0,023	0,041
o.p'-DDT	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,011

Continuación...

ANEXO VI

c) Concentraciones de POCs en **sedimentos** ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), periodo **seco**, año 2015. Fuente: elaboración propia.

POCs	(c) Concentraciones de POCs en sedimentos ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), periodo seco , año 2015								
	E1			E2			E3		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
ALDRIN	2,10	3,10	5,20	1,13	1,13	1,96	0,84	0,71	4,90
DIELDRIN	1,13	1,13	1,96	3,02	2,92	3,05	6,22	6,74	6,80
p.p'-DDD	0,14	0,19	0,64	0,15	0,38	0,49	0,34	0,51	0,57
p.p'-DDE	3,70	2,60	1,00	0,88	0,61	1,90	2,20	0,52	2,70
p.p'-DDT	1,10	1,60	1,20	0,39	0,24	1,70	1,80	0,10	1,60
ENDRIN	2,49	2,51	2,78	5,55	6,06	6,13	5,94	7,25	7,29
o.p'-DDE	0,24	0,51	2,30	0,35	0,58	2,90	0,68	0,20	2,40
o.p'-DDT	0,51	0,73	1,16	1,48	1,52	1,54	3,54	5,64	5,70

(d) Concentraciones de POCs en **sedimentos** ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), periodo **lluvioso**, año 2015. Fuente: elaboración propia.

POCs	(d) Concentraciones de POCs en sedimentos ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), periodo lluvioso , año 2015								
	2015								
	E1			E2			E3		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
ALDRIN	5,02	5,12	6,25	6,09	5,18	6,26	7,11	7,50	8,22
DIELDRIN	2,42	3,41	3,55	4,37	4,55	5,27	5,61	6,06	6,82
p.p'-DDD	0,21	0,60	0,61	1,46	0,61	1,50	0,92	1,79	1,96
p.p'-DDE	4,25	4,49	5,27	5,59	5,87	6,94	6,93	7,16	7,32
p.p'-DDT	5,02	5,25	6,43	5,47	5,98	6,25	7,22	7,52	8,24
ENDRIN	1,16	2,49	2,55	2,08	2,41	2,89	7,37	7,60	7,32
o.p'-DDE	3,12	3,14	3,17	4,69	5,35	5,52	3,56	4,21	4,23
o.p'-DDT	3,18	2,05	3,21	5,05	5,12	5,76	3,12	4,82	5,12

Continuación...

ANEXO VI

Concentración total por año de los POCs medidos en agua y concentración promedio de cada POCs en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$), del río Tucutunemo, colectados en abril y octubre: años 2013 al 2016.
Fuente: elaboración propia.

POCs Años	ALDRIN	DIELDRIN	p.p'- DDD	p.p'- DDE	p.p'- DDT	ENDRIN	o.p'- DDE	o.p'- DDT	Total año
2013	0,0099	0,0025	0,0033	0,0047	0,0069	0,0029	0,0055	0,0072	0,0429
2014	0,0128	0,0026	0,0090	0,0096	0,0086	0,0148	0,0099	0,0185	0,0858
2015	0,0204	0,0169	0,0018	0,0107	0,0098	0,0031	0,0118	0,0053	0,0798
2016	0,0031	0,0032	0,0019	0,0048	0,0054	0,0021	0,0034	0,0029	0,0268
Promedio	0,012	0,006	0,004	0,007	0,008	0,006	0,008	0,008	

Concentración total por año de los POCs medidos en sedimentos ($\mu\text{g Kg}^{-1}$) y concentración promedio de cada POC, del río Tucutunemo, colectados en abril y octubre: años 2013 al 2016.
Fuente: elaboración propia.

POCs Años	ALDRIN	DIELDRIN	p.p'- DDD	p.p'- DDE	p.p'- DDT	ENDRIN	o.p'- DDE	o.p'- DDT	Total año
2013	3,0972	1,2989	0,5889	2,1767	1,9028	1,4289	1,5922	1,2406	13,3261
2014	3,9411	3,0594	1,0161	1,0161	2,2578	1,9917	1,6683	1,7028	17,5711
2015	4,5183	4,1683	0,7261	3,8850	3,7283	4,5483	2,6194	3,2917	27,4856
2016	4,3856	2,1856	0,4333	2,4889	3,0500	1,4789	1,9189	1,1056	17,0467
Promedio	3,986	2,678	0,691	2,702	2,654	2,362	1,950	1,835	

ANEXO VII
ARTÍCULO DE REVISTA N° 1
TYCA

Publicado	Número	Sección
2018-12-11  Tecnología y Ciencias del Agua	Vol. 9 Núm. 5 (2018): septiembre-octubre	Artículos Art 0595NS TyCA
DOI: https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-05-06 http://revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/view/1978		

Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela - Characterization of organochlorated pesticides in water and sediments, Tucutunemo River, Venezuela

Cárdenas I., Samuel¹; Guevara P., Edilberto²; Márquez R., Adriana³ y Rey L. Demetrio⁴

¹Universidad de Carabobo; Investigador del CIHAM-UC.

sfcardenas@uc.edu.ve +58 426 5330541

²Universidad de Carabobo, investigador del CIHAM-UC.

eguevara@uc.edu.ve +51 94 8657852

³Universidad de Carabobo, Coordinadora del CIHAM-UC

ammarquez@uc.edu.ve +58 4144 165856

⁴Universidad de Carabobo, Instituto de Matemática y Cómputo Aplicado, IMYCA-UC

drey@uc.edu.ve +58 412 8801403

Resumen.

Esta investigación se propone caracterizar Plaguicidas Organoclorados (POCs) y parámetros fisicoquímicos en agua y sedimentos del río Tucutunemo; información que servirá para desarrollar posteriormente un modelo de transporte de contaminantes. Un total de 36 muestras simples de agua y sedimentos, se colectaron y analizaron cada seis meses en tres estaciones de muestreo en 2015. La cuenca del río Tucutunemo tiene una superficie de 116.67 km², de las cuales 13.75 km² son suelos agrícolas cultivados. La caracterización de los POC ha sido realizada mediante análisis químico, utilizando un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones; calibrado con 14 POC de los cuales se detectaron ocho de ellos, como son: Aldrín, Dieldrín, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, Endrín, o,p'-DDE y o,p'-DDT. En agua, las concentraciones de POC totales han variado desde 0,073 hasta 0,098 µg L⁻¹, por debajo de la regulación de la República Bolivariana de Venezuela que propone 200 µg L⁻¹. El promedio de las concentraciones de POC más altas detectadas en agua, fueron: Aldrín, 0,021 µg L⁻¹; Dieldrín, 0,022 µg L⁻¹; y p,p'-DDT, 0,011 µg L⁻¹, rango de valores que exceptuando el p,p'-DDT, son más bajos que los propuestos por EPA de 1,300, 0,730 y 0,001 µg L⁻¹, para Aldrín, Dieldrín y DDT, respectivamente. En los

sedimentos, las concentraciones totales variaron desde 13,340 hasta 45,910 $\mu\text{g kg}^{-1}$, observándose las concentraciones promedio más altas, en Aldrín, 4,508 $\mu\text{g kg}^{-1}$ y Dieldrín, 4,169 $\mu\text{g kg}^{-1}$. En sedimentos, el análisis de varianza detectó diferencias significativas ($p < 0.05$) para algunas medias de POC.

Palabras clave: Plaguicidas organoclorados, agua, sedimentos, río Tucutunemo, Aragua, Venezuela.

Abstract

This research aims to characterize Organochlorine Pesticides (POC) and physicochemical parameters in water and sediments of the Tucutunemo River, information that will later be used to develop a contaminant transport model. A total of 36 simple water and sediment samples were collected and analyzed every six months at three sampling stations in 2015. The watershed of the Tucutunemo River covers, an area of 116.67 km^2 , of which 13.75 km^2 are cultivated agricultural soils. The characterization of the POCs was performed by chemical analysis, using a gas chromatograph with electron capture detector; Calibrated with 14 POCs of which eight were detected, such as: Aldrin, Dieldrin, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, Endrin, op'-DDE and o,p'-DDT. In water, total POC concentrations ranged from 0.073 to 0.098 $\mu\text{g L}^{-1}$, below the regulation of Bolivarian Republic of Venezuela decree 883 which proposes 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. The mean of the highest POC concentrations detected in water were: Aldrin, 0.021 $\mu\text{g L}^{-1}$; Dieldrin, 0.022 $\mu\text{g L}^{-1}$ And p,p'-DDT, 0.011 $\mu\text{g L}^{-1}$ range of values that are higher than those proposed by EPA of 1.300, 0.730 and 0.001 $\mu\text{g kg}^{-1}$, for Aldrin, Dieldrin and DDTs. In the sediments, total concentrations ranged from 13.340 to 45.910 $\mu\text{g kg}^{-1}$, with higher average POC concentrations, such as Aldrin, 4.508 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and Dieldrin, 4.169 $\mu\text{g kg}^{-1}$. In sediments, analysis of variance detected significant differences ($p < 0.05$) for some means of POC.

Keywords: Organochlorinated pesticides, water, sediments, Tucutunemo River, Venezuela

Introducción

A escala mundial, el tema de los plaguicidas es de preocupación para los investigadores y los organismos reguladores de la contaminación de los cuerpos de agua por sus efectos nocivos a las personas, los animales y los organismos bentónicos. Se estima que casi dos terceras partes del agua utilizada por el hombre se destinan a la agricultura en tanto que la necesidad de agua dulce para sostener la vida terrestre es cada vez más sentida. Sin embargo, el uso de los plaguicidas se ha incrementado considerablemente a lo largo de los últimos 35 años, alcanzando tasas de crecimiento del 4 al 5.4 por ciento en algunas regiones (FAO, 2002).

El Programa de las Naciones Unidas para el Ambiente (PNUMA, 2012) declara que el agua es fundamental para todos los ecosistemas, tanto acuáticos como terrestres, por lo que está sujeto a altos niveles de competencia entre los usuarios. La actividad agrícola como mayor consumidor de plaguicidas y agua dulce es la principal causa de la degradación de los recursos hídricos. En los países de bajos ingresos los Plaguicidas Organoclorados (POC) plantean riesgos para la salud a través de múltiples exposiciones en un período de tiempo relativamente corto; riesgos que a menudo son elevados por el uso excesivo, el mal uso y la falta de control regulatorio. Estos plaguicidas, no se disipan fácilmente y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo. De manera que la evaluación del 72 % de los ríos extensos y el 56 % de la superficie de los lagos, acusan los efectos contaminantes de la agricultura, (FAO, 1997; Del Puerto, Suarez & Palacio, 2014; FAO, 2015).

Actualmente se encuentran POC persistentes y bioacumulativos en suelos agrícolas como: DDT, Toxafeno, Aldrín y Dieldrin, prohibidos en muchos países según el convenio de Estocolmo. Por ejemplo los resultados anuales sobre la tendencia de la contaminación en Europa, América y Asia informan que los residuos de plaguicidas aún persisten en los sedimentos costeros que se originaron en cuencas fluviales, debido a la erosión del suelo, la escorrentía superficial y las descargas de los ríos que transportan cantidades significativas de POC en el medio ambiente. (Carvalho, 2006; 2017).

A modo de ilustración se comenta el caso de la empresa química, Montrose Chemical Corporation de California, que operó durante 35 años y produjo aproximadamente 800.000 toneladas de DDT. Esta empresa constituía una fuente puntual de la contaminación que se extendía en un radio de 2 km con efectos aún más distantes como es la afectación de los sedimentos oceánicos en los suelos de la plataforma Palos Verde, (EPA, 2003; 2009).

Los POC, son hidrocarburos clorados que están básicamente formados por esqueletos de carbono e hidrogeno a los que se unen átomos de cloro, que fueron ampliamente utilizados desde 1940 hasta 1970 en la agricultura y el control de los insectos, (Stoker & Seager, 1981; EPA, 2009). Al mismo tiempo, la lluvia y el agua de riego proveniente de los pozos, producen la erosión hídrica que arrastra la capa superficial de los suelos cultivados hasta el río Tucutunemo en donde se colectaron las muestras y se detectaron un variado grupo de contaminantes

entre los que se destacan los siguientes POC: Aldrín, Dieldrín, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, Endrín, o,p'-DDE y o,p'-DDT. Los compuestos como el DDT, una vez presentes en el cauce del río pueden incorporarse a la biota, el agua, los sedimentos y causar los problemas de salud a los operadores de los equipos agrícolas y sus familias, (FAO, 2002; Astiz, 2012).

Por otra parte, los POC presentan tendencia de transporte y dispersión transfronteriza; en este sentido el escenario de contaminación, identifica una fuente puntual instantánea con un flujo tipo pistón que dispersa el contaminante en otras latitudes por el agua, sedimentos y aire; luego continúa para ser detectado en una amplia gama de medios ambientales. Por ejemplo, las deficiencias de los programas de control y vigilancia de la contaminación del agua transfronteriza de la cuenca del río Danubio están relacionados con la falta de directrices aceptadas sobre la calidad del agua y las diferencias en los métodos de muestreo y de interpretación de datos analíticos en los países ribereños. En forma análoga, el río Tucutunemo se origina en el estado Aragua y fluye luego hacia el estado Guárico, impactando la calidad de las aguas del embalse Camatagua. Este tipo de contaminación, puntual o difusa representa una amenaza para la salud de humanos y el medio ambiente global (Literathy, 1997; Kuranchie-Mensah H, Manukure A, Naa-Dedei L, Blankson-Arthur S, Osei A, and Fosu P, 2012; Del Puerto et al, 2014; Guevara, 2016)

En Venezuela, los POC comenzaron a utilizarse con frecuencia en la década de los años 40; por ejemplo el DDT se introdujo por primera vez en 1945 para el control de la malaria y la fiebre amarilla y posteriormente a partir de 1960 se aplicaron con fines agrícolas bajo el impulso de la Reforma Agraria. Además se informa que entre 1975 y 2003 se importaron en el país alrededor de 8 600 toneladas de POC, identificados como: DDT, Aldrín, Hexaclorobenceno, Clordano, Toxafeno, Heptacloro, Dieldrín y Endrín, (Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, 2006; Isea G, Huerta L & Rodríguez I., 2009).

La cuenca del río Tucutunemo está ubicada en el estado Aragua, en un sector agrícola de importancia estratégica por ser el primer productor de semilla certificada de maíz y sorgo durante más de 20 años, (Pérez & Nieves, 2004; Pineda C, Machado D, Casanova E, Viloria J, 2006). Después de la firma del Convenio de Estocolmo y la ratificación del mismo en el año 2005, según la Gaceta Oficial 38 098, la agricultura en Venezuela y en la cuenca del río Tucutunemo fue modificada por la prohibición del uso de POC como: Aldrín, Dieldrin, Endrín, Clordano, DDT, Heptacordo, Mirex y Toxafeno, los Bifenilos Policlorados (PCB), dioxinas y furanos. (Gil, 2006). Las aguas del río Tucutunemo no reciben tratamiento de potabilización en su recorrido; aunque estas son captadas y tratadas para atender las necesidades de los poblados rivereños y Caracas, (HIDROVEN, 2012; 2013).

Como una referencia a esta investigación, se incluye los resultados de POC en agua y sedimentos obtenidos por Romero (2002), en la cuenca del Lago de Valencia del estado Carabobo de concentraciones de metabolitos de DDT, Lindano, Heptacloro y su epóxido los que variaron en agua desde 0,015 hasta 0,060 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en sedimentos desde 2,50 hasta 8,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para las campañas de muestreo de Julio y Noviembre de 2001, respectivamente.

Dentro de este contexto es necesario considerar el Informe de las Naciones Unidas que pronostica alcanzar un suministro suficiente de agua de buena calidad para el año 2025, como un beneficio para toda la población del planeta (PNUMA, 1977). Ahora bien, para contribuir con este pronóstico y preservar las funciones hidrológicas, biológicas y químicas de los ecosistemas de manera que la actividad humana se ajuste a los límites de la capacidad de la naturaleza, el presente estudio, justamente está dirigido a caracterizar los plaguicidas organoclorados y parámetros fisicoquímicos en el agua y los sedimentos del río Tucutunemo. Los resultados de esta investigación, pueden suministrar información valiosa para los organismos reguladores de las empresas hidrológicas, así como para agricultores de la región, administradores de fincas, industria química, consultores e investigadores a escala global, que se interesan por la cuantificación y la dinámica de los POCs en los cuerpos de agua.

Materiales y Métodos

Área de estudio

El área de estudio es la cuenca del río Tucutunemo, ubicada en el municipio Zamora, al NE de la población de Villa de Cura en el estado Aragua de la región central de Venezuela. Las coordenadas proyectadas obtenidas con un sistema GPS (Global Positioning System) son: norte 1 110 000 - 1 123 000 y este 666 000 – 685 000.

La investigación se realizó en el río Tucutunemo, (Figura 1); donde se ubican las estaciones o puntos de muestreo, identificadas por sus coordenadas UTM y altitud, de la siguiente manera: Estación 1 (E1): N 1 115 667 – E 676 612, altitud 593 msnm; Estación 2 (E2): N 1 114 377 – E 672 058, altitud 565 msnm y Estación 3 (E3): N 1 112 747 – E 668 331, altitud 534 msnm, situadas en las localidades: El Espinal, El Cortijo y La Lagunita,

respectivamente; siendo puntos estratégicos de la cuenca, donde hay actividad agrícola y el río Tucutunemo conduce agua regularmente en el año. El río Tucutunemo se muestra en el fondo de la cuenca, el cual fluye desde la estación 1 hasta la estación 3, con un caudal promedio en la Estación 3 de $0.076 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. En estas estaciones se colectaron las muestras de agua y sedimentos para medir POC y parámetros fisicoquímicos, en los meses de abril y octubre de 2015. Se observa que la cuenca posee una elevación que varía desde 1.690 hasta 590 msnm.

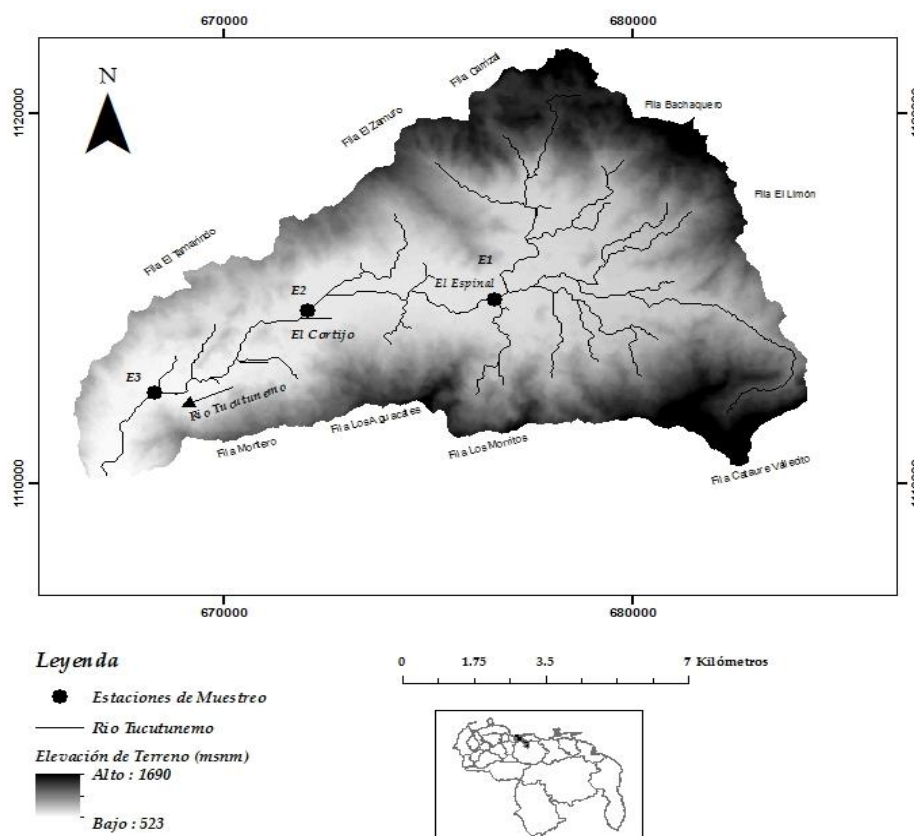


Figura 1. Estaciones de muestreo en el río Tucutunemo, municipio Zamora, estado Aragua, Venezuela.

El modelo de elevación digital ASTER GDEM (Advance Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer Global Digital Elevation Model) es un producto de METI y NASA, descargados desde el portal de imágenes de satélite, Earth Explorer en el sitio web: <https://earthexplorer.usgs.gov/>.

En la Figura 2 se muestra las características geomorfológicas que influyen en el transporte de los POC como son: pendiente de terreno de la cuenca del río Tucutunemo, perfil longitudinal de elevaciones del terreno en el eje del río y perfil de pendientes (%) del cauce con indicación de las estaciones de medición de los POC. Las estadísticas zonales extraídas mediante el programa ArcGIS V.10 de las clases de pendientes observadas (%), son asociadas al área de cobertura, como sigue: 0 y 12%: 35 km^2 (31%); 13 y 27%: 29 km^2 (25%); 28 y 41%: 30 km^2 (26%); 42 y 61%: 16 km^2 (14%); 62 y 240%: 4 km^2 (4%).

Los perfiles de elevación y pendiente del cauce del río se presentan con las estaciones de medición de POC; que se encuentran ubicadas desde la desembocadura hacia las cabeceras en forma aproximada: E3: 1.000 m, 3%; E2: 5.000 m, 6% y E1: 10.000 m, 8%. En general, el perfil de pendientes muestra que al menos, 15 km de longitud a lo largo del río desde la desembocadura hacia la cabecera de la cuenca, revelan que la pendiente del cauce del río varía entre 0 y 8%; la cual es considerada como suave, según Guevara y Cartaya, (2004).

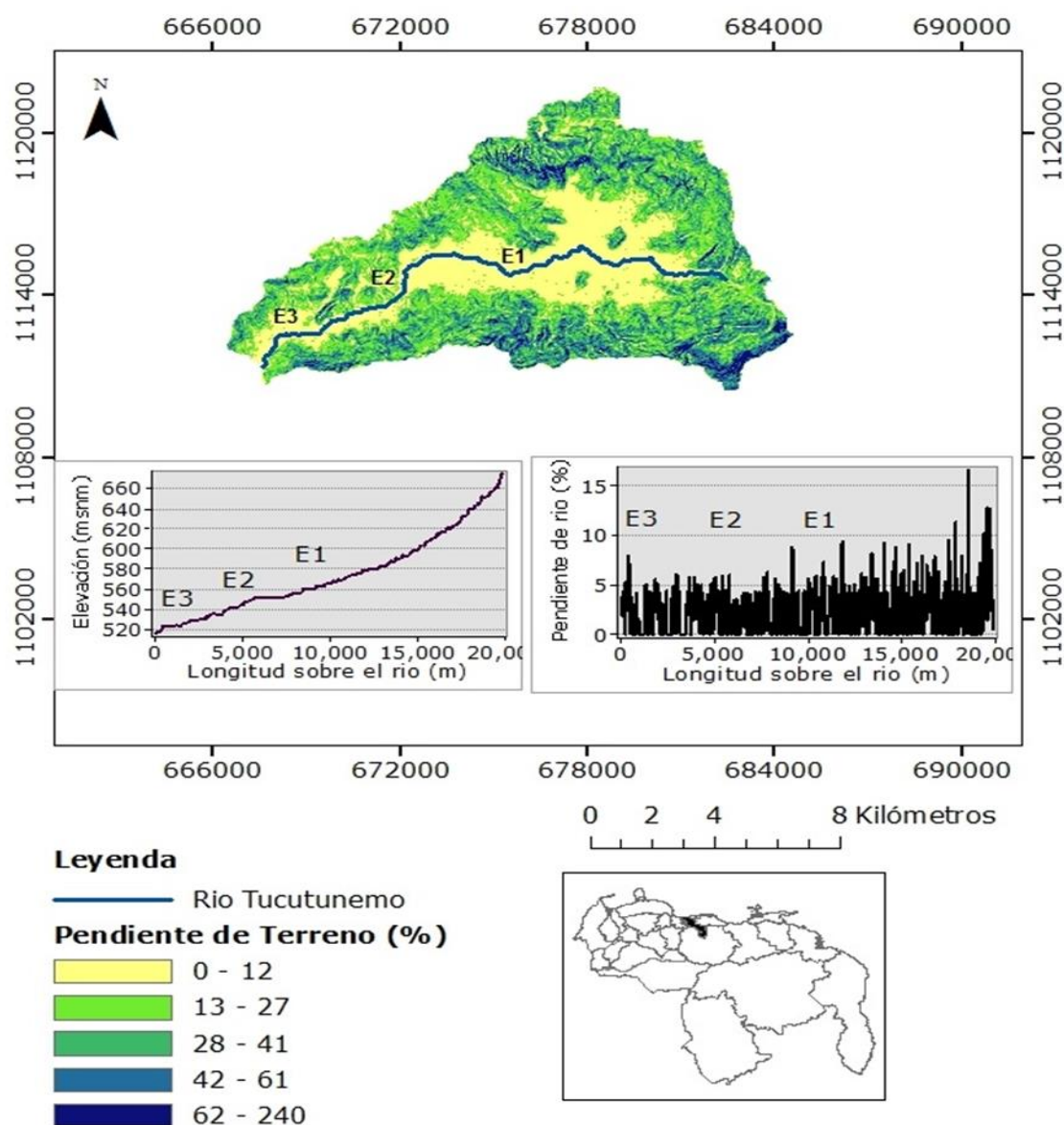


Figura 2. Pendiente de terreno de la cuenca del río Tucutunemo incluyendo perfil longitudinal de elevaciones del terreno (msnm) en el eje del río y perfil de pendientes (%) del cauce con indicación de las estaciones de medición de POCs.

Para obtener una visión panorámica de la actividad agrícola de la cuenca del río Tucutunemo, en la Figura 3 se incluye un mapa de uso y cobertura de la tierra obtenida mediante la aplicación de un método de clasificación supervisada sobre una imagen del satélite Landsat 8, del 30 de abril de 2015, cedida por el U.S. Geological Survey.

Los usos y coberturas terrestres extraídas mediante ArcGIS V. 10 indican la siguiente distribución en términos de área: 1) Suelos cultivados: 8,87 km² (7,6 %); 2) Vegetación perenne: 26,67 km² (31,09 %); 3) Suelos agrícolas en preparación: 4,23 km² (4,93 %); 4) Urbano: 2,77 km² (3,23 %) y 5) Laderas deforestadas: 58,73 km² (68,52%).

Imagen obtenida del satélite Landsat 8, cedida por el U.S. Geological Survey. De acuerdo con esta información, se considera que los suelos cultivados y los suelos agrícolas en preparación, pueden integrarse en una sola unidad cartográfica, identificada como “Suelos agrícolas”, con una superficie de 13,75 km², equivalente a 11,79 % de la superficie total, estima en 116,67 km².

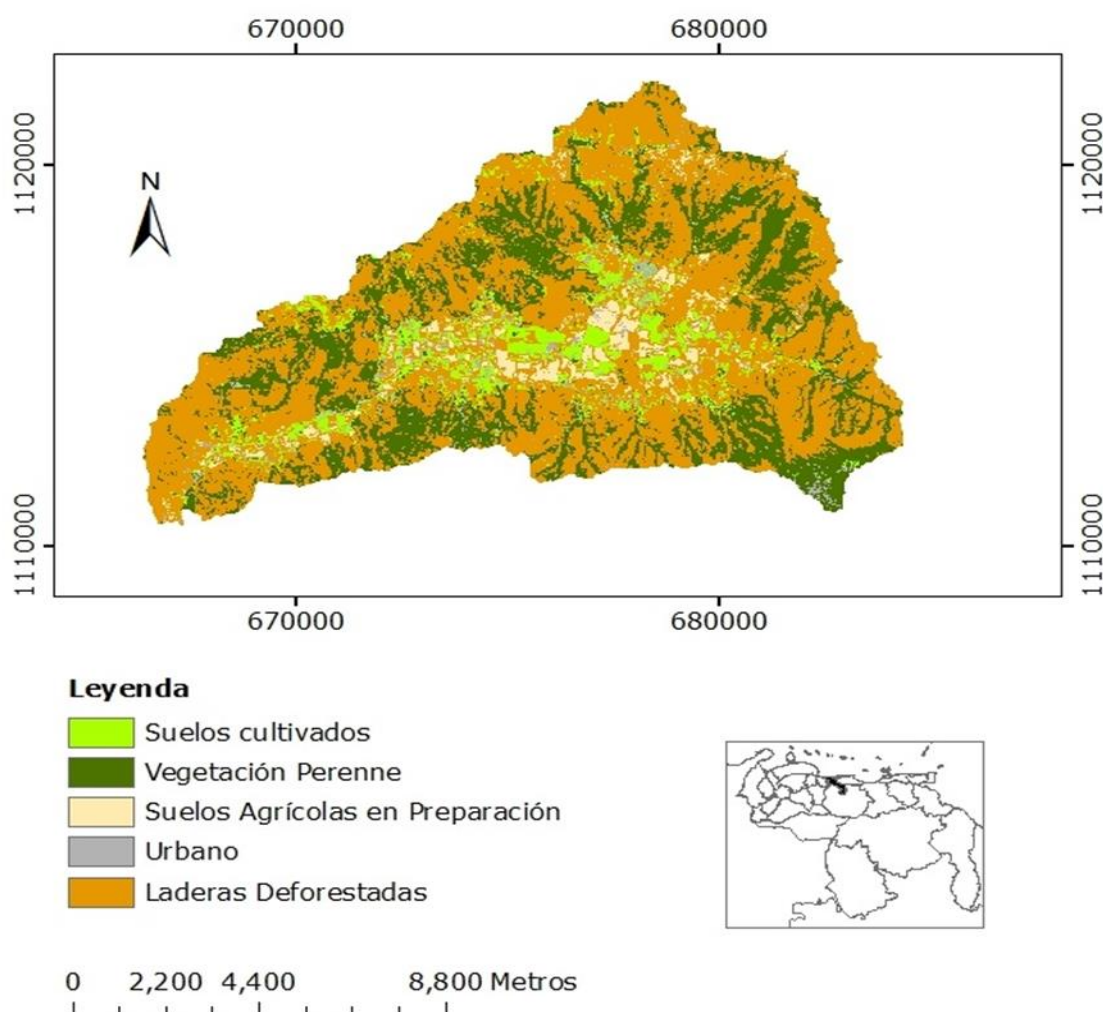


Figura 3. Mapa de uso y cobertura de la tierra en la cuenca del río Tucutunemo, municipio Zamora, estado Aragua, Venezuela.

Según la información climatológica disponible, la zona de estudio registra una precipitación media anual de 890,2 mm, que se distribuye en dos períodos bien marcados, uno “lluvioso” que incluye los meses desde mayo hasta octubre y otro “seco”, desde noviembre hasta abril, inclusive. Presenta un clima cálido, con temperaturas que varían entre los 20° y 35° C, según la intensidad de los vientos y la presencia de nubosidad, (Olivar B, Mijail U, Pedrique L & Rossmar D, 2006).

Muestreo para la determinación de POC en agua y sedimentos.

Para la toma de las muestras de agua se utilizaron frascos de vidrio ámbar, de un litro de capacidad, con tapas plásticas, previamente lavados y esterilizados, facilitados por el laboratorio de Calidad Ambiental del Ministerio del Poder Popular para el Ecosocialismo Hábitat y Vivienda, en Maracay, estado Aragua. Las muestras se colectaron en el río Tucutunemo, cada seis meses, en dos épocas: la seca y la lluviosa a partir del 15 de abril y 15 de octubre de 2015 respectivamente. Para conocer la variabilidad de los POC presentes en las muestras, éstas se repitieron cada tres días, de manera que en cada época se recogieron 9 muestras simples de agua, esto es, 3 muestras por estación con 3 repeticiones en cada una de ellas. Las muestras de agua se obtuvieron manualmente en el centro

de la sección transversal del río, a la mitad de la profundidad del cauce. En total, tanto en la época seca como en la lluviosa se colectaron 18 muestras de agua a las que se determinó la concentración de POC expresadas en $\mu\text{g L}^{-1}$. El límite de detección instrumental para los plaguicidas en agua, fue de $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$.

Las muestras de sedimentos se colectaron igual que las de agua, en los meses de abril y octubre, en un total de 18 muestras simples, que se tomaron en cada estación, en ambas márgenes del cauce, con una espátula, como una delgada lámina superficial, con un peso aproximado de 500 g y colocadas en bolsas plásticas limpias de 2 kg de capacidad, identificadas como sigue: Río Tucutunemo, SEDIMENTOS: E1, M1, 15-04-2015.

Para la determinación y cuantificación de analitos se utilizó un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica, marca SHIMADZU, modelo GC-14B, N° de catálogo 122-1332 y película THK 2673335. Las condiciones para el análisis de cada muestra, fueron las siguientes: Temperatura del detector: 320°C ; Temperatura del inyector: 280°C y Temperatura de la columna: 230°C , según criterios; del Training Manual N° 430/1-74-012, (EPA, 1974); Manual para la determinación de Residuos para Plaguicidas Organoclorados en agua, (COVENIN, 1987) y del Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 2002).

La calibración del cromatógrafo, se hizo con un kit de 14 POC que en el pasado se utilizaron en las parcelas de cultivo de la cuenca del río Tucutunemo, los cuales son: Aldrín, Lindano, α -BHC, β -BHC, p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Heptacloro epóxido, o.p'-DDD, o.p'-DDE y o.p'-DDT. De este grupo, se seleccionaron ocho POC que estuvieron presentes regularmente en las determinaciones con concentraciones detectables que permiten el análisis estadístico. Estos POC fueron: Aldrín, Dieldrín, p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, Endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT. El límite de detección de los POC en sedimentos, fue de $0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Determinación de parámetros fisicoquímicos en aguas del río Tucutunemo

Se determinaron parámetros fisicoquímicos en cada Estación, en los periodos secos y lluviosos del año 2015, usando métodos estándares internacionales. Los elementos que se midieron y que están relacionados con los POC estudiados son: a) caudal, b) pH, c) Conductividad eléctrica y d) sólidos totales, disueltos y suspendidos en las aguas del río Tucutunemo.

Análisis estadístico

El análisis estadístico incluye: los rangos compilados a partir de valores mínimos y máximos para los niveles detectados de cada POC, la media y la desviación típica de las muestras en cada estación. En los casos cuando no hay variabilidad en las determinaciones de POC de las muestras se asume que el rango y la desviación típica es "0"; sin embargo en estos casos, el rango mostrado en las tablas, identifica el mismo valor, como mínimo y máximo detectado en esa estación. Se aplicó el análisis de varianza a los datos que revelan variabilidad para determinar diferencias significativas de las medias de POC, medidas en cada estación de muestreo. Todas las pruebas son estadísticamente significativas para $p < 0,05$.

Resultados y discusión

Parámetros fisicoquímicos

La Tabla 1 presenta los resultados de los parámetros fisicoquímicos que están relacionados con los POC en agua del río Tucutunemo. Como una muestra, los sólidos totales (ST), se incrementaron desde la estación 1 hasta la estación 3, como sigue: en el periodo seco, desde 278 hasta 483 mg L^{-1} ; en el periodo lluvioso, desde 435 hasta 470 mg L^{-1} .

Los sólidos suspendidos totales (SST), variaron en la época seca, desde 44, hasta 93 mg L^{-1} y en la época lluviosa, desde 81 hasta 91 mg L^{-1} . La carga másica (CM) de sólidos totales generados en el proceso agrícola en la cuenca del río Tucutunemo, corresponde a $4.101,41 \text{ kg día}^{-1}$, que equivale a valores de masa de $1.497.013,92 \text{ kg año}^{-1}$.

Tabla 1. Parámetros físico químicos medidos desde la estación 1 hasta la estación 3 y desde el periodo seco hasta el periodo lluvioso en el río Tucutunemo, año 2015.

Parámetros	Periodo Seco: Abril 2015			Periodo Lluvioso: Octubre 2015		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3
Caudal ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	0,028	0,047	0,051	0,044	0,062	0,101
Nº Reynolds (> 4000)	3 088 000 000	4 011 860 317	6 568 800 000	3 867 530 159	5 789 815 873	7 859 830 688
pH	7,03	7,05	7,15	7,1	7,05	7,06
Conductividad Eléctrica, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	467	730	783	705	699	708
Sólidos Totales, ST (mg L^{-1})	278	454	483	435	459	470
Sólidos Suspendidos Totales, SST (mg L^{-1})	44	89	93	82	91	81
Sólidos Disueltos Totales, SDT (mg L^{-1})	234	365	390	353	368	389
CM Solidos Totales (kg dia^{-1})	672.538	1 843.603	2 128.291	1 653.696	2 458.771	4 101.408
CM Solidos suspendidos (kg dia^{-1})	106.445	361.411	409.795	311.731	487.469	706.838
CM Solidos Disueltos (kg dia^{-1})	566.093	1 482.192	1 718.496	1 341.965	1 971.302	3 394.570

C. M. Carga másica

Distribución de los POC totales en agua y sedimentos.

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos para los POC totales en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en el río Tucutunemo, en el periodo seco y lluvioso del año 2015. En el eje de las abscisas se presenta la codificación según la Estación seguida del mes de muestreo; como ejemplo la secuencia: E1_04, E2_04 y E3_04 corresponde a la Estación 1 (E1), la Estación 2 (E2) y la Estación 3 (E3) en el mes de abril (04) o periodo seco, respectivamente. En el eje de las ordenadas se presentan los residuos de POC totales.

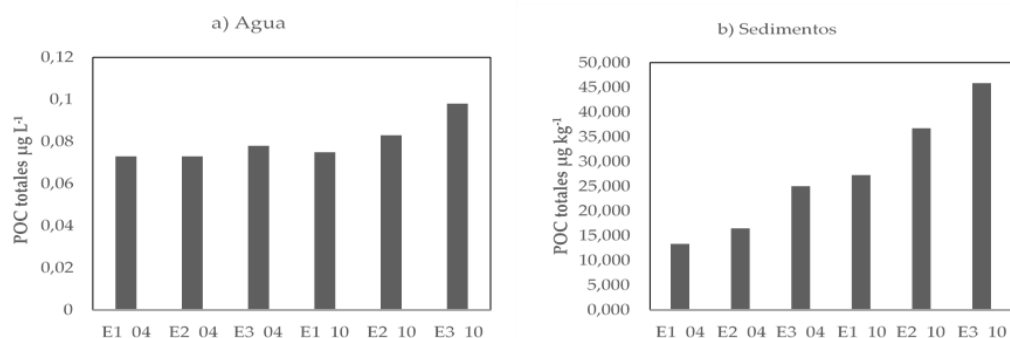


Figura 4. Concentraciones de POC totales: a) medidos en agua ($\mu\text{g l}^{-1}$) y b) en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en tres estaciones del río Tucutunemo, correspondientes al año 2015, municipio Zamora, estado Aragua, Venezuela.

En general se observa que los POC totales medidos en agua en el río Tucutunemo muestran una tendencia de acumulación desde la estación 1 hasta la 3 y desde el periodo seco hasta el lluvioso (Figura 3a). En este caso, los POC medidos en agua, durante el periodo seco varían como sigue: desde 0,073 hasta 0,078 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en el periodo lluvioso desde 0,075 hasta 0,098 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esta variación representa un incremento de 6,85 % de POC total en el periodo seco y de 30,67 % en el periodo lluvioso. Aunque es evidente el incremento de los POC totales en agua, tanto en el periodo seco como en el lluvioso; sin embargo, en ambos periodos los POC totales en

agua fueron inferiores a $200 \mu\text{g L}^{-1}$, que es el límite de detección máximo establecido en el decreto 883 de la República Bolivariana de Venezuela (1995), por lo cual, las aguas del río Tucutunemo se clasifican como aguas del sub-tipo 2A, es decir, aguas aptas para el riego de vegetales destinados al consumo humano.

Sin embargo, los resultados de POC totales encontrados en las aguas del río Tucutunemo serían alarmantes si se evaluaran con los criterios de calidad del agua dulce de la Agencia de Protección del Ambiente (EPA, según sus siglas en Inglés) para el DDT y sus metabolitos, que establece $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ como límite crítico para un promedio de 24 horas, (EPA, 2016).

Simultáneamente, los POC totales en sedimentos (peso seco) mostrados en la Figura 3b variaron desde la Estación 1 hasta la Estación 3 dentro del periodo seco y del lluvioso, como sigue: en el primero: desde 13,340 hasta $25,063 \mu\text{g kg}^{-1}$; y en el segundo: desde 27,323 hasta $45,910 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Comparando las concentraciones de POC totales en sedimentos del río Tucutunemo, con las registradas en el embalse de Guanting en Beijing, en donde se analizaron un total de 21 POC, se observa que el rango de concentraciones variaron, desde 5,250 hasta $33,400 \mu\text{g kg}^{-1}$, (Xue, Zhang & Xu. 2006). Estas concentraciones son menores que las encontradas en el periodo lluvioso del río Tucutunemo en donde los aportes de POC registrados en los sedimentos, responden al lavado del suelo agrícola por efecto de las lluvias o por el agua de riego proveniente de los pozos.

La notable diferencia de los resultados de los residuos de POC en agua con respecto a los registrados en sedimentos se debe a que estos compuestos son hidrofóbicos con mucha afinidad por las diminutas partículas de los sedimentos (Elder & Weber, 1980; Guevara, 2016). Además, el incremento de los residuos de POC totales en sedimentos en la época seca posiblemente se debe al menor caudal del río que permite mayor sedimentación de las micropartículas de suelo y la sorción de los plaguicidas en ellas.

POCs individuales en agua

En las Figuras 5 y 6 se presentan los resultados individuales de los POCs en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) del río Tucutunemo, utilizando la misma codificación aplicada en la Figura 4. Cada componente, de cada gráfico de las Figuras 5 y 6, muestra una caja, cuyos extremos representan el recorrido intercuartílico dentro del cual se visualiza la variabilidad de los datos, la asimetría, el promedio aritmético signo (+) y la mediana o línea divisoria dentro de la caja; ambos como medidas de tendencia central. En las Figuras 5a y 6a se muestran los resultados para el Aldrín en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En el agua, se observa una ligera concentración más alta del Aldrín en la época seca que en la lluviosa; variando entre $0,004$ y $0,053 \mu\text{g L}^{-1}$ y desde $0,010$ hasta $0,029 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. En las Figuras 5a y 6a, los diagramas de cajas se traslapan; indicando que no existen diferencias significativas en las concentraciones del Aldrín encontradas en el río y sedimentos entre estaciones de medición y entre periodos climáticos del año 2015. Al comparar los valores del Aldrín en las aguas del río Tucutunemo con los encontrados para el Aldrín en el río Densu de la República de Ghana, cuyo rango de variación se reporta entre $0,010$ y $0,020 \mu\text{g L}^{-1}$, (Kuranchie-Mensah *et al*, 2012), se encuentra que la concentración de Aldrín en aguas del río Tucutunemo son más altas que las del río Densu.

También, Astiz (2012) reporta concentraciones de Aldrín en aguas del río Cataniapo de Venezuela en el rango desde $0,019$ hasta $0,072 \mu\text{g L}^{-1}$; más altas que en el río Tucutunemo. Aunque el Aldrín está prohibido en Venezuela, sin embargo debido a la escasez de plaguicidas alternativos, algunos agricultores de la cuenca del río Tucutunemo, aun lo usan bajo su responsabilidad en sus faenas agrícolas. Por lo tanto se expone que en Venezuela, está prohibido el uso de POC: no se venden ni comercializan. En los sedimentos, se observa que el intervalo varía entre $0,23$ y $8,22 \mu\text{g kg}^{-1}$. La variabilidad dentro de los muestreos es mayor en la época seca comparada con la lluviosa. Se observa una tendencia a la estabilidad de las concentraciones del Aldrín en los sedimentos con un ligero incremento hacia la estación E3. El área de cultivo se encuentra adyacente al río Tucutunemo como se muestra en las Figuras 2 y 3. Esto permite inferir que el Aldrín está siendo aplicado a los suelos agrícolas; así como transportado mediante escorrentía y erosión hídrica hacia el río Tucutunemo en forma permanente.

El origen del Aldrín en el agua del río se basa en la interacción del medio suelo-agua. El Aldrín aplicado al suelo agrícola puede ser sometido a procesos químicos y bioquímicos: retardo y biodegradación, respectivamente.

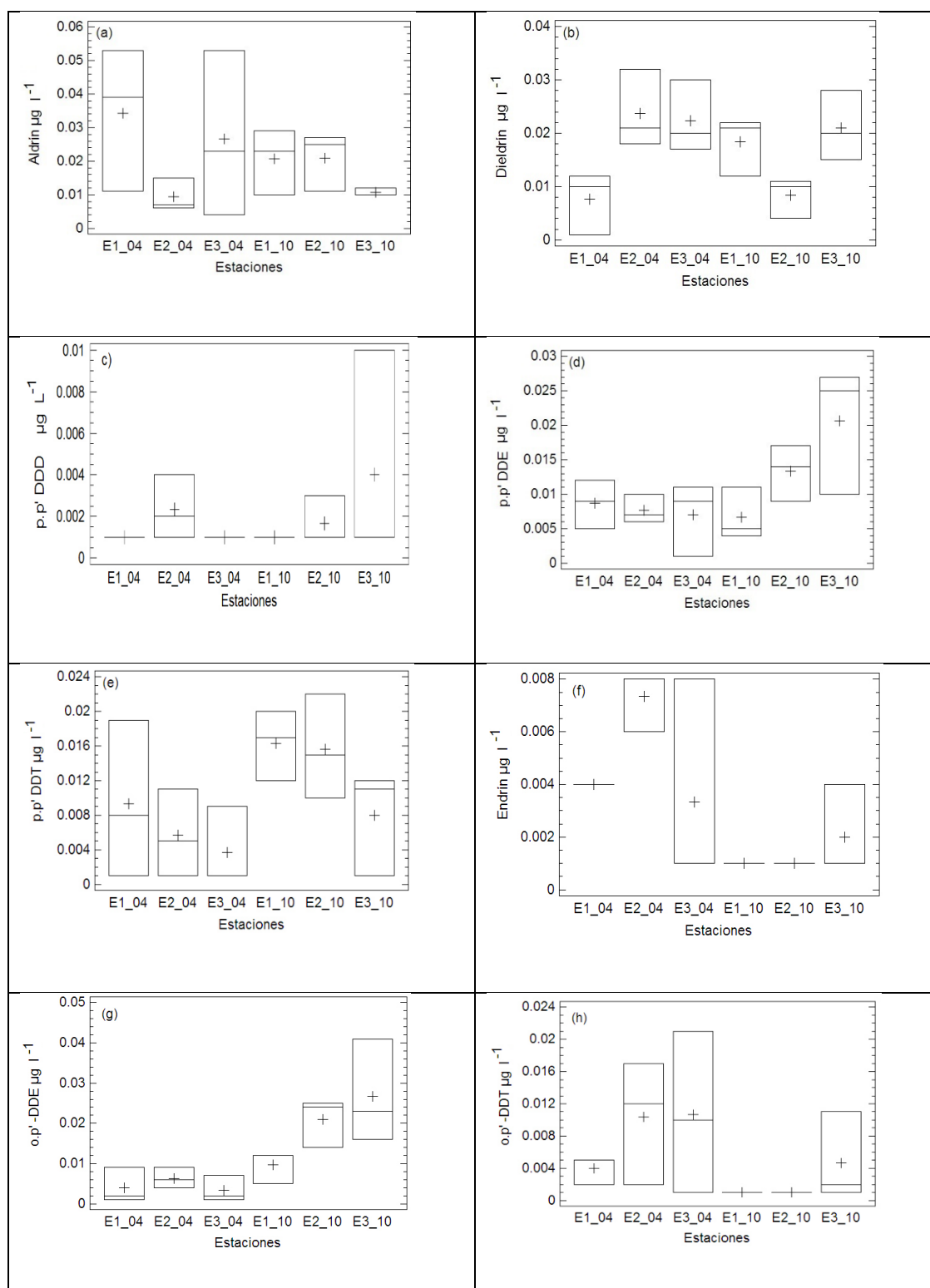


Figura 5. Concentraciones de POC ($\mu\text{g L}^{-1}$), en muestras de agua en el río Tucutunemo durante el año 2015: a) Aldrin; b) Dieldrin; c) p,p'-DDD; d) p,p'-DDE; e) p,p'-DDT; f) Endrin; g) o,p'-DDE y h) o,p'-DDT.

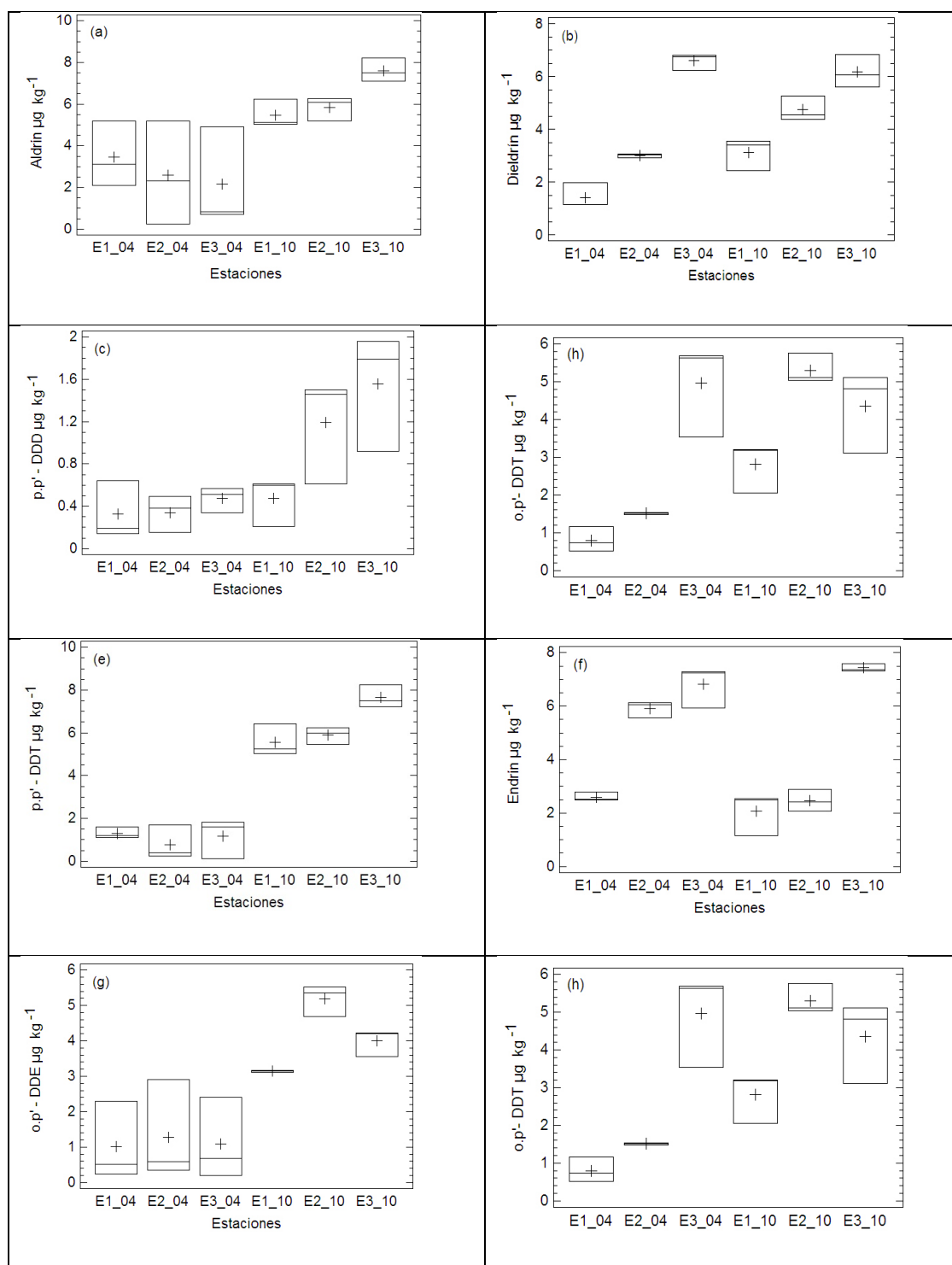


Figura 6. Concentraciones de POC en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), en el río Tucutunemo durante el año 2015: a) Aldrín; b) Dieldrín; c) p,p'-DDD; d) p,p'-DDE; e) p,p'-DDT; f) Endrín; g) o,p'-DDE y h) o,p'-DDT.

En el caso de la biodegradación, una vez que el Aldrín ha sido desorbido del suelo agrícola hacia la masa-solución y se encuentra en una fase acuosa se incrementa su bioaccesibilidad pudiendo ocurrir una transformación

bioquímica efectuada por los microorganismos presentes en el suelo agrícola desde Aldrín a Dieldrín; según la cual la enzima oxigenasa influye en el metabolismo catalizando la inserción de un átomo de oxígeno presente entre átomos de carbono doblemente unidos formando un arreglo triangular, conocido como epóxido (Vogel T, Criddle S, and McCarty P. 1987; Guevara, 2016). Esta biodegradación podría dar lugar a un proceso de atenuación del Aldrín en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo; sólo en el escenario de que haya cesado la aplicación de este POC; lo que es poco probable.

En las Figura 5b y 6b se presentan los resultados para el Dieldrín en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En el agua, en la Figura 5b se observa que la mayoría de los diagramas de caja se traslapan; lo que representa estabilidad en la ocurrencia de las concentraciones de Dieldrín; siendo ligeramente más bajas en las estaciones de medición E1 y E2 ubicadas aguas arriba del río con respecto a E3 ubicada en la zona más plana de la cuenca a aproximadamente 1000 m desde la desembocadura sobre el eje del río Tucutunemo; donde las pendientes varían entre 0 y 3% (Figuras 1 y 2).

La tendencia es hacia el incremento de la concentración del Dieldrín dentro de cada período climático seco o lluvioso; variando desde 0.004 hasta 0.053 $\mu\text{g L}^{-1}$, similar a como se ha encontrado para el Aldrín (Figura 5a); dada la rapidez de recuperación de las concentraciones de Dieldrín en el agua entre períodos consecutivos climáticos en el año 2015; éste es un índice de que los agricultores estén efectuando una aplicación directa al suelo agrícola de este POC permanente. Con respecto a los sedimentos, en la Figura 6b se presentan los resultados del Dieldrín en sedimentos; donde se observa que la concentración se incrementa desde 1,13 hasta 6,82 $\mu\text{g kg}^{-1}$ en forma recurrente dentro de los periodos seco y lluvioso desde la estación de medición E1_10 hasta E3_10; lo que implica que el Dieldrín no está siendo eliminado en la fuente puntual ubicada en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. Como una referencia, el Dieldrín ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,01 y 0,03 mg kg^{-1} en el Municipio Pueblo Llano, según Uzcategui J, Araujo Y, y Mendoza L. (2011). El origen del Dieldrín puede ser de dos fuentes: un producto creado sintéticamente como plaguicida comercial o un “producto hija” generado a consecuencia de la biodegradación del Aldrín como se mencionó antes; en ambos casos su presencia en suelo agrícola es debido a propósitos de control de plagas en cultivos con posible aplicación en tiempos pasados y actuales en el asentamiento agrícola de la cuenca del río Tucutunemo (Guevara, 2016).

En la Figura 5c y 6c se presentan los resultados del p.p'-DDD encontrado en las aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 5c se muestran los diagramas de cajas variando en órdenes de magnitud entre 0,001 y 0,010 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDD encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos. Se observa una ligera tendencia a incrementar la concentración en la estación E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3% ocurriendo procesos de difusión molecular y sorción sobre las partículas sólidas del suelo del cauce del río Tucutunemo (Figura 2). Con respecto a los sedimentos, en la Figura 6c se presenta la concentración del POC p.p'-DDD en sedimentos; variando en órdenes de magnitudes entre 0,14 y 1,96 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Los diagramas de caja muestran que la mayoría se traslapan; lo que representa estabilidad en la ocurrencia de las concentraciones de p.p'-DDD en los sedimentos; siendo ligeramente más bajas en las estaciones de medición E1 y E2 ubicadas aguas arriba del río con respecto a E3; la cual se localiza en la zona más plana de la cuenca a aproximadamente 1.000 m desde la desembocadura sobre el eje del río Tucutunemo; donde las pendientes varían entre 0 y 3% (Figuras 1 y 2); lo que implica que el p.p'-DDD está siendo aplicado en forma permanente en la fuente puntual ubicada en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo.

Como una referencia, el p.p'-DDD ha sido encontrado en los suelos agrícolas del Municipio Pueblo Llano, en concentraciones que varían entre 0,04 y 0,83 mg kg^{-1} , (Uzcategui *et al*, 2011). El p.p'-DDD es un plaguicida y también una forma degradada del p.p'-DDT, (ATSDR, 2002; Álvarez & Guevara, 2003). El compuesto p.p'-DDD puede ser originado por una transformación bioquímica efectuada por los microorganismos anaerobios presentes en el suelo agrícola a partir del p.p'-DDT; cuyo proceso está constituido por una dehalogenación reductiva del tipo hidrogenólisis, conocida también como hidrodehalogenación. Este mecanismo involucra el reemplazo de un átomo del halógeno Cl por un átomo de hidrógeno (ATSDR, 2002; Universidad de Biocatálisis de Minesota, 2003; Guevara, 2016).

En las Figuras 5d y 6d se presentan los resultados del p.p'-DDE encontrado en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 5d se muestra que el p.p'-DDE varía en órdenes de magnitud entre 0,001 y 0,010 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en

las concentraciones del p.p'-DDE en el agua del río Tucutunemo encontrada entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. Así mismo, se observa una ligera tendencia a incrementar la concentración en la estación E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3% ocurriendo procesos de difusión molecular y sorción sobre las partículas sólidas del suelo del cauce del río Tucutunemo (Figura 2). En sedimentos, en la Figura 6d se muestran los resultados del p.p'-DDE; variando entre 1,9 y 6,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$. La mayoría de los diagramas de cajas se traslapan; lo que representa una concentración del p.p'-DDE en sedimentos que tiende a ser estable en época seca; mientras que en época lluviosa, la tendencia de la concentración es ascendente desde E1 hasta E3; lo que implica que el p.p'-DDT está siendo aplicado en forma permanente en la fuente puntual ubicada en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. Como una referencia reciente, el p.p'-DDE ha sido encontrado en los suelos agrícolas del Municipio Pueblo Llano; variando las concentraciones entre 0,01 y 0,56 mg kg^{-1} . (Uzcátegui *et al*, 2011). El p.p'-DDE es un “producto hija” del p.p'-DDT por una transformación bioquímica; donde un átomo de hidrogeno vecinal y un halógeno son removidos como iones con la formación concurrente de una doble unión, bajo un proceso denominado deshidrohalogenación. Esta reacción también puede ocurrir espontáneamente en el agua sin necesidad de la catálisis biológica (ATSDR, 2002; Guevara, 2016).

En forma particular, el p.p'-DDD en la Figura 6c y el p.p'-DDE en la Figura 6d, presentan patrones similares en relación a la concentración mediana del POC, con valores que se incrementan desde la categoría E1_04 hasta la categoría E3_10. Por otra parte, se observa que la asimetría expresada como la desviación entre dos estadísticos observables en los diagramas de cajas que miden la tendencia central de los datos como son el promedio aritmético y la mediana; siendo esta última el valor con una probabilidad de ocurrencia del 50% en la serie de datos, son diferentes. En este sentido se puede observar en los diagramas de caja que, si el promedio aritmético coincide con la mediana no hay sesgo. Si el promedio aritmético (+) se encuentra por encima de la mediana entonces existe asimetría positiva; o si el promedio aritmético (+) se encuentra por debajo de la mediana entonces existe asimetría negativa. En la Figura 6c, el sesgo de los valores de p.p'-DDD es positivo y en algunos casos no se encuentra sesgo; mientras que en las categorías del p.p'-DDE (Figura 6d), la asimetría es variable es decir, a veces positiva y en otras, negativas. Sin embargo, a pesar de haber un sesgo del promedio aritmético con respecto a la mediana, éste no es estadísticamente significativo; lo que conduce a afirmar que los datos se ajustan a una función de distribución normal. Este último constituye un supuesto para realizar análisis de varianzas entre los promedios aritméticos obtenidos de los muestreos de los POC entre estaciones de medición en los períodos seco y lluvioso del año 2015. Este lineamiento se extiende al resto de los análisis de los diagramas de caja de los POC involucrados en el estudio.

En las Figuras 5e y 6e se presentan los resultados del p.p'-DDT encontrados en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 5e se muestra que el p.p'-DDT varía en órdenes de magnitud entre 0,001 y 0,020 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDT en las aguas del río Tucutunemo encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. La Figura 6e muestra los resultados del p.p'-DDT en sedimentos variando entre 0,1 y 8,24 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del p.p'-DDT en aguas del río Tucutunemo, encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. Así mismo, se observa una ligera tendencia a incrementar la concentración de POC en sedimentos en la estación E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3% ocurriendo procesos de difusión molecular y sorción sobre las partículas sólidas del suelo del cauce del río Tucutunemo (Figura 2); lo que implica que el p.p'-DDT está siendo aplicado, en forma permanente en fuentes puntual ubicadas en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. Como una referencia reciente, el p.p'-DDT ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,04 y 0,99 mg kg^{-1} en el Municipio Pueblo Llano, según Uzcátegui *et al*, (2011). El origen del p.p'-DDT en el agua del río se basa en la interacción del medio suelo-agua. El p.p'-DDT aplicado al suelo agrícola puede ser sometido a dos procesos: retardo y biodegradación. En el caso de la biodegradación, una vez que el p.p'-DDT ha sido desorbido del suelo agrícola hacia la masa-solución y se encuentre en una fase acuosa se incrementa su bioaccesibilidad pudiendo ocurrir una transformación bioquímica efectuada por los microorganismos presentes en el suelo agrícola desde p.p'-DDT a sus “productos hija” como son p.p'-DDD y p.p'-DDE descritos antes; los cuales exhiben uniformidad y estacionalidad; biodegradados por hidrodehalogenación y por deshidrohalogenación, respectivamente. Esta biodegradación podría dar lugar a un proceso de atenuación del p.p'-DDT en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo; sólo en el escenario de que haya cesado la aplicación de este POC; lo que es poco probable.

En la Figura 5f y 6f se presentan los resultados del Endrín encontrado en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En agua, en la Figura 5f se observa que el Endrín varía entre 0,001 y 0,008 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los diagramas de cajas se traslapan por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones del Endrín en las aguas del río Tucutunemo encontradas entre estaciones de muestreo y entre períodos climáticos consecutivos. En la Figura 6f se muestran los resultados del Endrín en sedimentos, donde se observa que la concentración se incrementa desde 1,16 hasta 7,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ en forma recurrente dentro de los periodos seco y lluvioso desde la estación de medición aguas arriba E1_10 hasta E3_10 ubicada cerca de la desembocadura de la cuenca; lo que implica que el Endrín está siendo aplicado en forma permanente como fuente puntual en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. Como una referencia reciente, el Endrín ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,01 y 0,04 mg kg^{-1} en el Municipio Pueblo Llano, según Uzcátegui *et al*, (2011). El origen del Endrín en el agua del río se basa en la interacción del medio suelo-agua. El Endrín puede degradarse cuando se expone a altas temperaturas o a la luz, formando principalmente cetona y aldehído de Endrín y tiene baja solubilidad en agua. (ATSDR, 1996).

En las Figuras 5g y 6g se presentan los resultados del o.p'-DDE en aguas y sedimentos. En aguas, en la Figura 5g se muestra que el o.p'-DDE ha sido encontrado en el agua del río Tucutunemo en órdenes de magnitud que varían entre 0,001 y 0,041 $\mu\text{g L}^{-1}$. En sedimentos, en la Figura 6g se presentan los resultados del plaguicida o.p'-DDE en forma de cajas; observándose que la concentración se incrementa desde 0,2 hasta 5,52 $\mu\text{g kg}^{-1}$. La concentración del o.p'-DDE en sedimentos registra valores estables y bajos en el periodo seco, desde la categoría E1_04 hasta E3_04, comparado con el lluvioso. En el período lluvioso, se observa incremento de la concentración desde la categoría E1_10 hasta la E3_10. La mayoría de los diagramas de caja se traslapan; mostrando que las concentraciones de o.p'-DDE tienden a ser estables a lo largo del río en la estación seca y en la estación lluviosa; tendiendo a ocurrir un ligero incremento en E3 debido a estar ubicada en las zonas más planas del río; donde la pendiente varía entre 0 y 3% (Figura 2); lo que implica que el o.p'-DDE está siendo aplicado en forma permanente en la actualidad en el asentamiento agrícola de la cuenca del río Tucutunemo. El o.p'-DDE es una forma degradada del p.p'-DDT, (ATSDR, 2002; Álvarez & Guevara, 2003). Como una referencia reciente, el p.p'-DDT ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,04 y 0,99 mg kg^{-1} en el Municipio Pueblo Llano, según Uzcátegui *et al*, (2011). El o.p'-DDE es un "producto hija" del p.p'-DDT por una transformación bioquímica; donde un átomo de hidrogeno vecinal y un halógeno son removidos como iones con la formación concurrente de una doble unión, bajo un proceso denominado deshidrohalogenación. Esta reacción también puede ocurrir espontáneamente en el agua sin necesidad de la catálisis biológica (ATSDR, 2002; Guevara, 2016).

Las Figuras 5h y 6h se presentan los resultados del o.p'-DDT encontrado en aguas y sedimentos del río Tucutunemo. En la Figura 5h se observa que o.p'-DDT en aguas varía entre 0,001 y 0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$. En la Figura 6h se muestran los resultados de o.p'-DDT en sedimentos; donde se observa que la concentración se incrementa en forma recurrente desde 0,51 hasta 5,76 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dentro de cada periodo seco y lluvioso, desde la categoría E1_04 hasta E3_04; así como E1_10 hasta E3_10, respectivamente; lo que implica que o.p'-DDT no se está degradando con el tiempo en el río Tucutunemo. Como una referencia reciente, el o.p'-DDT ha sido encontrado en los suelos agrícolas variando entre 0,04 y 0,99 mg kg^{-1} en el Municipio Pueblo Llano, Estado Mérida, Venezuela según Uzcátegui *et al*, (2011). El DDT de calidad técnica es un mezcla de tres formas de DDT: p.p'-DDT (85%), o.p'-DDT (15%) y cantidades mínimas de o.p'-DDT, (ATSDR, 2002; Álvarez & Guevara, 2003). El o.p'-DDT aplicado al suelo agrícola puede ser sometido a dos procesos: retardo y biodegradación. En el caso del retardo, el o.p'-DDT se retiene en el suelo agrícola superficial por un mecanismo de inmovilización conocido como sorción lo que retarda su transporte hacia el río Tucutunemo. El enantiómero (-) en comparación con el enantiómero (+) de o.p'-DDT presenta una ligera mayor sorción sobre las superficies de suelo, según Ali *et al*, (2018). En cuanto al transporte de los POC; inicialmente puede ocurrir retardo, según el cual los POC se retienen en el suelo agrícola superficial por un mecanismo de inmovilización conocido como sorción; mediante el cual las moléculas orgánicas se adhieren a la materia húmica natural del suelo; lo que retarda su transporte hacia el río Tucutunemo. La afinidad del POC al solvente y al sorbente es un fenómeno molecular en función de una gran variedad de mecanismos químicos, físicos y electrostáticos como fuerzas de enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y atracción coulombiana, respectivamente. El POC inmovilizado por este proceso no es transformado.

El transporte de la fracción soluble del POC en agua se explica cómo sigue; en el escenario en que el POC aún esté siendo aplicado en los suelos agrícolas en la actualidad, esta acción podría implicar que la cantidad de éste sorbida, se eleve sobre el sorbente; lo que esté conduciendo a reversibilidad retornando al estado soluble por

disolución o desorción de pequeñas fracciones ocasionada por la escorrentía generada por la lluvia o el riego conduciendo su transporte como fracción soluble en agua hasta el río Tucutunemo. El transporte del POC en los sedimentos se explica debido al impacto de la gota de lluvia por precipitación natural o artificial basada en el riego; la cual ocasiona desprendimiento de las partículas del suelo agrícola; fenómeno conocido como erosión hídrica; el cual se combina con la escorrentía efectuando el transporte de los sedimentos sorbentes del POC hasta el río Tucutunemo. Una vez en el río, la naturaleza de transporte del POC como fracción soluble o sorbido en sedimentos se puede dar por procesos del tipo: advectivo, difusión molecular, difusión turbulenta y del ciclo hidrológico como lluvia-escorrentía (Guevara, 2016).

En general, en cuanto a la caracterización de los POC en aguas y sedimentos del río Tucutunemo se ha encontrado una fuerte tendencia a que no existan diferencias estadísticamente significativas de las concentraciones de la totalidad de POC involucrados en este estudio debido a que los diagramas de cajas; la cual ha sido la herramienta usada para representar los valores observados durante los muestreos en las estaciones de medición E1, E2 y E3 entre los períodos seco y lluvioso del año 2015; muestran solapamiento con una ligera tendencia a evidenciar incrementos de las concentraciones de los POC en aguas y sedimentos hacia la estación de medición E3. Esta estación está ubicada a 1.000 m de distancia en el eje del río desde la desembocadura y constituye la zona más plana de la cuenca del río Tucutunemo; donde las pendientes del cauce varían entre 0 y 3%; influenciando la ocurrencia de un transporte de POC predominantemente por difusión molecular. Esta tendencia conduce a establecer que la naturaleza del flujo de los POC y sus formas degradadas está caracterizada por tres condiciones: 1) flujo uniforme a lo largo del río ($dC/dx=0$), 2) flujo incompresible a lo largo del río Tucutunemo ($dC/dx \neq 0$) y flujo estacionario ($dC/dt=0$). En el flujo uniforme, las propiedades del fluido permanecen constantes en todo el campo de flujo. En el flujo incompresible, la densidad de cada partícula del fluido permanece relativamente constante conforme se desplaza a través de todo el campo de flujo. En el flujo estacionario, las propiedades del fluido no dependen del tiempo. Estas tres características representadas por dos gradientes de concentración son un índice de que los POC primarios como: Aldrín, Dieldrín, p,p'-DDT y Endrín están siendo aplicados a los suelos agrícolas en forma permanente en el asentamiento de la cuenca del río Tucutunemo.

Así también existen cepas de microorganismos en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo que son capaces de degradar las formas primarias de los POC a los siguientes compuestos: Dieldrín, p,p'-DDD, p,p'-DDE y o,p'-DDE. A pesar de que la biodegradación esté ocurriendo en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo; la cual es una forma de eliminación por biotransformación de la estructura de los compuestos orgánicos representados por los POC, los contaminantes primarios no están siendo atenuados debido a que las tres características del flujo de los contaminantes observadas en una fuente indirecta como es el río Tucutunemo son un índice de uso permanente y actual en los suelos agrícolas de la cuenca del río Tucutunemo. En los suelos agrícolas se están dando procesos químicos y bioquímicos como retardo y biodegradación, en el primero: sorción/desorción, en el segundo, las principales estrategias que usan los microorganismos para alimentarse de los POC consisten en las siguientes rutas de transformación: transformaciones de oxidación como epoxidación, transformaciones de reducción como dehalogenación reductiva y transformaciones hidrolíticas como dehidrohalogenación. En los suelos agrícolas, el transporte de los POC se da por erosión hídrica y escorrentía. En el río, la naturaleza de transporte de los POC en aguas y sedimentos se puede dar por procesos del tipo: advectivo, difusión molecular, difusión turbulenta, y del ciclo hidrológico como lluvia-escorrentía (Guevara, 2016).

En los Tablas 2 y 3, se presentan los resultados de los niveles de POC en agua, medidos en el periodo seco y lluvioso, en tres estaciones del río Tucutunemo. El límite de detección instrumental para los plaguicidas en agua, fue de $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$. Para cada POC, en cada estación se presenta el rango, la media y la desviación típica de las mediciones observadas. Al final de cada POC se presentan los valores F y p para evaluar la significación estadística de las medias en cada estación a través de un análisis de varianza, valorado con un nivel de 95 % de confianza, (significativo para $p < 0,05$).

La Tabla 2 presenta el resumen del Análisis de Varianza para los residuos de POC en agua para el periodo seco expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$. Para probar la significación estadística de las medias de los POC el análisis de varianza mostró un valor p, mayor que 0.05 como en el caso de: Aldrín, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, Endrín, o,p'-DDE y o,p'-DDT; por lo que se verifica que no hay diferencias estadísticamente significativa entre las medias de estos POC, medidos en agua, en las estaciones de muestreo con un nivel de 95,0% de confianza; se exceptúa el Dieldrín con probabilidad de 0,048 ($p < 0.05$); que confirma diferencias estadísticamente significativa entre las medias del Dieldrín, en el periodo seco, medido en las tres estaciones con un nivel de 95,0% de confianza.

Tabla 2. Resumen del Análisis de Varianza para los resultados de residuos de POC en agua expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$, de tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo seco, abril de 2015.

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor F	Valor p
	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT		
Aldrín	0,011 – 0,053	0,034 $\pm$ 0,021	0,006 – 0,015	0,009 $\pm$ 0,005	0,004 – 0,053	0,027 $\pm$ 0,025	1,352	0,328
Dieldrín	0,001 – 0,012	0,008 $\pm$ 0,006	0,018 – 0,032	0,024 $\pm$ 0,007	0,017 – 0,030	0,022 $\pm$ 0,007	5,254	0,048
Endrín	0,004 – 0,004	0,004 $\pm$ 0,000	0,006 – 0,008	0,007 $\pm$ 0,001	0,001 – 0,008	0,003 $\pm$ 0,004	2,340	0,177
p.p'-DDD	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,004	0,002 $\pm$ 0,002	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	2,286	0,183
p.p'-DDE	0,005 – 0,012	0,009 $\pm$ 0,004	0,006 – 0,010	0,008 $\pm$ 0,002	0,001 – 0,011	0,007 $\pm$ 0,005	0,142	0,871
p.p'-DDT	0,001 – 0,019	0,009 $\pm$ 0,009	0,001 – 0,011	0,006 $\pm$ 0,005	0,001 – 0,009	0,004 $\pm$ 0,005	0,580	0,590
o.p'-DDE	0,001 – 0,009	0,004 $\pm$ 0,004	0,004 – 0,009	0,006 $\pm$ 0,003	0,001 – 0,007	0,003 $\pm$ 0,003	0,630	0,566
o.p'-DDT	0,002 – 0,005	0,004 $\pm$ 0,002	0,002 – 0,017	0,010 $\pm$ 0,008	0,001 – 0,021	0,011 $\pm$ 0,010	0,790	0,498

DT, Desviación Típica F, Prueba de significación. p, valor de probabilidad n = 9

En la Tabla 3, se presenta un resumen del análisis de varianza para probar la significación estadística de las medias de los POC en agua, en el periodo lluvioso. La tabla revela que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los POC en las estaciones de muestreo con nivel de 95 % de confianza ($p > 0.05$).

Tabla 3. Resumen del Análisis de Varianza para los resultados de residuos de POC en agua expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$, de tres estaciones del río Tucutunemo en el periodo lluvioso, octubre de 2015

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor F	Valor p
	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT		
Aldrín	0,010 – 0,029	0,021 $\pm$ 0,010	0,011 – 0,027	0,021 $\pm$ 0,009	0,010 – 0,012	0,011 $\pm$ 0,001	1,807	0,243
Dieldrín	0,012 – 0,022	0,018 $\pm$ 0,006	0,004 – 0,011	0,008 $\pm$ 0,004	0,015 – 0,028	0,021 $\pm$ 0,007	4,578	0,620
Endrín	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,004	0,002 $\pm$ 0,002	1,000	0,422
p.p'-DDD	0,001 – 0,001	0,002 $\pm$ 0,001	0,001 – 0,003	0,002 $\pm$ 0,001	0,001 – 0,010	0,004 $\pm$ 0,005	0,788	0,497
p.p'-DDE	0,004 – 0,011	0,007 $\pm$ 0,004	0,009 – 0,017	0,013 $\pm$ 0,004	0,010 – 0,027	0,021 $\pm$ 0,009	3,772	0,087
p.p'-DDT	0,012 – 0,020	0,016 $\pm$ 0,004	0,010 – 0,022	0,016 $\pm$ 0,006	0,001 – 0,012	0,008 $\pm$ 0,006	2,152	0,197
o.p'-DDE	0,005 – 0,012	0,010 $\pm$ 0,004	0,014 – 0,025	0,021 $\pm$ 0,006	0,016 – 0,041	0,027 $\pm$ 0,013	3,069	0,121
o.p'-DDT	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,001	0,001 $\pm$ 0,000	0,001 – 0,011	0,005 $\pm$ 0,006	1,331	0,333

Las Tablas 4 y 5 presenta un resumen del análisis de varianza obtenido para cada POC medido en sedimentos, expresado en $\mu\text{g kg}^{-1}$, en el periodo seco y lluvioso, en tres estaciones del río Tucutunemo. Se observa en la Tabla 4 que las mayores concentraciones de POC en sedimentos, en el periodo seco, corresponden a los plaguicidas: Aldrín, Dieldrín, p.p'-DDE y Endrín que registran los rangos más significativos; desde 2,100 hasta 5,200; desde 6,220 hasta 6,800; desde 1,000 hasta 3,700 y desde 5,940 hasta 7,290 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Estas concentraciones son aún mayores en el periodo lluvioso, para los mismos plaguicidas, cuyos rangos más significativos son como sigue: el Aldrín varía entre 7,110 y 8,220; Dieldrín, entre 5,610 y 6,820; p.p'-DDE entre 6,930 y 7,320; Endrín, entre 7,320 y 7,600 $\mu\text{g kg}^{-1}$, (Tabla 5). El grupo de POC antes identificados, representa el

62,29 % del total de POC detectado en sedimentos del río Tucutunemo. El análisis de varianza para evaluar la significación estadística de las medias de los POC en el periodo seco (Tabla 4), presenta probabilidades menores que 0,05, como en el caso del Dieldrín, Endrín y o.p'-DDT; por lo tanto se confirma que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de estos POC, en 3 estaciones con un nivel de confianza de 95,0%.

Tabla 4. Resumen del Análisis de Varianza para los resultados de residuos de POC en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), de tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo seco: abril de 2015.

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor F	Valor p
	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT		
Aldrín	2,100 – 5,200	3,407 $\pm$ 1,582	0,230 – 5,200	2,577 $\pm$ 2,497	0,710 – 4,900	2,150 $\pm$ 2,382	0,280	0,764
Dieldrín	1,130 – 1,960	1,407 $\pm$ 0,479	2,920 – 3,050	3,000 $\pm$ 0,068	6,220 – 6,800	6,587 $\pm$ 0,319	188,610	0,000
Endrín	2,490 – 2,780	2,593 $\pm$ 0,162	5,550 – 6,130	5,730 $\pm$ 0,633	5,940 – 7,290	6,827 $\pm$ 0,768	42,711	0,000
p.p'-DDD	0,140 – 0,640	0,323 $\pm$ 0,275	0,150 – 0,490	0,340 $\pm$ 0,173	0,340 – 0,570	0,473 $\pm$ 0,119	0,506	0,626
p.p'-DDE	1,000 – 3,700	2,433 $\pm$ 1,358	0,610 – 1,900	1,130 $\pm$ 0,680	0,520 – 2,700	1,807 $\pm$ 1,142	1,060	0,404
p.p'-DDT	1,100 – 1,600	1,300 $\pm$ 0,265	0,240 – 1,700	0,777 $\pm$ 0,803	0,100 – 1,800	1,167 $\pm$ 0,929	0,422	0,674
o.p'-DDE	0,240 – 2,300	1,017 $\pm$ 1,120	0,350 – 2,900	1,277 $\pm$ 1,411	0,200 – 2,400	1,093 $\pm$ 1,157	0,035	0,966
o.p'-DDT	0,510 – 1,160	0,800 $\pm$ 0,331	1,480 – 1,540	1,513 $\pm$ 0,031	3,540 – 5,700	4,960 $\pm$ 1,230	27,436	0,001

Tabla 5. Resumen del Análisis de Varianza para los resultados de residuos de POC en sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$), de tres estaciones del río Tucutunemo, en el periodo lluvioso: octubre de 2015

POC	Estación 1		Estación 2		Estación 3		Valor-F	Valor-p
	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT	Rango	Media $\pm$ DT		
Aldrín	5,020 – 6,250	5,463 $\pm$ 0,683	5,180 – 6,260	5,843 $\pm$ 0,581	7,110 – 8,220	7,610 $\pm$ 0,563	10,536	0,011
Dieldrín	2,420 – 3,550	3,127 $\pm$ 0,616	4,370 – 5,270	4,730 $\pm$ 0,476	5,610 – 6,820	6,163 $\pm$ 0,612	21,188	0,002
Endrín	1,160 – 2,550	2,067 $\pm$ 0,786	2,080 – 2,890	2,460 $\pm$ 0,407	7,320 – 7,600	7,430 $\pm$ 0,149	99,836	0,000
p.p'-DDD	0,210 – 0,610	0,473 $\pm$ 0,228	0,610 – 1,500	1,190 $\pm$ 0,503	0,920 – 1,960	1,557 $\pm$ 0,558	4,436	0,066
p.p'-DDE	4,250 – 5,270	4,670 $\pm$ 0,533	5,590 – 6,940	6,133 $\pm$ 0,712	6,930 – 7,320	7,137 $\pm$ 0,196	16,676	0,004
p.p'-DDT	5,020 – 6,430	5,567 $\pm$ 0,756	5,470 – 6,250	5,900 $\pm$ 0,396	7,220 – 8,240	7,660 $\pm$ 0,524	11,342	0,009
o.p'-DDE	3,120 – 3,170	3,143 $\pm$ 0,025	4,690 – 5,520	5,187 $\pm$ 0,438	3,560 – 4,230	4,000 $\pm$ 0,381	42,711	0,000
o.p'-DDT	2,050 – 3,210	2,813 $\pm$ 0,661	5,050 – 5,760	5,310 $\pm$ 0,391	3,120 – 5,120	4,353 $\pm$ 1,079	8,143	0,020

DT, Desviación Típica F, Prueba de significación. p, Valor de probabilidad n = 9

Comparando la concentración de POC totales de sedimentos en el río Tucutunemo que reporta variación en el intervalo desde 13,340 hasta 45,910 $\mu\text{g kg}^{-1}$ con las concentraciones de POC totales encontradas en los ríos Da-han y Erh-jen en Taiwán, cuyos rangos varían desde: 0,2 hasta 14,8 y desde 0,6 hasta 29,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$; se evidencia una mayor concentración de POC totales en el río Tucutunemo comparado con los ríos Da-han y Erh-jen en Taiwán. (Doong R, Sun Y, Liao P, Peng C, Wu S, 2002).

En el periodo lluvioso (Tabla 5), los resultados del análisis de varianza revelan que exceptuando el p.p'-DDD, todo el grupo de POC examinado, muestran diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los POC, ($p < 0,05$), medidos en 3 estaciones con un nivel de 95,0% de confianza. Este incremento de residuos de POC en sedimentos en la época lluviosa está relacionado con el incremento de la escorrentía hídrica y la afinidad de los POC por las partículas finas del suelo en donde los plaguicidas son transportados. (Elder & Weber, 1980).

Efectos de residuos de POC en aguas, peces y humanos

Según, Tanveer, Hashmi, and Menon. (2015) en un estudio de bioacumulación de POC en agua y sedimentos del río Mahi (India) señala que estos contaminantes tienen efecto sobre la biota y humanos los cuales consumen agua y pescados contaminados. Además, debido a la persistencia en el medio ambiente, los PCB y los agroquímicos como el DDT, Lindano y Clordano, podrían ser detectados por largos periodo de años (Jones, & Voogt, 1999). También llama la atención los resultados obtenidos por Zumbado, Álvarez, Luzardo, Serra y Domínguez, (2004), quienes confirman que los habitantes de las islas Canarias como los del resto del planeta, presentan algunos tipos de residuos de plaguicidas organoclorados derivados del DDT siendo el más frecuente el DDE. Por lo tanto, esta investigación y otros estudios sobre la detección de POC a escala regional o mundial, evidencian los efectos que causan las aguas contaminadas y sus resultados son importantes para el control del pronóstico presentado por PNUMA (1977), cuya meta es proveer agua de buena calidad, para el año 2025.

Comparacion de residuos de POC en agua con niveles de referencia intencionales

Desde la perspectiva mas general, la detección de POC en agua, aire y sedimentos es de interes por sus efectos en humanos, animales peces y otros organismos acuáticos. Algunos investigadores como: Zhang, Jun, Gang & Huasheng, (2004); Kuranchie-Mensah *et al* (2012); Yang, Shihua, Jiaquan, Chenxi & Xinli (2013), han publicado los resultados de sus investigaciones las que se han utilizado para hacer comparaciones con niveles de referencia en agua de organismos internacionales y nacionales como EPA, WHO, Australia, y Venezuela entre las mas importantes.

En la Tabla 6, se muestra un panorama general sobre niveles de POC detectados en algunos ríos y los valores de referencia de Instituciones reconocidas que han reportado límites críticos de los POC en agua de ríos, mares y uso en salud pública. En el caso del Aldrín, la concentración detectada en el agua del río Tucutunemo, ha sido mayor que la encontrada en los ríos Densu y Tonghui. Los otros POC, fueron menores que las registradas en estos mismos ríos. Las concentraciones de POC del río Tucutunemo fueron comparables con los valores de referencia de Venezuela, Ghana, China y Australia observándose que los POC detectados en las aguas del río Tucutunemo, son menores que los establecidos para agua dulce de países e Instituciones como la República Bolivariana de Venezuela, Australia, WHO y EPA, 1980, excepto para las concentraciones de DDTs en agua salada (EPA, 2009).

Tabla 6. Comparacion de niveles de POC en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) de varios rios del mundo y valores de referencia de la Republica Bolivariana de Venezuela Australia, valores de referencia; WHO, valores de referencia, entre otros

Plaguicidas organoclorados	Río Tucutunemo Media anual Venezuela 2015	Río Jinjiang DDTs China 2013	Río Densu, Sitio Weijs Media 2 estaciones Ghana, 2012	Río Tonghui Estacion 8 China, 2004	VR Venezuela (POC totales)	VR Australia Guia valores 2011	VR WHO (2011)	VR EPA, 1980 *EPA, 2009
Aldrín ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,021	-	0,013	0,011	200	0,3	0,03	1,3
Dieldrín ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,017	-	nd	nd			0,03	0,73
Endrín ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,003	-	0,015	nd		-	0,6	-
p.p'-DDE ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,011	0,004	0,015	0,016		9,0	*1.00	**0,01
p.p'-DDT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,011		0,019	0,020				

VR, valor de referencia
agua salada.

-, sin información

nd, no detectable

*VR Salud Publica **VR

Conclusiones

El estudio identificó y cuantificó, ocho POC detectados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, los cuales son: Aldrín, Dieldrín, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, Endrín, o,p'-DDE y o,p'-DDT. Las concentraciones de estos POC fueron variadas observándose niveles más altos en sedimentos. En el agua, los niveles de POC fueron bajos debido a su naturaleza hidrofóbica y al fenómeno de adsorción por retención de los POC en la superficie de las micropartículas de suelo o de moléculas orgánicas disueltas. Sin embargo, dado el régimen turbulento del río y la disminución de la pendiente del río en la estación 3, se estima que las partículas de sedimentos se depositan más lentamente en el lecho y márgenes del río. Los POC detectados en aguas y sedimentos pueden provenir de la actividad agrícola en la Cuenca del río Tucutunemo y afectan la calidad del agua para consumo humano, de animales, peces y organismos bentónicos en cuerpos de agua mayores. Fuera del medio local y regional, el transporte transfronterizo de los POC pone en riesgo el ambiente a escala global. En la caracterización de POC, el estudio ha considerado algunas variables fisicoquímicas como el caudal, pH, Conductividad eléctrica y los sólidos totales, suspendidos y disueltos.

Se recomienda a Institutos de Investigación, Universidades, Ministerio del Poder Popular para el Eco desarrollo Hábitat de Venezuela y a otros organismos a escala global como PNUMA, OMS, EPA, ATSDR, que identifiquen áreas críticas y monitorear sistemáticamente los ecosistemas sujetos a impactos ambientales severos por POC a fin de tomar medidas de saneamiento ambiental.

Agradecimientos

Se agradece al personal técnico del Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales de la Universidad de Carabobo (CIHAM-UC) y del Laboratorio de Calidad Ambiental del Ministerio del Poder Popular para el Eco-desarrollo, Hábitat y Vivienda del estado Aragua por la valiosa ayuda en la obtención de imágenes satelitales, procesamiento de muestras, análisis químico y determinación de residuos de POC.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- APHA-AWWA-WPCF. (1992). Métodos normalizados para el análisis de las aguas potables y residuales. Preparado y publicado conjuntamente por: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Ed. Díaz de Santos S.A., España.
- Astiz, Simon. (2012). Deterioro del recurso agua en el río, Cataniapo. Amazonas, Venezuela. Revista Tecnología y Ciencias del Agua, Vol III, Num 3. Julio Septiembre 2012. pp. 5-20 México.
- Australian Government (2011). National Water Quality Management Strategy. Australian drinkingwater guidelines Electronic document Australia
- COVENIN. (1987) Norma venezolana N° 2461-87 para Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación de Sólidos. 1era. Edición. Caracas.
- Doong R. A., Sun Y. C., Liao P. L., Peng C. K., Wu S.C., (2002). The distribution and fate of organochlorine pesticides in sediments from the selected rivers in Taiwan. Chemosphere 48, 237-246
- Elder G. & Weber K. (1980). Chlorinated phenols in sediments and suspended matter of the Weber estuary. Chemosphere 9. 111-118.
- EPA. (1974) Training Manual N° 430/1-74-012. [Procedure for the Evaluation of Environmental Monitoring Laboratories](#). USA
- EPA. (2003). Final Ecological Risk Assessment for the Palos Verdes shelf. Prepared by: CH2M HILL, Inc. USA.
- EPA. (2009). Estudio de Factibilidad, Región IX. Corporación química Montrose. Sitio superfondo. Unidad operable 5. Península Palos Verdes. California, USA.
- EPA. (2014). DDT Fate and Transport Study in the Lauritzen Channel. **Prepared by:** Sea Engineering, Inc. under contract to EPA Region 9, USA
- EPA. (2016). Ambient Water Quality Criteria for DDT. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division. Washington, D.C.
- FAO (1997) Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. Departamento de Desarrollo Sostenible Estudio FAO: Riego y Drenaje 55. Roma.
- FAO. (2002) Código Internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. Versión revisada. Roma
- Guevara Edilberto. (2016). Transporte y Transformación de Contaminantes en el Ambiente y Contaminación de las Aguas. Ministerio de Agricultura y Riego. Lima

- HIDROVEN (2013). La gestión del agua potable y el saneamiento en el Área Metropolitana de Caracas. ILDIS, Instituto latinoamericano de Estudios sociales. Caracas
- Jones, K. C., Voogt, P de. (1999). Persistent organic pollutant (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100, 209 – 221.
- Kuranchie-Mensah H., Manukure Atiemso S., Naa-Dedei L.M., Blankson-Arthur S., Osei Tutu A., and Fosu P. (2012). Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. *Chemosphere* 86 286-292.
- Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, (2006). Informe preliminar de inventario sobre contaminantes orgánicos persistentes. Convenio de Estocolmo Inventario de contaminantes orgánicos. Caracas.
- Olivar B.; Mijail U.; Pedrique L. & Rossmar D. (2006). Estudio hidrogeológico del valle del río Tucutunemo, Municipio Zamora, Estado Aragua. Trabajo especial de grado, UCV. Facultad de Ingeniería Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Caracas.
- Pineda Corina, Machado Diego, Casanova Eduardo y Vilorio Jesús. (2006). Evaluación Física de tierras de la Cuenca alta del río Guárico con fines de producción sustentable de agua. *Agronomía Tropical*. v.56 n.3. Maracay
- Pérez, G y Nieves, G. (2004). Propuesta de Plan de Ordenación del Territorio para la Cuenca del Río Tucutunemo (Sectores de Ancón-El Ocumo). Municipio Zamora del Estado Aragua. Trabajo Especial de Grado. Postgrado. Facultad de Agronomía. UCV. Maracay.
- PNUMA (1977). Informe de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Agua, Mar del Plata, 14 a 25 de marzo de 1977 (publicación de las Naciones Unidas, Mar de la Plata. Argentina
- PNUMA. (2012). Aguas saludables para el desarrollo sostenible. Estrategia operativa del PNUMA para el agua dulce. Nairobi
- República Bolivariana de Venezuela, (1995). Decreto 883. Normas para la clasificación y control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Caracas.
- Romero, Juan. (2002). Identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados en el Lago de Valencia. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo. Facultad de ciencias y Tecnología. Valencia
- Stocker, Stephen & Seager, Spencer. (1981). Química Ambiental: Contaminación del aire y del agua. Editorial Blume. Barcelona.
- Tanveer Alam; Hashmi S. y Menon, Shobhana. (2015). Bioaccumulation and Ecological risks of Organochlorine Pesticides in Water Sediments and Fish from Mahi River, Department of Forensic Science, Gujarat University. *Research Journal of Recent Sciences*. Vol. 4(IYSC-2015), 171-17
- WHO (World Health Organization) (2011). Guidelines for drinking-water quality. Chapter 8. Chemical aspects. Geneva
- Xue, Nandong; Zhang Daren; Xu Xiaoubai (2006). Organochlorinated pesticide multiresidues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir. *Water Research*. Volume 40, Issue 2. Pages 183-194
- Yang Dan; Shihua Qi; Jiaquan, Zhang; Chenxi Wu and Xinli Xing. (2013) Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 89 (2013) 59-65
- Zhou R., Zhu L., Yang K., Chen Y. (2006) Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Quiantang River, Est China. *J. Hazard. Mater. A* 137, 68-75.
- Zhang Zulin, Jun Huang, Gang Yu, Huasheng Hong. (2004). Occurrence of PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides in the Tounghui River of Beijing, China. *Elsevier* 130(2004) 240-261.
- Zumbado, M.G., Álvarez, E. E., Luzardo O. P., Serra, L. y Domínguez_Boada, L. (2004) Exposición inadvertida a plaguicidas organoclorados (DDT Y DDE) en la población de las Islas Canarias. *AEET. Ecosistemas* 13(3) 51-58

ANEXO VIII

ARTÍCULO DE REVISTA N° 2

REVISTA DE INGENIERIA-UC



CÁRDENAS ET AL. / REVISTA INGENIERÍA UC, VOL. 26, N° 1, ABRIL, 2019 72–95



MODELING OF THE MONTHLY DISTRIBUTION OF SOIL EROSION AND SEDIMENT YIELD IN THE TUCUTUNEMO BASIN, VENEZUELA

Samuel Cardenas¹, Adriana Márquez^{*2}, Edilberto Guevara³ y Demetrio Rey⁴

sfcardenas@uc.edu.ve, ammarquez@uc.edu.ve, eguevara@uc.edu.ve, drey@uc.edu.ve

[1] Center of Hydrological and Environment Research, University of Carabobo, Venezuela

[2] Center of Hydrological and Environment Research, University of Carabobo, Venezuela

[3] Center of Hydrological and Environment Research, University of Carabobo, Venezuela

[4] Institute of Mathematics and Compute Applied, University of Carabobo, Venezuela

*Corresponding author: ammarquez@uc.edu.ve, – phone: +58 4144061467. Address: Av. Julio Centeno, residential complex “El Tulipan”, Municipality of San Diego, Carabobo State, Venezuela

Abstract

This research deals with the modeling of the monthly distribution of soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo basin for the year 2015. The remote sensing technics on Landsat satellite images and ASTER global digital elevation model are adapted to use USLE and Langebein-Schumm models to estimate the erosion. The monthly precipitation is estimated using the statistical spatial prediction models based on the Ordinary Kriging using the records of 23 precipitation gauges. The J-Bessel model is the best adjustment to the precipitation of 30 minutes. It has been found that the soil erosion and yield sediment occur in the high and middle part of the basin. According the location, the precipitation of 30 minutes occurs in a magnitude from high moderately to high during the rainy season. The applied method contributes to detect the specific areas of sediment accumulation into the basin.

Keywords: soil erosion, sediment yield, modeling

Introduction

Until the end of the 1970s, the soil erosion and sediment yield models were used to estimate the lumped occurrence of these hydrological variables. Because of the development of the computer technology, the geographical information system (GIS) capabilities, and the availability of remote sensing products such as the satellite images and digital elevation models (DEM) to the present, the transition from the lumped models to the distributed models has been possible. The lumped models are characterized by two aspects: 1) they assume spatially homogeneous uniform hillslope, and 2) they are empirically based. Among these models have been found USLE (Wischmeier and Smith, 1978), RUSLE (Renard *et al.*, 1991) and EPIC (Williams, 1985). The distributed models of soil erosion and sediment yield can be classified according to the flow regimen: 1) steady-state and 2) dynamic state. In the first case, the distributed models of soil erosion and sediment yield have the following characteristics: 1) They are models that adequately represent deposition processes or sedimentation pathways, 2) they are process-based models y 3) they are characterized by the presence of a governing differential equation such as the kinematic wave model. Among these models have been found ANSWER (Beasley and Huggings, 1980), Water Erosion Prediction Project (WEPP) model (Flanagan *et al.*, 2001) and the European Soil Erosion Model (EUROSEM) (Morgan *et al.*, 1998). In the second case, the distributed models of soil erosion and sediment yield have the following characteristics: 1) They are models that adequately represent deposition processes or sedimentation pathways, 2) they are process-based models, 3) they are characterized by the presence of a governing differential equation such as the kinematic wave model and 4) They provide information on peak sediment discharge or the sediment load pattern within a storm.

The main model that represents this evolution is the dynamic version of the WEPP known as DWEPP (Bulygina *et al.*, 2006).

In recent years, the progress in the GIS tools and the products derived of remote sensing have given as a result the application of the USLE model in the steady-state by estimating the soil erosion from the models evolved from rainfall based erosion prediction, through Soil Conservation Service Curve-Number-based runoff estimations. These USLE applications to estimate the soil erosion precisely on the watershed and basin scale rather at a field scale have been implemented by Gelagay and Minale, 2016; Singh and Kumar, 2017. The DEM allows to use the terrain elevations to estimate the terrain slope with a spatial resolution that can be adjusted to the field practices, which influences on the topographical factor. The satellite images allow to apply classification techniques to estimate the land use and land cover (LULC) in the study area, which influences on the crop management factor (C), the conservation practice factor (P) and the curve number (CN). This study is carried out on the Tucutunemo river basin, the aims are: 1) to apply the empirical models to estimate the soil erosion and the sediment yield, such as USLE and Langbein-Schumm model, 2) to determine the areas associated to the source for soil particle detaching and sediment yield.

Study area

The study area is the Tucutunemo river basin located in the Aragua State at the central region of Venezuela (Figure 1). The basin area is limited by the following coordinates: 67°19'00"W, 67°29'00"W, 10°02'00"N, 10°08'30"N. The length of the main stream of the Tucutunemo River is of 27 km. The terrain slope varies as follows: 0-15% (41 km², 37%), 15-33% (38 km², 35%), 33-54% (25 km², 22%), 54->153% (7km², 6%). Most part of terrain slope can be classified as of mean to high varying in a range between 5 and 20% (Guevara and Cartaya, 2004). The total area of basin is 110 km².

Methods

1) Estimation of the soil erosion

The soil erosion is estimated using the Universal Soil Loss Equation (USLE) model developed by Wischmeier and Smith, (1978) following the process shown in the Figure 2. The equation estimates A (Equation 1), the average annual soil erosion per unit area (t/ha) from six independent factors: a) R is rainfall erosivity factor (MJ.mm/ ha.h); b) K is the soil erodibility factor (Mg.h/MJ.mm) c) LS is the topographical factor integrated by L, length factor and S, the slope steepness factor; d) C is the crop management factor and e) P is the conservation practice factor.

$$A = R.K.L.S.C.P \quad (1)$$

a) Rain fall erosivity factor (R): the R factor for n number of periods is calculated using total kinetic energy of a storm (E) for k number of such type of periods using the following equations:

$$E = \sum_{i=1}^k E_i \quad (2)$$

$$EI_{30} = E.I_{30} \quad (3)$$

$$R = \sum_{l=1}^n [\sum_{j=1}^m (EI_{30})_j] \quad (4)$$

Where, I_{30} is the highest rainfall intensity in any 30 min. duration (mm/h); EI_{30} is the rainfall erosivity index for storm j; m is the number of storms in n number of periods; R is rainfall erosivity factor (MJ.mm/ha.h) for n number of periods.

The kinetic energy for the rainfall periods having constant intensity is estimated using the Equation 5 (Wischmeier and Smith, 1978):

$$E_i = P_i(0.119 + 0.0873 \log_{10} I_i) \text{ for } I_i < 76 \text{ or} \quad (5a)$$

$$E_i = P_i(0.0.283) \text{ for } I_i > 76 \quad (5b)$$

Where, E_i is the kinetic energy (MJ/ha); P_i is the depth of rainfall (mm) and I_i is the intensity of rainfall (mm/h) for a rainfall periods having constant intensity.

The rainfall data is acquired from the records each 5 minutes obtained from station network of 24 rainfall gauges operated in real time by the National Institute of Meteorology and Hydrology (Table 1). The rainfall is accumulated from sequencing periods each 5 minutes to a total of 30 minutes. The selected storm event corresponding to duration of 30 minutes is the maximum total precipitation occurred into each month for 2015. The models of statistical spatial prediction (SSPM) are applied for predicting the precipitation; using the values of the target variable (z) at some new location s_0 , being a set of observations of a target variable z denoted as $z(s_1), z(s_2), \dots, z(s_n)$, where $s_i = (x_i, y_i)$ is a location and x_i and y_i are the coordinates in geographical space and n is the number of observations. The precipitation values represent the target variable. The geographical domain of interest (area, land surface, object) can be denoted as A , represented by the Tucutunemo river basin. It defines inputs, outputs and the computational procedure to derive outputs based on the given inputs: $\hat{Z}(s_0) = E\{Z/z(s_i), q_k(s_0), \gamma(h), s \in A\}$.

Where $z(s_i)$ is the input point dataset, $q_k(s_0)$ is the list of deterministic predictors and $\gamma(h)$ is the covariance model defining the spatial autocorrelation structure. The type of SSPM used is the statistical model called Ordinary Kriging (OK), whose technique was developed by Krige (1951). The predictions are based on the model:

$$Z(s) = \mu + \varepsilon'(s) \quad (6)$$

Where μ is the constant stationary function (global mean) and $\varepsilon'(s)$ is the spatially correlated stochastic part of variation. The predictions are made as in Matheron (1963) introduced to the analysis of point data is the derivation and plotting of the so-called semivariances — differences between the neighbouring values:

$$\gamma(h) = 1/2 E[(z(s_i) - z(s_{i+h}))^2] \quad (7)$$

Where $z(s_i)$ is the value of target variable at some sampled location and $z(s_{i+h})$ is the value of the neighbor at distance s_{i+h} . The semivariances versus their distances produce a standard experimental variogram. From the experimental variogram, it can be fitted using some of the authorized variogram models, such as linear, spherical, exponential, circular, Gaussian, Bessel, power and similar (Isaaks, 1989). The results generated from the application of SSPM for the precipitation data of 30 minutes are shown in Figure 3. The rest of maps are obtained by using the raster calculator tool contained in the menu of spatial analyst tools into the ArcToolbox as a part of menu of available options in the Geographic Information System (GIS) software identified as ArcGIS V10.0.

b) Soil erodibility factor (K) (Figure 2): the K factor is the rate of soil erosion per unit of rainfall erosivity index for a specified soil. The K factor was calculated using the following regression equation (Foster et al., 1981):

$$K = 2.8 \times 10^{-7} \cdot M^{1.14} (12 - a) + 4.3 \times 10^{-3} (b - 2) + 3.3 \times 10^{-3} (c - 3) \quad (8)$$

Where, K: soil erodibility factor (Mg.h/MJ.mm); M: particle size parameter (percent silt + percent very fine sand); a: percent organic matter content; b: soil structure code; c: soil profile permeability class. The parameters for the K factor estimating are derived from the Venezuela soil national map created by the Ministry of Environment and available from the website of the Geographic Institute of Venezuela, Simon Bolivar. The extraction of soil type for the Tucutunemo river basin is made using the tool of extraction by mask in ArcGIS 10.0 (Figure 5). Two soil types are found in the Tucutunemo river basin, which are inceptisols (87.75 km², 74%) and mollisols (31.2 km², 26%) (Figure 5a). Once the soil type is defined, the a and b parameters are mainly obtained from USDA-NRCS (2018). The average of organic carbon amount in the different depths of profiles in inceptisols order is found varying between 1.10 and 1.44% for a soil depth from 0 to 15 cm (Parsamanesh et al., 2013). The particle size distribution of inceptisols

soil for a depth from 0 to 24 cm determined by Vancir et al., (2006) is: sand: 70.45%, silt: 15.06%, clay: 14.49%. The average organic matter amount and average texture for a mollisols soil type are determined by Bremner and Genrich, (1990), Ghiberto et al., (2015), as follows: organic matter: 26 g/kg (2,71%), sand: 120 g/kg (12,5%), silt: 577 g/kg (60,16%), clay: 236 g/kg (24,6%). The percent sand + silt contents and percent organic matter content are shown in Figures 5(b) and Figure 5(c), respectively. For inceptisols and mollisols soils according to the particle size distribution, the permeabilities are 10 m/d and 1 m/d, the medium particle sizes are 0.5 and 0.1 mm, respectively (Lambe and Whitman, 2008). These parameters a and b to determine the K factor in Equation 8 are selected from Table 2 and Table 3. The result of erodibility factor is shown in the Figure 5f.

c) Topographical factor (LS) (Figure 2): The topography factors such as: slope length (L) and slope steepness (S) are calculated using the following equations:

L factor: It is calculated based on the relationship developed by Wischmeier and Smith (1978):

$$L = \left(\frac{\lambda}{22.3} \right)^m \quad (9)$$

Where, λ is field slope length (m); m is the dimensionless exponent that depends on slope, being 0.5 if slope > 5%, 0.4 if slope < 5% and > 3%, 0.3 if slope ≤ 3% and > 1%, 0.2 if slope ≤ 1%. The field slope length (λ) is adjusted in the map of digital elevation model to grid size of 100 m based on the recommendation made by previous researchers (Pandey *et al.*, 2009, Singh *et al.*, 2017). This adjustment of grid size is achieved by applying a raster resampling technique contained in ArcGIS 10.0, and applied on a digital elevation model (DEM). The gridded data is derived by ASTER (Advance Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer) Global DEM as one of the product generated by the METI and NASA agencies (Figure 6a). This DEM is downloaded from the web site: <https://earthexplorer.usgs.gov/>. The entity identification is ASTGDEM2_0N10W068, the acquisition date is 2011/10/17, the resolution is 1 arc-second, the sensor type is GDEM, the ellipsoid is WGS84 and the unit is degree. The map of parameter m is generated by applying the condition on the slope map in the raster calculator tool of ArcGIS 10.0. The percent slope map is obtained from the surface tool in GIS software (Figure 6c), which requires to introduce a digital elevation model (DEM).

S factor: It is estimated using the following equation (McCool *et al.*, 1987) having length of the slope higher than 4 m.

$$S = 10.8 \sin(\theta) + 0.03 < 9\% \quad (10a)$$

$$S = 16.8 \sin(\theta) - 0.05 > 9\% \quad (10b)$$

Where, θ represents angle of the slope (degrees). The degree slope map is obtained from the surface tool in GIS software using ASTER GDEM (Figure 6b). The (LS) topographical factor map is obtained by the product of slope length (L) and slope steepness (S), and is shown in the Figure (6d).

d) Crop management factor (C) (Figure 9): the C factor depends on the land use and land cover (LULC) shown in Figure 8. The map of land use and land cover is obtained by using the maximum likelihood algorithm into the supervised classification tool into ENVI v.4.7 software applied on the of surface reflectance image of Landsat 8 OLI satellite. The satellite images are acquired from the Landsat Collection Level-2, which is based on the surface reflectance (Figure 7). The images have been downloaded from the web site: <https://earthexplorer.usgs.gov/>. The selected satellite was Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI). The scene is identified under the world reference system according to the following row and path: 004, 053, respectively. The criterion for selecting of the Landsat images is the lowest coverage of clouds, aerosols and haze. The clouds and their associated shadows, aerosols and haze obstruct the ground view; causing atypical values in the reflectance observations through time. This can lead to confusion of the land use and land cover (LULC) change detection and the analysis of the reflectance trends. The dependence of the cloud free images restricts the sampling opportunities to the dry season in the tropics (Sano *et al.*, 2007). Images affected by clouds, aerosols and haze often contain a large number of free pixels that can be used. The image represents the LULC condition during the dry and rainy season. In Venezuela, the dry period begins in November or December and ends in April or May while the rainy season begins in April or May and ends in November or December (Ramirez, 1971). The image characteristics acquired according to the satellite are identified as follows (Table 4): a) the scene identification code: LC80040532015008LGN01, b) the acquisition date: 2015-

01-08, c) the cloud coverage: 23.98, d) the image quality: 9, e) the angle of sun azimuth: 140.83164216 and f) the angle of sun elevation: 48.15079950. The parameters of map projection according to the United State Geological Survey (USGS) are: a) Projection: Universal Transverse Mercator (UTM), b) Datum: World Geodetic System 1984 (WGS84), c) UTM Zone: 19 N and e) Resample Method: Cubic Convolution.

e) Conservation practice factor (P) (Figure 10): the P factor depends on the land use and land cover (LULC) shown in Figure 8.

2) Estimation of sediment yield

The sediment yield (SY) is estimated using the Langbein-Schumm model following the method shown in the Figure 2. This method is also used in watersheds that only have information on effective precipitation. The production of sediments per unit area is estimated according to the following expression (Guevara, 2004):

$$SY = \frac{10P_e^{2.33}}{1+0.0007P_e^{3.33}} \quad (11)$$

Where, q_s (ton / mile²), P_e is the effective annual precipitation in inches, can be calculated according to the method of the United States Soil Conservation Service (US-SCS). The US-SCS method requires information on the classification of soils, land use, treatment or practice and the hydrological condition to determine the Curve Number (CN). From the curve number, the storage of water in the soil (S) and the effective precipitation are estimated. The curve number for the wet soil condition (CN III) is shown in Figure 12. The effective precipitation and the sediment yield in the Tucutunemo River are shown in Figure 13 and Figure 14.

3) Sediment delivery ratio (SDR): is a fraction of the eroded soil from the source area transporting to the sink area with surface flow. The Equation 12 is a mathematical formulation for estimating SDR, where SY represents the observed sediment yield at the outlet of the watershed and A represents the estimated average annual soil erosion using USLE for the same watershed (Walling, 1983):

$$SDR = \frac{SY}{A} \quad (12)$$

4) Geostatistical modeling of annual soil erosion and annual sediment yield: The type of statistical spatial prediction model used is the statistical model called Ordinary Kriging (OK), whose technique was developed by Krige (1951).

Results

1) Results of estimation of the soil erosion: the results of monthly soil erosion maps and its factors during 2015 are shown in Figures 3 to 11.

a) Results of rainfall erosivity factor (R) (Figure 4): the main variable to estimate the rainfall erosivity factor is the precipitation of 30 minutes. The results for the precipitation of 30 minutes from January to December 2015 are shown in Figure 3. The precipitation of 30 minutes in the dry months is similar varying between 1.63 mm and 14.19 mm (Figures 3a, 3b, 3c, 3k and 3l). The precipitation of 30 minutes varies between 10.67 and 68 mm in the rainy months (Figures 3d-3h). The statistical spatial prediction model (SSPM) of monthly precipitation is the J-Bessel function. This function is fitted to the observed precipitation with a gradient that varies between 0.4 and 0.75 (Table 5). The equation is identified by the following coefficients in a general structure: $a \cdot \text{nugget} + b(J\text{-Bessel}(c, d))$. The values of coefficients vary as follows (Table 5): a: between 0 and 119.36, b: between 14,152 and 492.47, c: between 31797 and 558150, d: between 0.01 and 1.9944. The coefficient a, is associated with the no spatial correlation. The coefficient b is associated with $C_0 + C_1$ term, which is the sill variation. The coefficient c represents the maximum distance between stations of neighbor precipitation observations. The coefficient d represents the parameter of the J-Bessel function. There is pattern in the SPPMs for the dry season, associated with the first months of the each year. In all cases, the semivariograms are smaller at shorter distance and then they stabilize at some distance. The results for the rainfall erosivity factor (R) from January to December 2015 are shown in Figure 4. The rainfall erosivity factor in the dry months

varies between 0,93 and 19,79 MJ.mm/ha.h (Figures 4a, 4b, 4c, 4k and 4l). The R factor varies between 15.46 and 447.43 MJ.mm/ha.h in the rainy months (Figures 4d-4h). During the dry season, the precipitation of 30 minutes and R factor are higher in the middle and low regions of Tucutunemo basin. During the rainy season, the precipitation of 30 minutes and R factor are higher in the high and middle regions of Tucutunemo basin.

b) Results of erodibility factor (K) (Figure 5): the erodibility factor is estimated by physical parameters which are indicated in the Figure 5. The soil type consists of two classes (Figure 5a): inceptisols and mollisols. Inceptisols comprise the most part of area of Tucutunemo river basin reaching a 74% of total area, from the high to the middle part of basin. Inceptisols and Mollisols are a soil order in USDA soil taxonomy. According to the USDA, (2018), the central concept of Inceptisols is that of soils of humid and subhumid regions that have altered horizons that have lost bases or iron and aluminum but retain some weatherable minerals. They do not have an illuvial horizon enriched with either silicate clay or with an amorphous mixture of aluminum and organic carbon. Mollisols comprise 36% of total area of Tucutunemo river basin, in the low part of basin, near to the Valencia Lake. This is the zone where it is developed the agricultural activity. According to the USDA. (2018), the central concept of Mollisols is that of soils that have a dark colored surface horizon and are base rich. Nearly all have a mollic epipedon. Many also have an argillic or natric horizon or a calcic horizon. A few have an albic horizon. Some also have a duripan or a petrocalcic horizon. The Inceptisols and Mollisols contain 85% and 65% of silt and sand, 1.5 and 2% of organic matter, 10 and 1 m/d of permeability, 0.5 and 0.1 of medium particle size, respectively. These physical parameters allow to estimate the erodibility factor for a Inceptisol and Mollisol soil as 0.47 and 0.33 kg.h/MJ.mm.

c) Results of topographical factor (LS): The topographical factor is represented by the terrain elevation and the terrain slope. The spatial distribution of the terrain elevations, slopes, and topographical factor varies between (Figure 6a, Figure 6b, Figure 6c): 1) 503 and 704 masl, 0 and 12%, -35 and 28.3 (38.65 km², 32,5%), 2) 704 and 902 masl, 12 and 25%, -18,3 and 2,73 (38,65 km², 32,5%), 3) 902 and 1124 masl, 26 and 42 %, 2.74 and 21,85 (32,93 km², 27,7%), 4) 1124 and 1687 masl, 42 and 94 %, 21,86 and 45,42 (8,44 km², 7,09%). The agricultural activity is developed under the first condition.

d) Results of crop management factor (C): the results of C factor require los results obtained on the land cover and land use derived from Landsat 8 OLI satellite images. These images are shown in Figure 7, where the Tucutunemo river basin is represented from January to December for 2015. The images are shown in false color using the combination of the spectral bands: 5, 4 and 3. The red color is representing the vegetation coverage, which is the most part of the area. Toward the central region of the basin in brightness tone is observed the agricultural uses, which represents the main activity in the Tucutunemo river basin. The classified images are shown in Figure 8, where the land use an land cover (LULC) detected are five, the percent spatial distributions of LULC and C factor for April 2015 are the following (Figure 8d): 1) vegetation (18,92 km², 16%, 0.01), 2) agricultural (30,08 km², 25%, 0.13), 3) degraded soil (69.95 km², 59%, 0.28), 4) clouds (0 km²) and 5) shadows (0 km²). The percent spatial distribution for August 2015 is the following (Figure 8h): 1) vegetation (106.93 km², 90.3%, 0.01), 2) agricultural (8.18 km², 6.9%, 0.13), 3) degraded soil (3.3 km², 2.78%, 0.28), 4) clouds (0 km²) and 5) shadows (0 km²).

e) Results of conservation practice factor (P): the results of P factor require los results obtained on the land cover and land use derived from Landsat 8 OLI satellite images (Figure 7). The classified images are shown in Figure 8, where the land use an land cover (LULC) detected are five, the percent spatial distributions of LULC and P factor for April 2015 are the following (Figure 8d): 1) vegetation (18.92 km², 16%, 0.01), 2) agricultural (30.08 km², 25%, 0.13), 3) degraded soil (69.95 km², 59%, 0.28), 4) clouds (0 km²) and 5) shadows (0 km²). The percent spatial distribution for August 2015 is the following (Figure 8h): 1) vegetation (106.93 km², 90.3%, 0.8), 2) agricultural (8.18 km², 6.9%, 0.03), 3) degraded soil (3.3 km², 2.78%, 0.9), 4) clouds (0 km²) and 5) shadows (0 km²).

2) Results of estimation of the sediment yield (SY): the results of monthly sediment yield maps during 2015 are obtained using Equation 12. The results for the two factors involved in Equation 12 are described for each one of these: a) Curve number (CN); and b) effective precipitation (Pe). The curve number used corresponds to the soil wet condition. The curve number varies between 85 and 89. This

range of CN is small because the Tucutunemo river basin is of rural type. The curve number of 85 is associated to a good cover forest combined with a soil type with moderately high runoff potential. This curve number has the greatest occurrence because of the vegetation comprises the most part of terrain coverage in the Tucutunemo river basin, b) the effective precipitation (P_e) is influenced by the dry and rainy seasons occurred for 2015. The higher effective precipitation varies in the range between 19 y 34 mm for October 2015, which is located between the north and middle regions of the Tucutunemo river basin. During the dry season, the effective precipitation varies between 0 and 1.59 mm. During the rainy season, the effective precipitation varies between 9.57 and 34 mm. In whole year 2015, the effective precipitation is higher during the rainy season by comparing to the dry season, occurring in the agricultural plots and in the mountainous area, c) the sediment yield (SY) is influenced by the dry and rainy seasons occurred for 2015. The higher sediment yield varies in the range between 41710 and 81192 g/ha for October 2015, which is located between the north and middle regions of the Tucutunemo river basin. During the dry season, the sediment yield varies between 0 and 60, 25 g/ha. During the rainy season, the sediment yield varies between 20055 and 81192 g/ha. In whole year 2015, the sediment yield is higher during the rainy season by comparing to the dry season, occurring in the agricultural plots and in the mountainous area.

3) Results of sediment delivery ratio (SDR): the results of sediment delivery ratio (SDR) are shown in Figure 15. The sediment delivery ratio varies according to the dry or rainy season. In general, SDR varies between 0 and 1 in whole of year. However, SDR takes punctual values > 1 indicating accumulation areas of sediment. During the rainy season, it would be necessary to expand the number of classes to a number greater than ten to show the specific areas of sediment accumulation (Figures 15d-f).

Discussion

The soil erosion depends on six physical factors. The erosivity factor (R) is estimated from the kinetic energy for a precipitation intensity of 30 minutes. The precipitations of 30 minutes during the dry season are lower than 35 mm (Guevara and Cartaya, 2004) corresponding to a type of precipitation that cause a dry condition of soil while the precipitation in the rainy season varies mainly between 35 and 50 mm, leaving a moderately high humidity in the soil. The precipitation events greater than 50 mm occur with lower frequency, three events were record in the months of July, August and October for 2015. These precipitation events transfer water to the matrix of the soil surface to reach a saturated condition in the porous spaces. In general, the precipitation of 30 minutes detaches the greatest soil amount in the rainy season. The erodibility factor (K) is greater in the inceptisols with respect to the mollisols. The structure of inceptisols having high sand and silt contents allows that the impact of the water drop detaches greater amount of soil particles by comparing with the mollisols in the middle and low part of Tucutunemo river basin. The slope length (L) factor is defined using a field slope length of 100 m, which is one dimension associated to the average length of the furrows in the agricultural plots (Jain et al., 2001). The slope steepness (S) influences the negative or positive sign as an indicator of the direction of the water runoff on the terrain. The direction change direction is significant in the mountains area of the Tucutunemo river basin. The crop management factor (C) and conservation practice (P) are dependent of the land use and land cover, the highest values are found where the agricultural plots are located in the Tucutunemo river basin, occurring to the middle and low part of basin. The soil erosion and sediment yield in the Tucutunemo river basin reach high values toward the high and middle part of the basin reducing the magnitude toward the low part. In addition, the magnitudes of the soil erosion and sediment yield are influenced by the dry and rainy seasons. The applied method for estimating the spatial distribution of soil erosion, sediment yield and SDR can detect the specific areas of sediment accumulation into the basin.

Conclusions

The Tucutunemo river basin is a rural area where the main land use and land cover are agricultural activities, vegetation and degraded soil. The agricultural activities are developed in the middle part of basin. By this study, it has been found that the soil erosion and yield sediment occur in the high and middle part of the basin. According the location, the precipitation of 30 minutes occurs in a magnitude from high moderately to high during the rainy season. The precipitation causes the greatest amount of

soil erosion and sediment yield in the high and middle part of the basin where the soil is the inceptisols type, while these phenomenons are lower in the low part of basin where the mollisols is the soil type, which it is cohesive soil because of the clay contents. The spatial distribution of soil erosion and sediment yield leads to detect the localization of the specific areas of sediment accumulation into the basin.

References

- Beasley, D. B., Huggins, L. F., & Monke, A. (1980). ANSWERS: A model for watershed planning. *Transactions of the ASAE*, 23(4), 938-944.
- Bulygina, N. S., Nearing, M. A., Stone, J. J., & Nichols, M. H. (2007). DWEPP: a dynamic soil erosion model based on WEPP source terms. *Earth Surface Processes and Landforms: The Journal of the British Geomorphological Research Group*, 32(7), 998-1012.
- Bremner, J. M., & Genrich, D. A. (1990). Characterisation of the sand, silt, and clay fractions of some Mollisols. In *Soil Colloids and their Associations in Aggregates* (pp. 423-438). Springer, Boston, MA.
- Flanagan DC, Ascough JC, Nearing MA, Laflen JM. 2001. The Water Erosion Prediction Project (WEPP) model. In *Landscape Erosion and Evolution Modelling*, Harmon RS, Doe WW (eds). Kluwer Academic: New York; 145-199.
- Gelagay, H. S., and Minale, A. S. (2016). Soil loss estimation using GIS and Remote sensing techniques: A case of Koga watershed, Northwestern Ethiopia. *International Soil and Water Conservation Research*, 4(2), 126-136.
- Guevara, E., and Cartaya, H. (2004). *Hidrología ambiental*. Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.
- Ghiberto, P. J., Imhoff, S., Libardi, P. L., Silva, Á. P. D., Tormena, C. A., & Pilatti, M. Á. (2015). Soil physical quality of Mollisols quantified by a global index. *Scientia Agricola*, 72(2), 167-174.
- Jain, S.K., Kumar, S., & Varghese, J. (2001). Estimation of soil erosion for a Himalayan watershed using GIS technique. *Water Resources Management*, 15(1), 41-54.
- Lambe, T. W., & Whitman, R. V. (2008). *Soil mechanics SI version*. John Wiley & Sons.
- Morgan RPC, Quinton JN, Smith RE, Govers G, Poesen JWA, Auerswald K, Chisci G, Torri D, Styczen ME. 1998. The European soil erosion model (EUROSEM): a process-based approach for predicting soil loss from fields and small catchments. *Earth Surface Processes and Landforms* 23: 527-544.
- Parsamanesh, N., Zarrinkafsh, M., Shahoei, S. S., & Weisany, W. (2013). Evaluation of Distribution Functions of Organic Carbon with Soil Depth in Vertisols and Inceptisols. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci*, 2(12), 177-183.
- Renard KG, Foster GR, Weesies GA, Porter JP. 1991. RUSLE: revised universal soil loss equation. *Journal Soil and Water Conservation* 46(1): 30-33.
- Singh, G., and Panda, R. K. (2017). Grid-cell based assessment of soil erosion potential for identification of critical erosion prone areas using USLE, GIS and remote sensing: A case study in the Kapgari watershed, India. *International Soil and Water Conservation Research*, 5(3), 202-211.
- Voncir, N., Kparmwang, Z. T., Amba, A. A., & Hassan, A. M. (2006). Variation in Morphological Properties and Particle Size Distribution of Alfisols, Inceptisols and Entisols in the Gubi Soil Series, Bauchi, Nigeria. *Journal of Applied Sciences*, 6(13), 2821-2824.
- Williams JR. 1985. The physical components of the EPIC model. In *Soil Erosion and Conservation*, El-Swaify Sa, Moldenhauer WC, Lo A (eds). Soil Conservation Society of America: Ankeny, IA; 272-284.
- Wischmeier WH, Smith DD. 1978. Predicting Rainfall Erosion Losses. *Agricultural Research Service Handbook* 537. US Department of Agriculture.

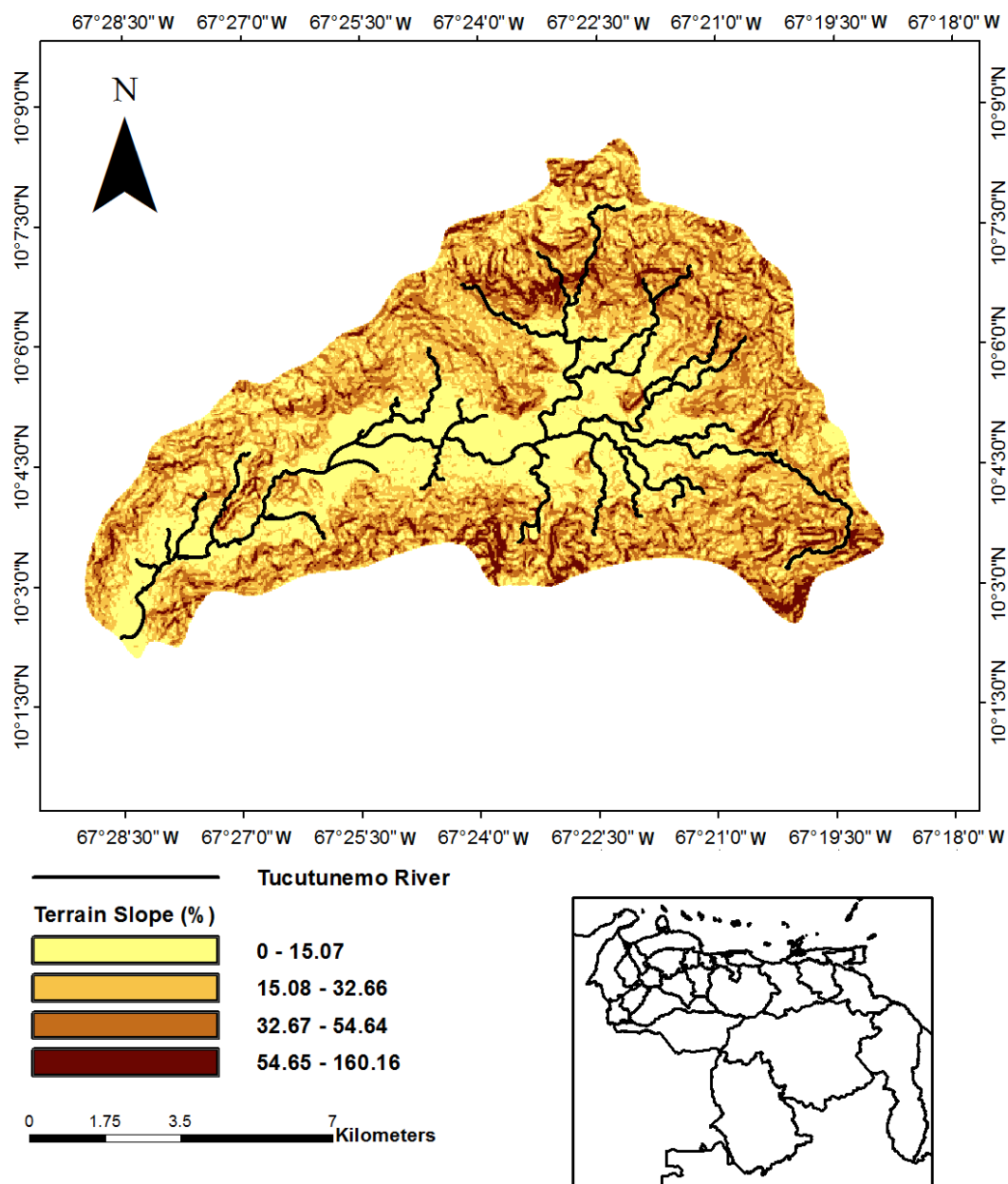


Figure 1. Location of Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela

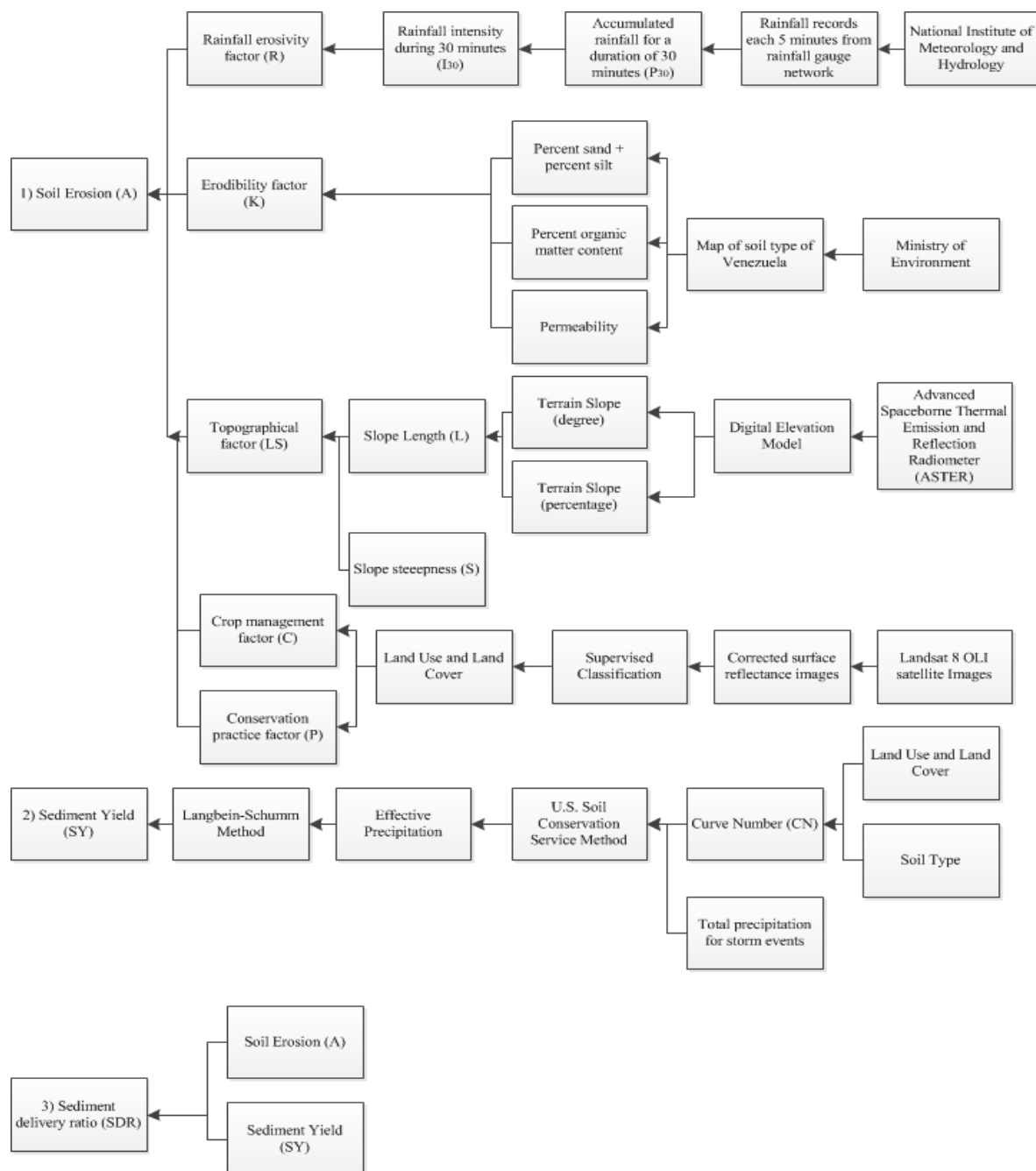


Figure 2. The process of estimating hydrologic variables in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela: 1) Soil erosion (A), 2) Sediment yield (SY), 3) Sediment delivery ratio (SDR).

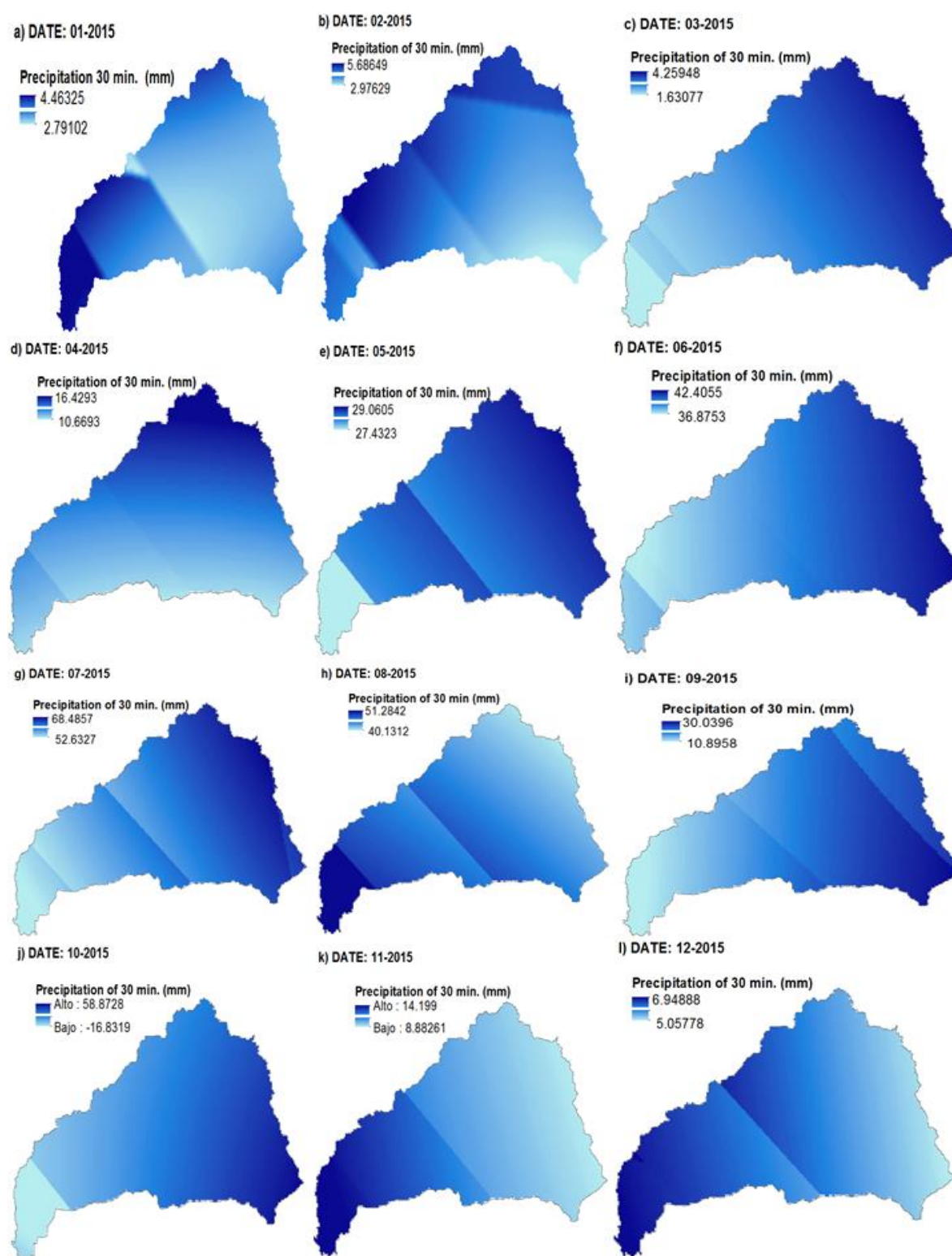


Figure 3. Monthly precipitation measured during 30 minutes corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015.

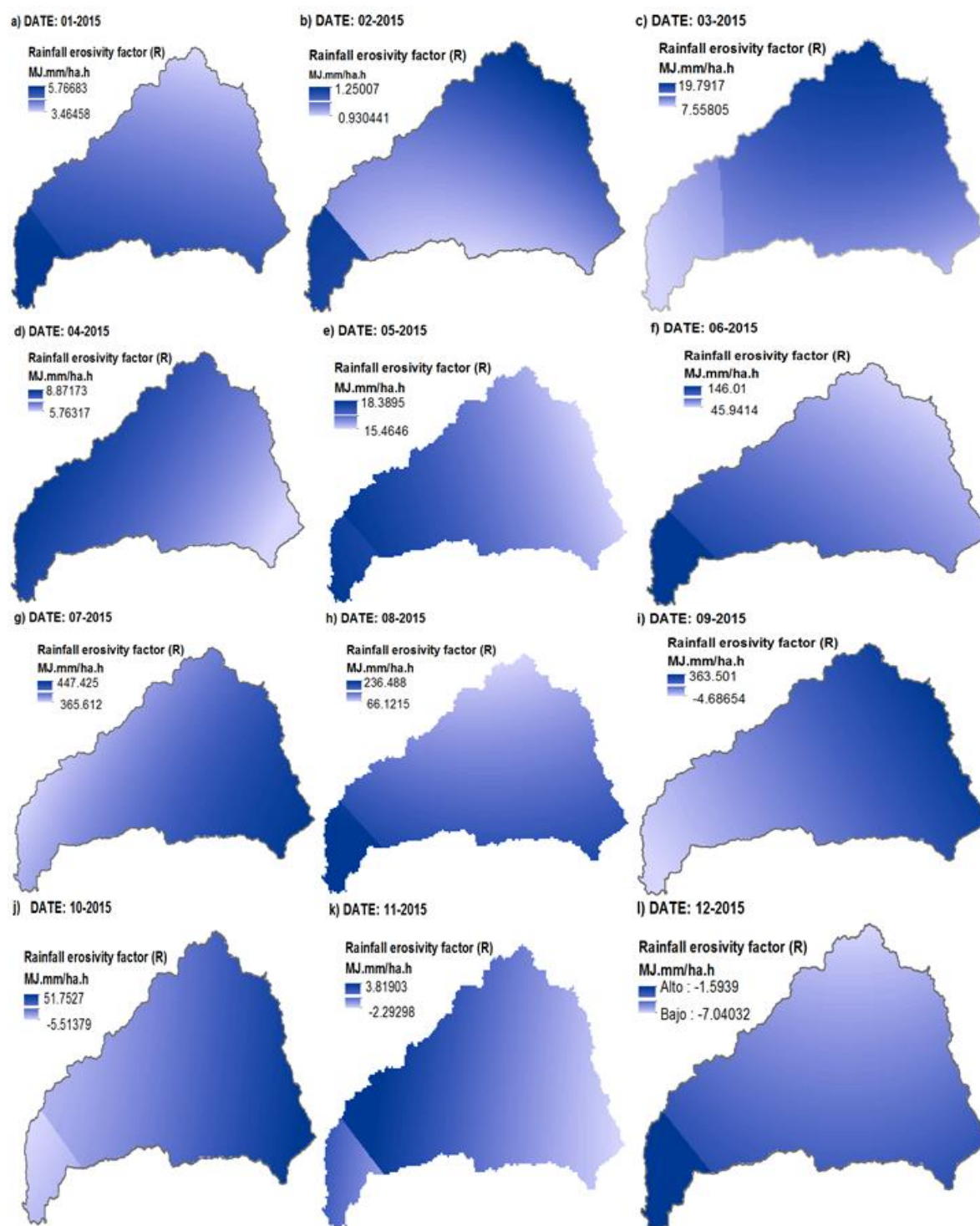


Figure 4. Monthly rainfall erosivity factor (R) corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015.

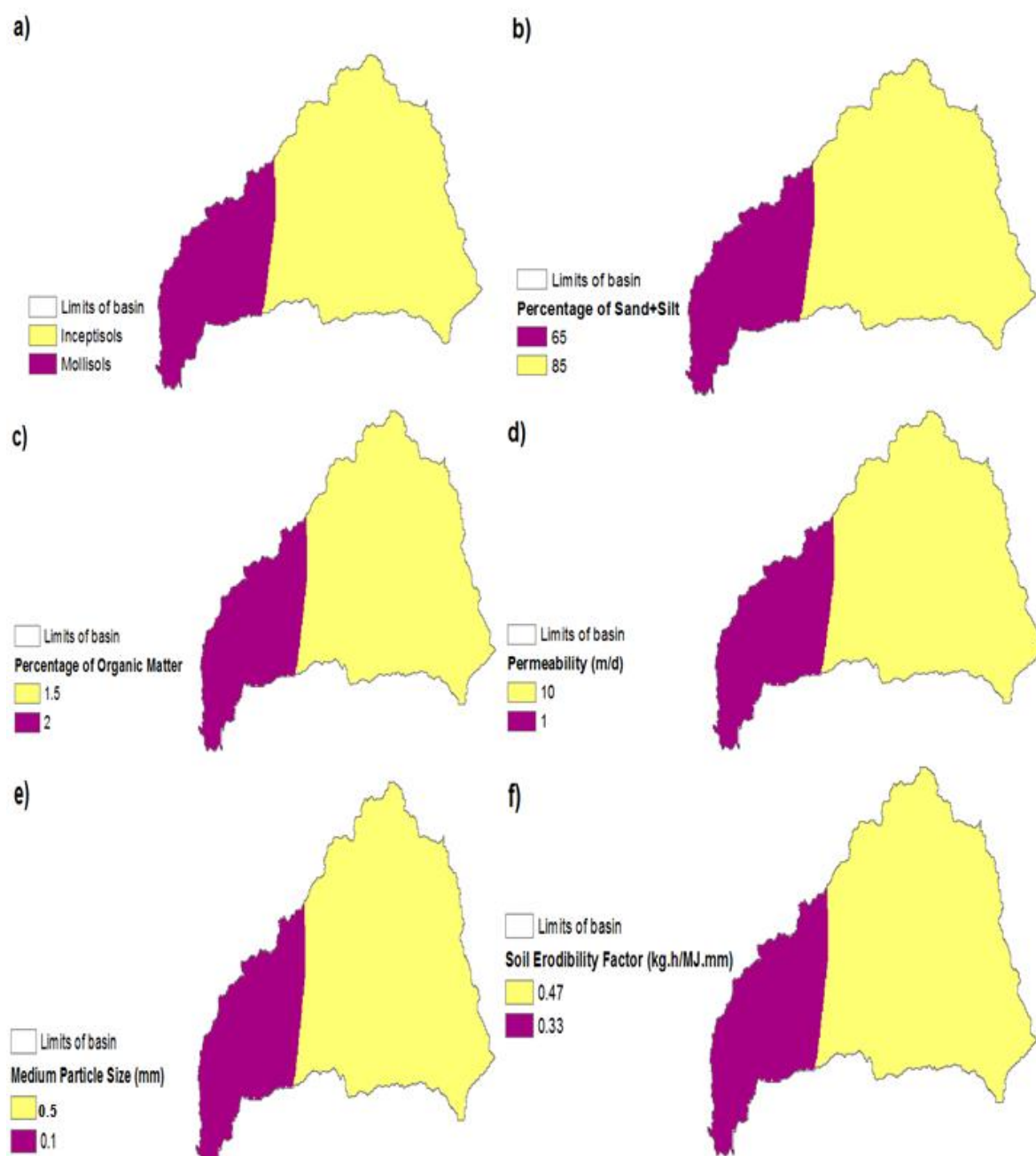


Figure 5. Physical parameters that influence the soil erodibility factor in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

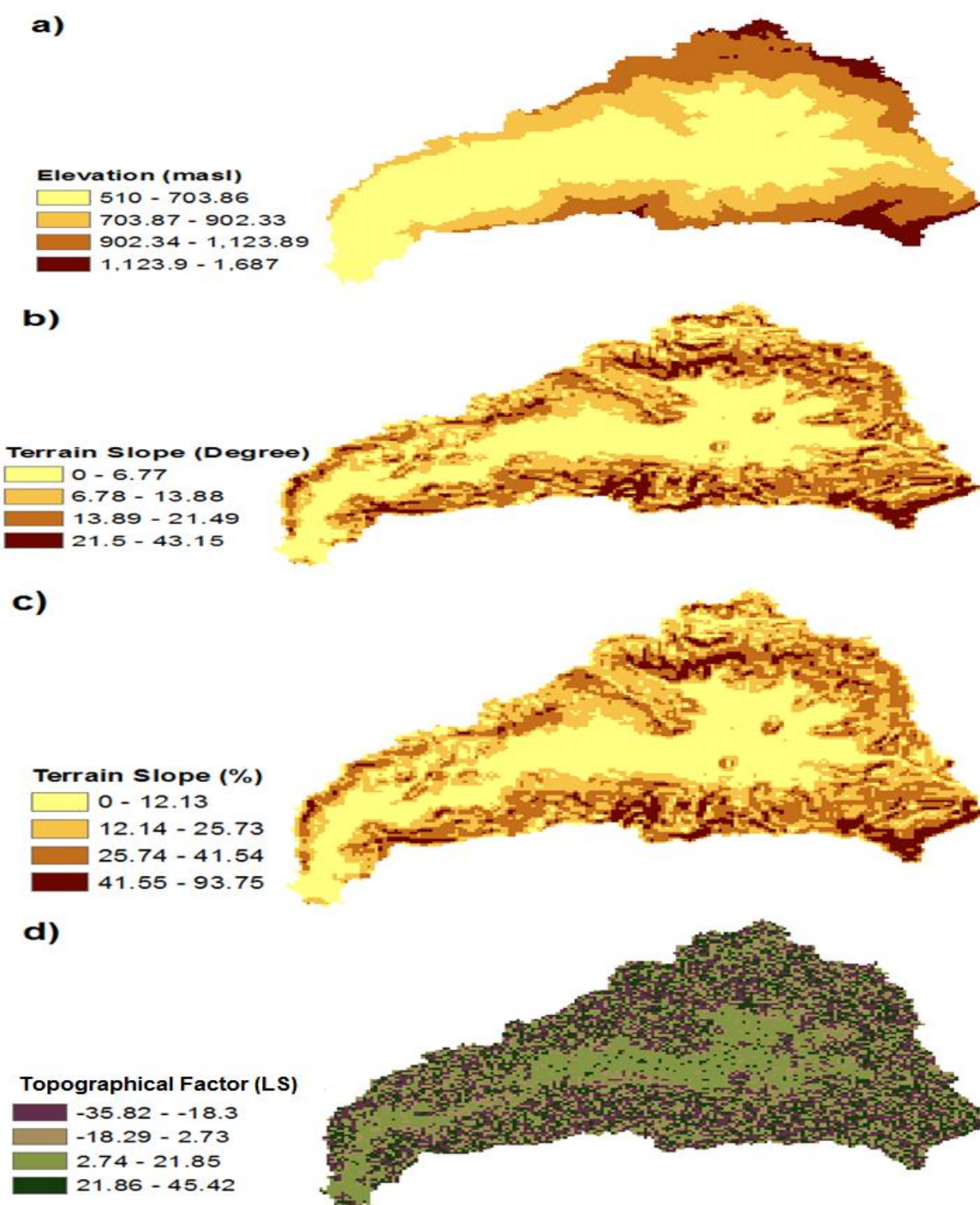


Figure 6. Physical parameters that influence the topographical factor in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015: a) Terrain elevation (masl), b) Terrain slope (degree), c) Terrain slope (%), d) topographical factor (LS).

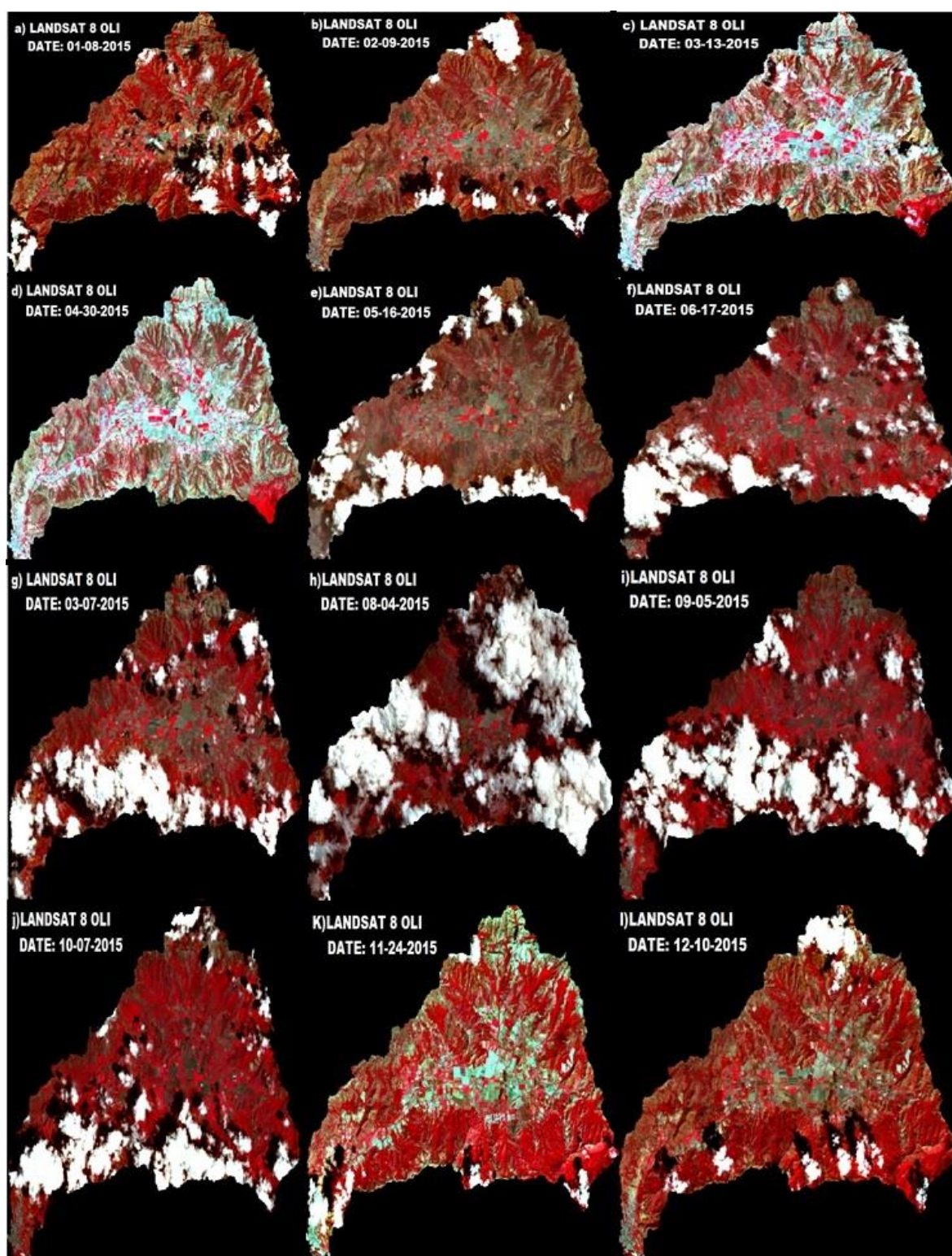


Figure 7. Landsat satellite monthly images corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015.

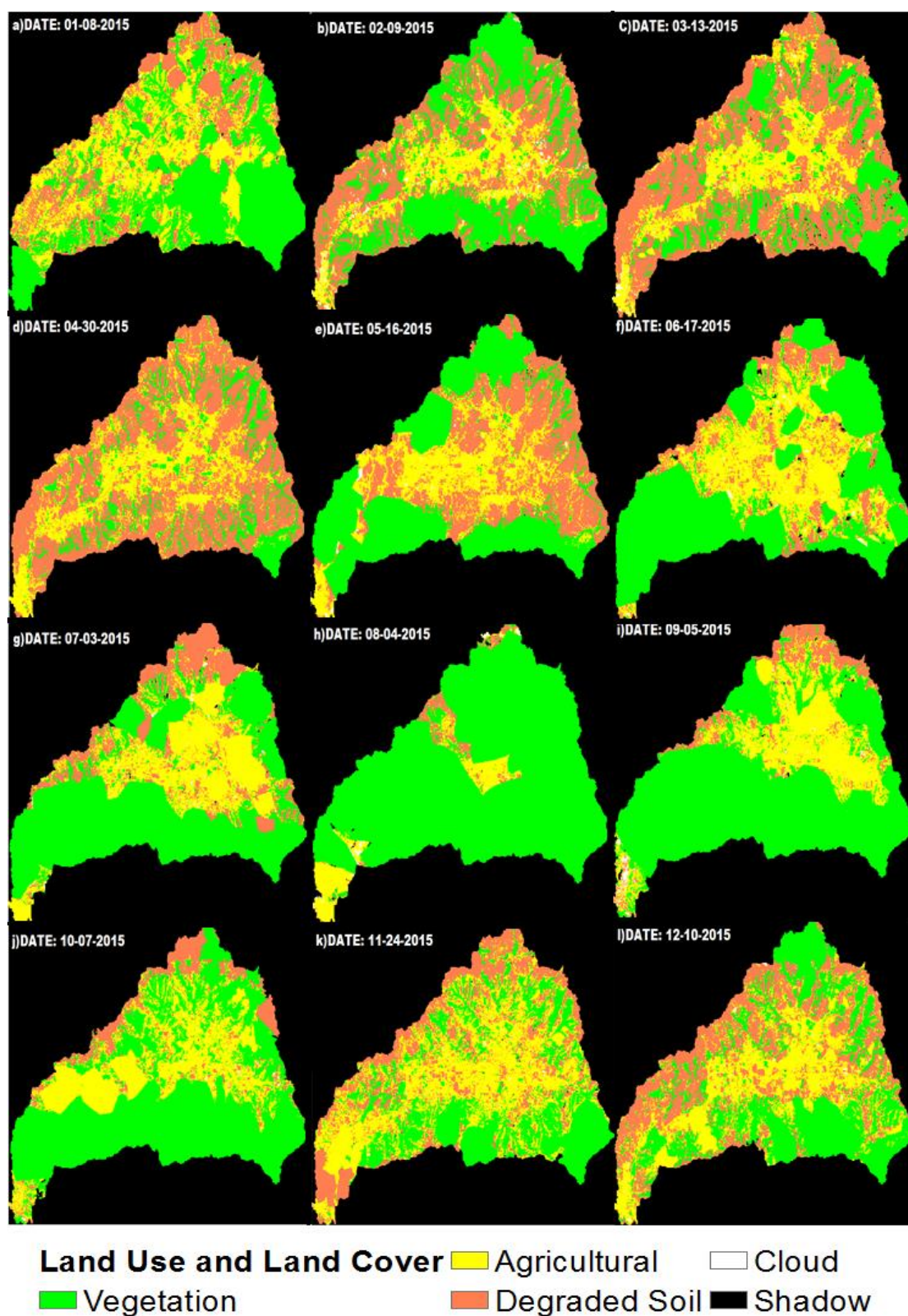


Figure 8 Monthly Land use and land cover corresponding to the Tucutunemo river basin, Aragua State, Venezuela, during 2015

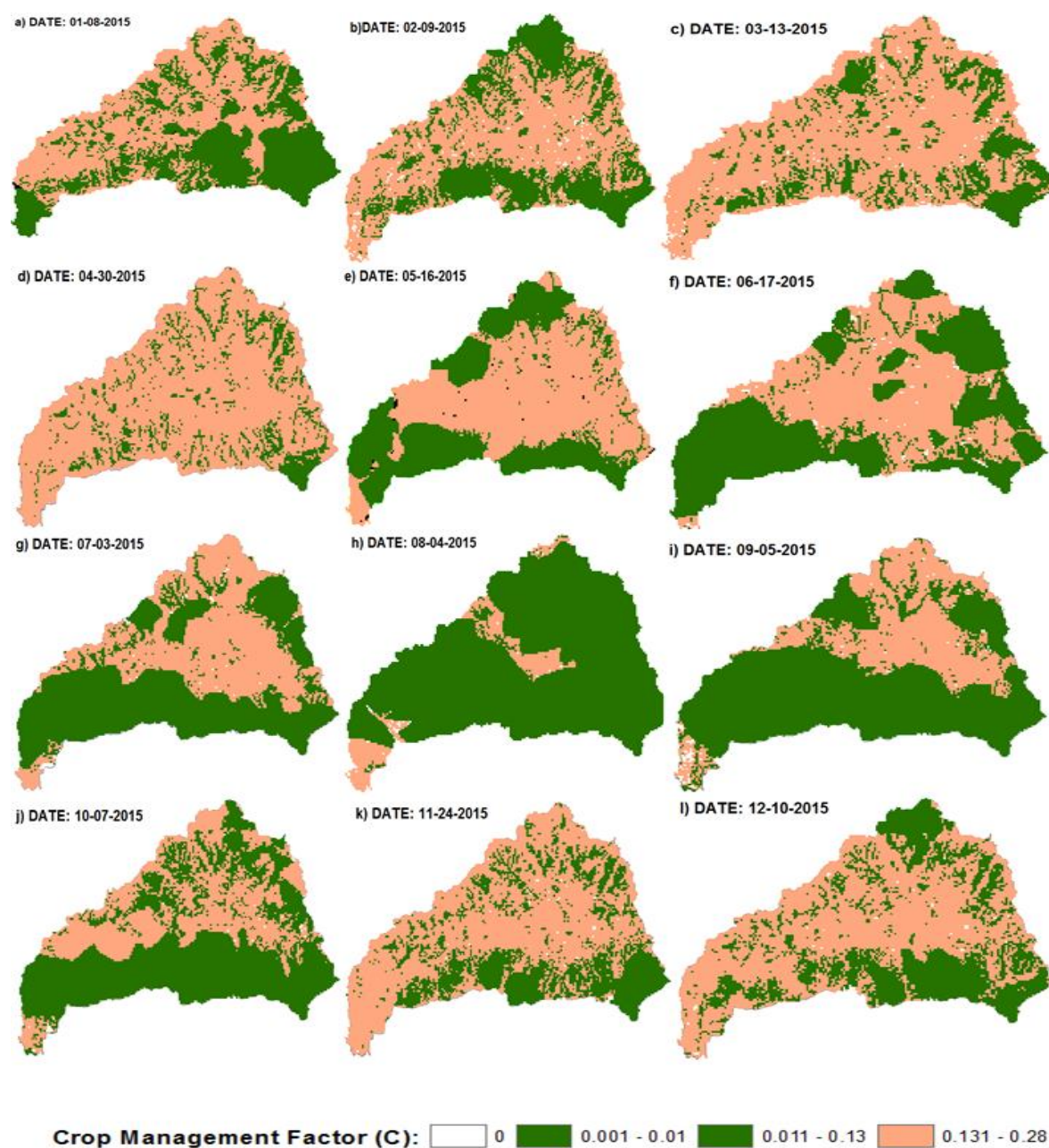


Figure 9. Crop management factor (C) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

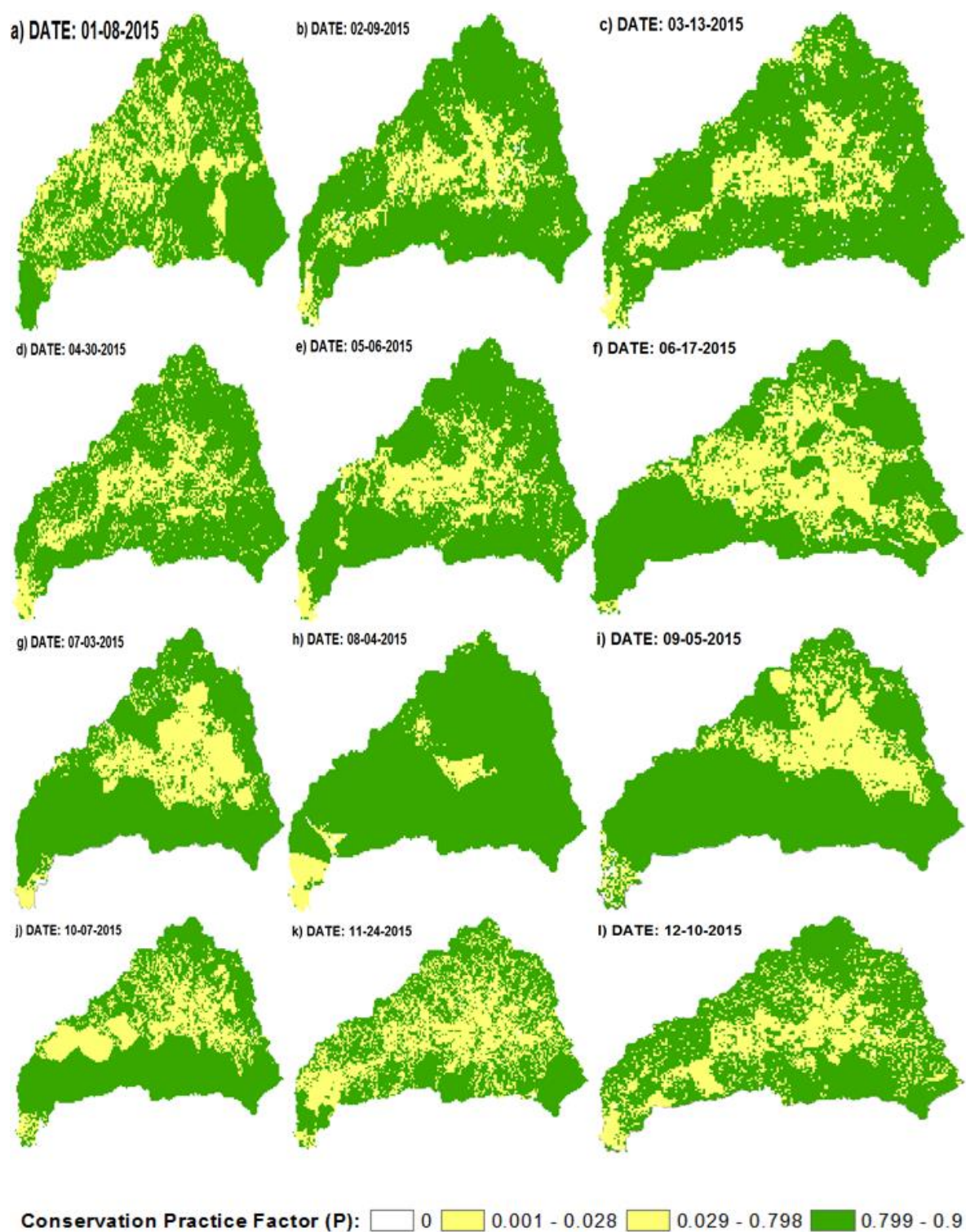


Figure 10. Conservation practice factor (P) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

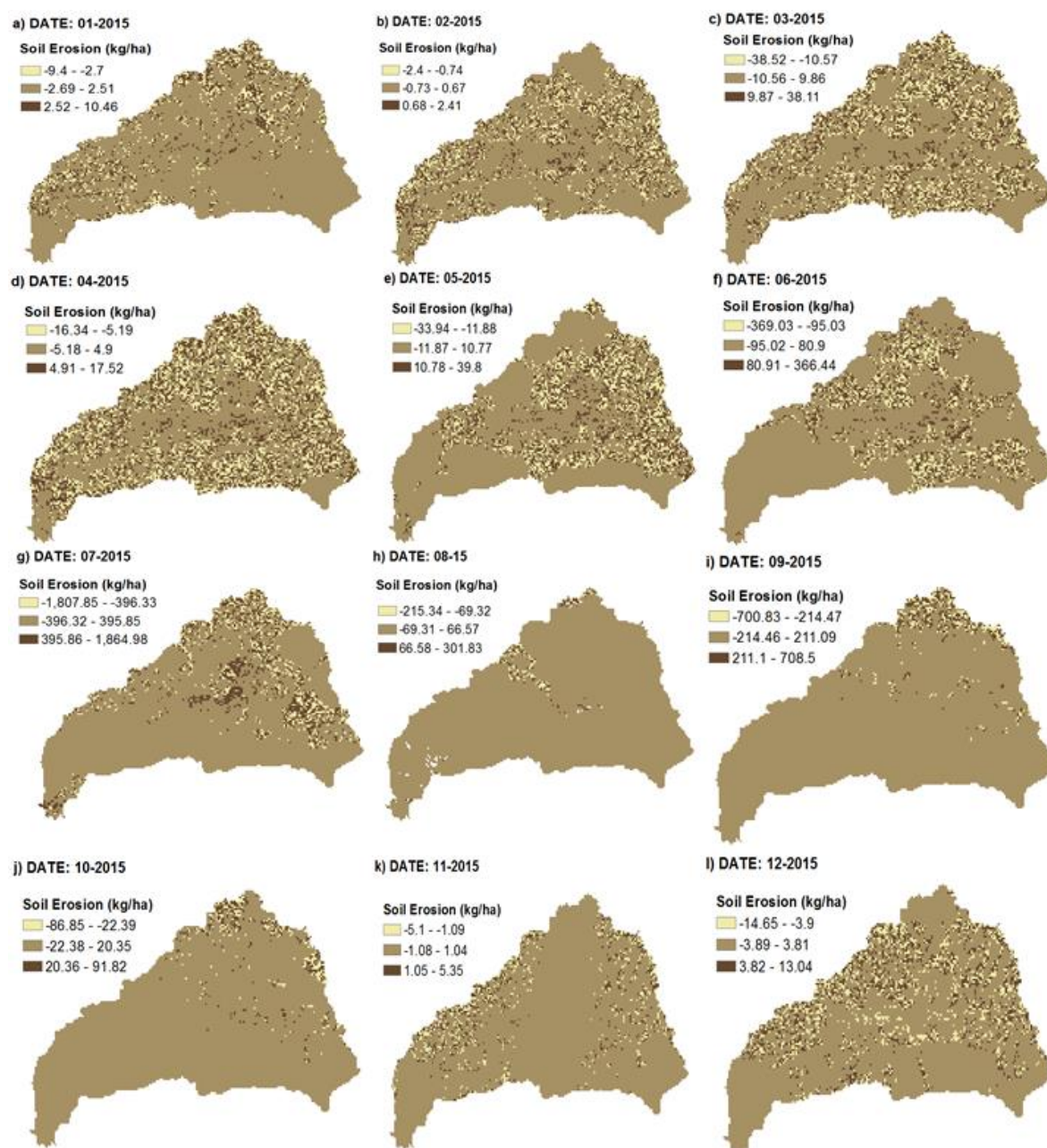


Figure 11. Soil erosion (A) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

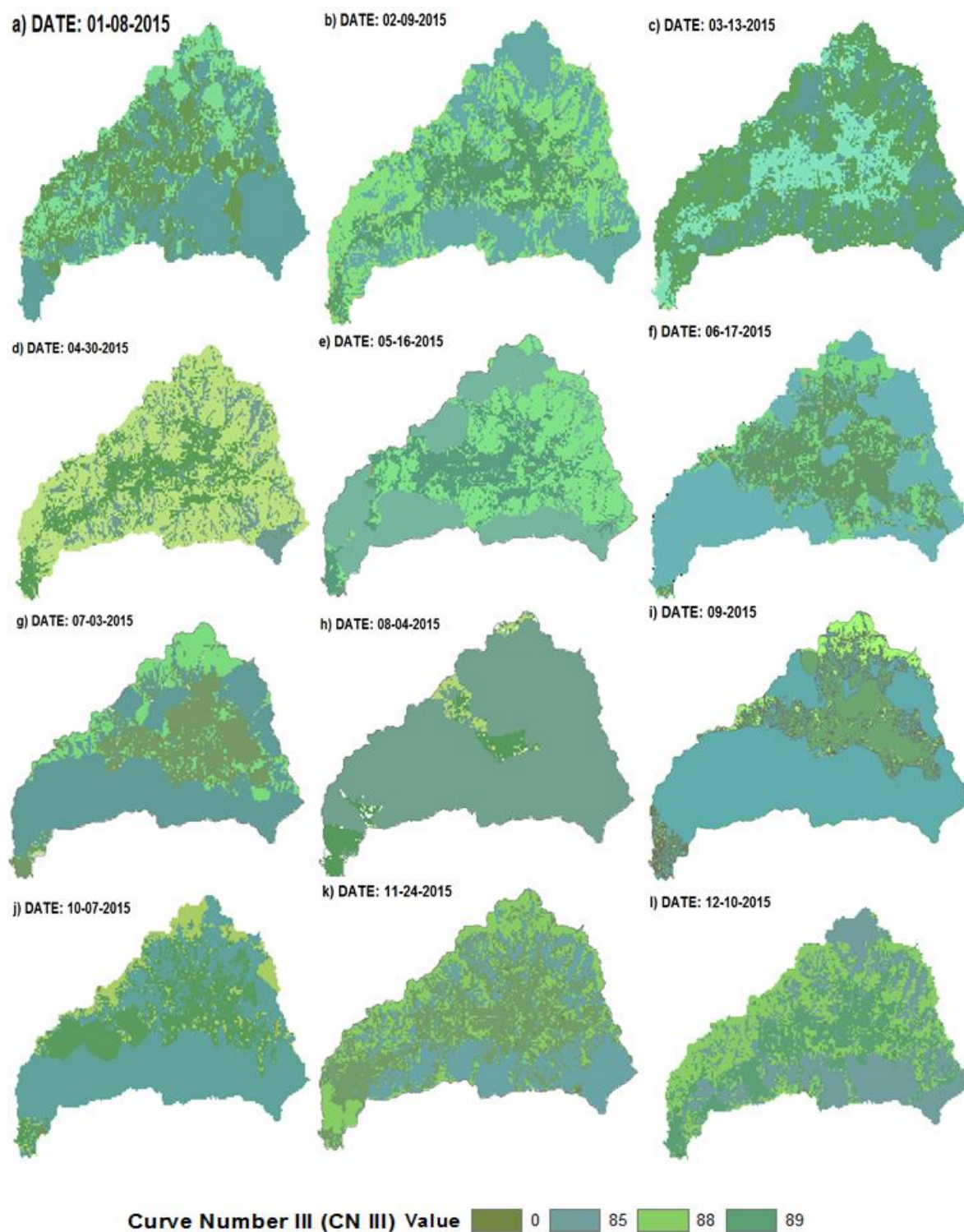


Figure 12. Curve Number (CN III) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

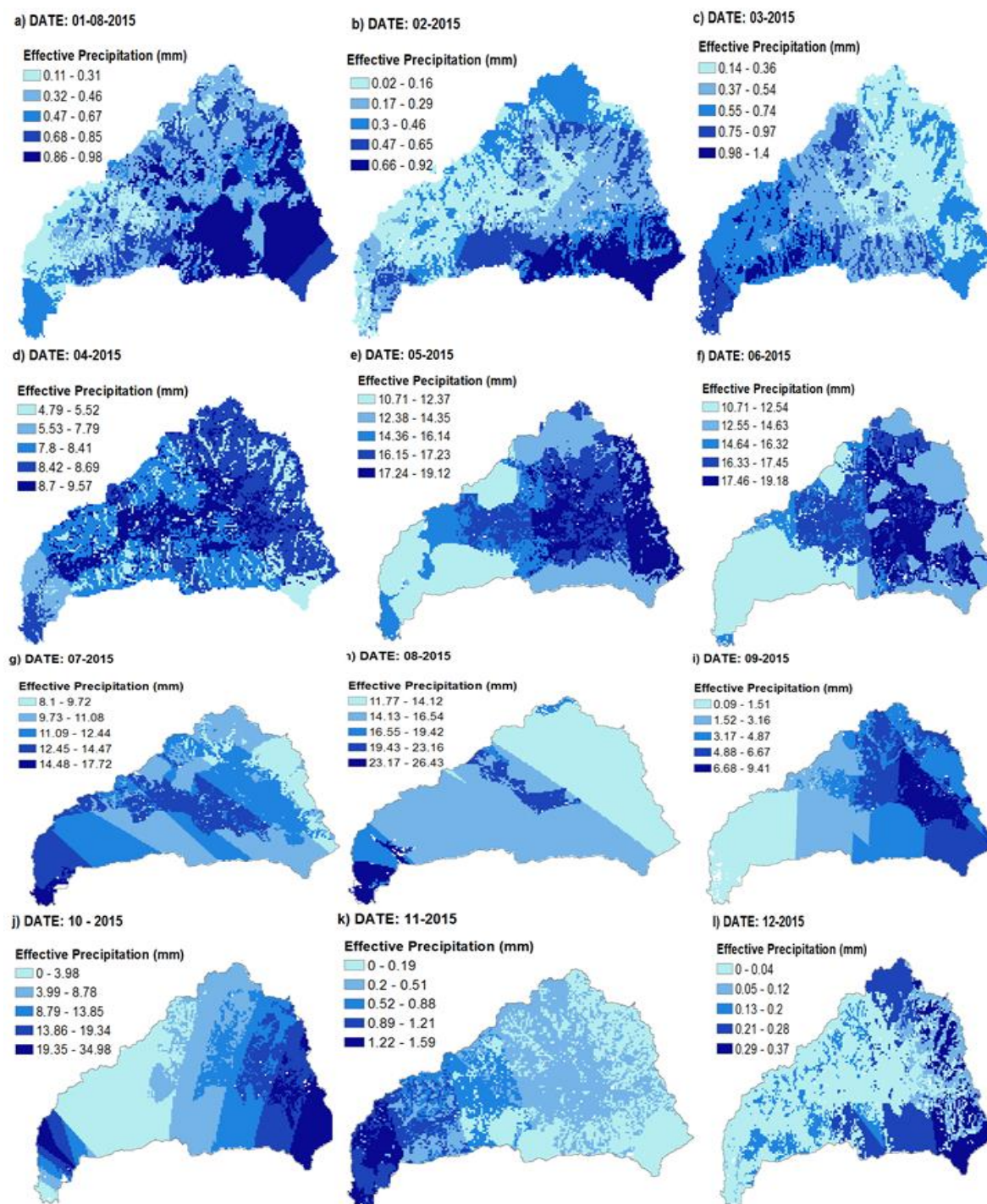


Figure 13. Effective precipitation (mm) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

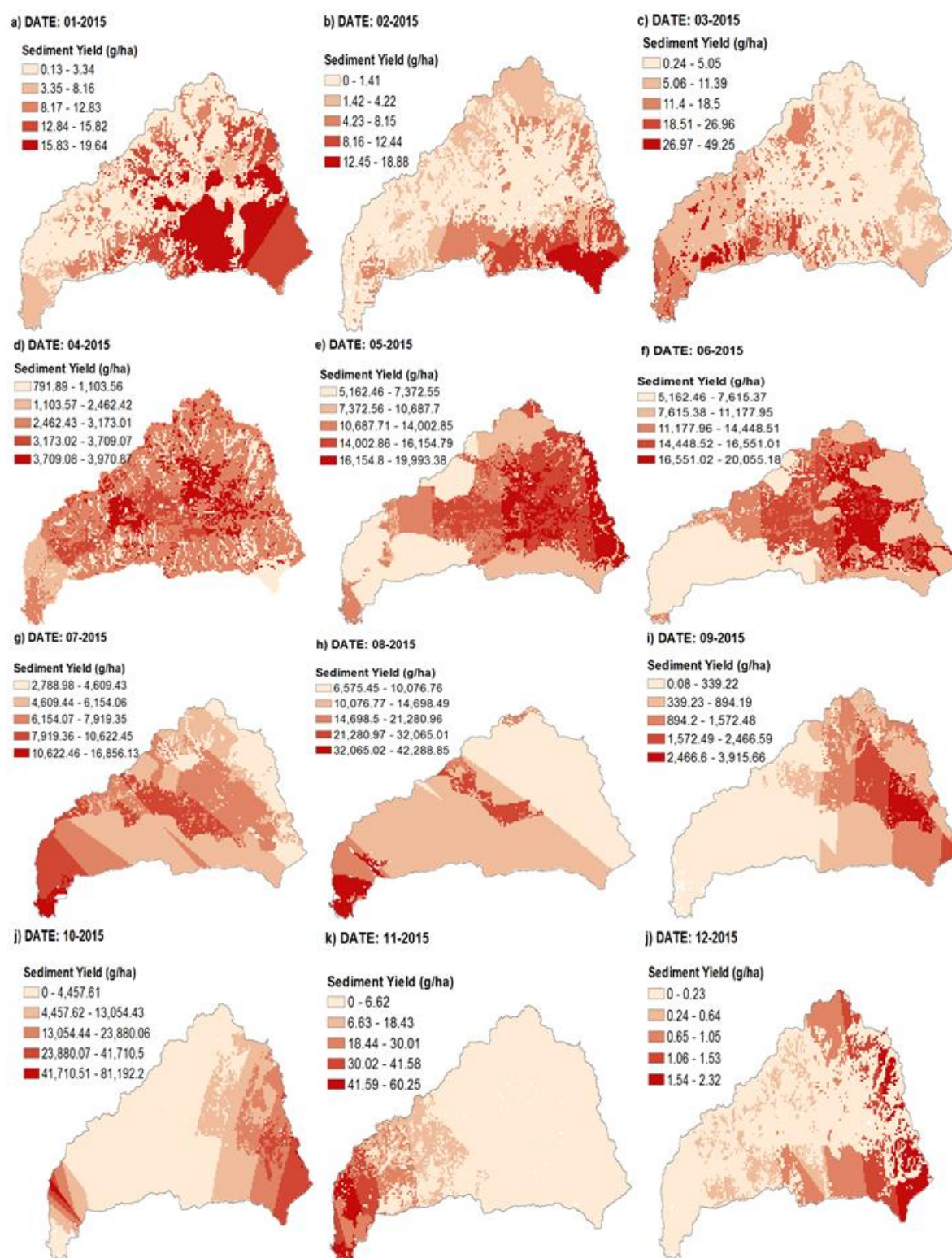


Figure 14. Sediment yield (g/ha) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

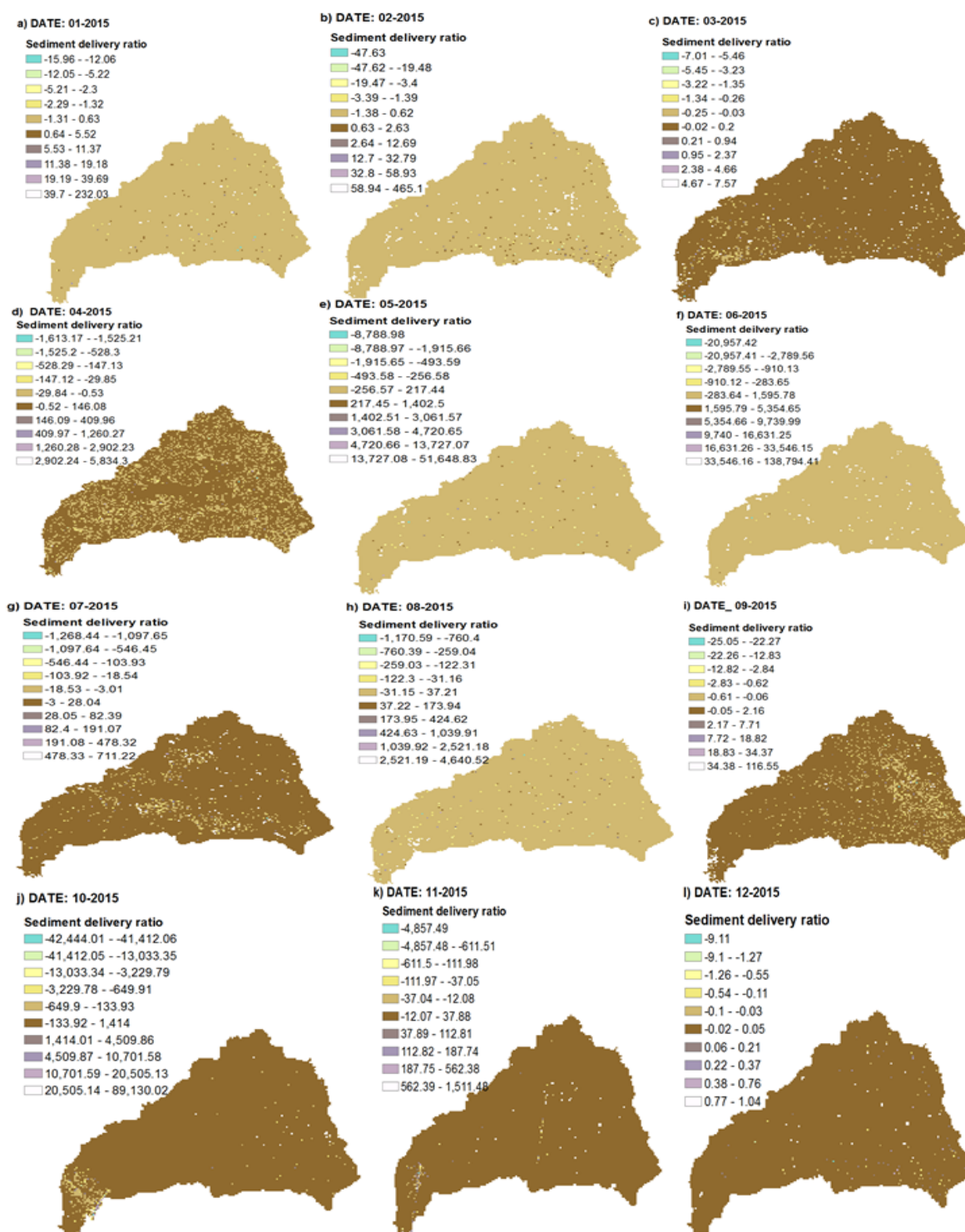


Figure 15. Monthly sediment delivery ratio (SDR) in the Tucutunemo river basin, Aragua state, Venezuela, during 2015.

Table 1. Rainfall stations in the Tucutunemo river basin

N°	Identification	Universal Trasversal Mercator (UTM) Zone 19 North	
		X	Y
1	Maracay	647852	1133364
2	San Juan de los Morros	682730	1096657
3	Guigüe	616848	1124032
4	Barquisimeto	465302	1112800
5	Acarigua	474393	1055668
6	Central	720643	1172466
7	Cumana	370486	1155409
8	Maturín	479892	1077777
9	Porlamar	394363	1206934
10	El Vigía	208341	955328
11	Guanare	419398	996776
12	Guasdualito	301257	799936
13	Valera	349492	1018357
14	Barinas	366124	952685
15	Valencia-oficina	608178	1131078
16	Pto. Cabello base naval	608490	1159760
17	Campo Carabobo	592724	1106863
18	San Diego	616988	1138671
19	Vigirima	622892	1135723
20	Hda el manglar	613822	1154779
21	Agua blanca	626026	1110365
22	Vivero Belén	643956	1105246
23	Planta de potabilización	619290	1112277

Table 2. Structure code for different types of soil

Code	Structure	Particle size (mm)
1	Very fine granular	<1
2	Fine granular	1-2
3	Medium or coarse granular	2-10
4	Blocky, platy or massive	>10

Table 3. Permeability code for different types of soil.

Code	Description	Permeability rate (mm/h)
1	Rapid	>130
2	Moderate to rapid	60-130
3	Moderate	20-60
4	Slow to Moderate	5-20
5	Slow	1-5
6	Very slow	<1

Table 4. Images of Landsat 8 OLI satellite

N°	1	2	3	4	5	6
1	LC80040532015008LGN01	2015-01-08	23.98	7	140.83164216	48.15079950
2	LC80040532015040LGN01	2015-02-09	15.00	8.66	130.27865461	52.04329093
3	LC80040532015072LGN01	2015-03-13	34.78	9	113.66554010	59.30694516
4	LC80040532015120LGN01	2015-04-30	7.53	9	76.58961361	65.18667019
5	LC80040532015136LGN01	2015-05-16	45.04	7	66.57532548	64.42909368
6	LC80040532015168LGN01	2015-06-17	53.52	7	58.47092498	62.01125773
7	LC80040532015184LGN01	2015-07-03	25.12	9	59.91182760	61.50572841
8	LC80040532015216LGN01	2015-08-04	35.90	9	71.91635868	62.81459372
9	LC80040532015248LGN01	2015-09-05	24.10	9	95.64722616	64.90714235
10	LC80040532015280LGN01	2015-10-07	14.65	9	124.07891462	62.74979513
11	LC80040532015328LGN01	2015-11-24	7.88	9	144.78160997	52.42420107
12	LC80040532015344LGN01	2015-12-10	12.71	9	145.27981631	49.69824493

1) the scene identification code, 2) the acquisition date, 3) the cloud coverage, 4) the image quality, 5) the angle of solar azimuth and 6) the angle of solar zenith.

Table 5. Results of modeling of monthly precipitation statistical spatial prediction represented by the semivariances for the time series of images between 1986 and 1991 in the Tucutunemo river basin

Date of Image	SSPM	Krigging Ordinario
2015-01-08	PC1 Semivariance SSPM	11.125*Nugget+28.328*J-Bessel(34977,0.01)
	PMRF	0.389619308061585 * x + 4.12571115118064
	EMRF	-0.610380691938415 * x + 4.12571115118064
	SEMRF	-0.101338895899458 * x + 0.700652314446477
	Samples	23
2015-02-09	PC1 Semivariance SSPM	3.4597*Nugget+14.152*J-Bessel(31797,0.70098)
	PMRF	0.421161923907274 * x + 3.1111196201193
	EMRF	-0.578838076092727 * x + 3.1111196201193
	SEMRF	-0.132791502641185 * x + 0.816515041257734
	Samples	23
2015-03-13	PC1 Semivariance SSPM	10.456*Nugget+399.95*J-Bessel(499390,10)
	PMRF	0.666064660774914 * x + 3.79913225011893
	EMRF	-0.333935339225086 * x + 3.79913225011894
	SEMRF	-0.0533789679669054 * x + 0.680077588925542
	Samples	29
2015-04-30	PC1 Semivariance SSPM	124.86*Nugget+148.6*J-Bessel(93671,0.01)
	PMRF	0.513132251301728 * x + 11.6236130675131
	EMRF	-0.486867748698272 * x + 11.6236130675131
	SEMRF	-0.0363163911311564 * x + 0.710722861397881
	Samples	29
2015-05-16	PC1 Semivariance SSPM	97.385*Nugget+203.17*J-Bessel(558150,1.0507)
	PMRF	0.526846690461996 * x + 9.823435814398
	EMRF	-0.473153309538004 * x + 9.82343581439801
	SEMRF	-0.0433741481861566 * x + 0.890535529155565
	Samples	22
2015-06-17	PC1 Semivariance SSPM	119.36*Nugget+404.27*J-Bessel(220610,1.4525)
	PMRF	0.549642947939819 * x + 15.5812696221036
	EMRF	-0.450357052060181 * x + 15.5812696221036
	SEMRF	-0.0335424473779188 * x + 0.959696463418054
	Samples	26
2015-07-03	PC1 Semivariance SSPM	15.255*Nugget+492.47*J-Bessel(143030,0.01)
	PMRF	0.751339936706698 * x + 12.8349520739822
	EMRF	-0.248660063293302 * x + 12.8349520739822
	SEMRF	-0.03020683581146 * x + 1.48876217913642
	Samples	23
2015-08-04	PC1 Semivariance SSPM	104.77*Nugget+380.04*J-Bessel(153650,0.01)
	PMRF	0.424297370730271 * x + 15.3072962029994
	EMRF	-0.575702629269729 * x + 15.3072962029994
	SEMRF	-0.0311051114369269 * x + 0.741337510627896
	Samples	23
2015-09-05	PC1 Semivariance SSPM	89.603*Nugget+330*J-Bessel(69634,0.01)
	PMRF	0.418660547119316 * x + 10.5186814140897
	EMRF	-0.581339452880684 * x + 10.5186814140897
	SEMRF	-0.034164870671135 * x + 0.535457680012268
	Samples	21
2015-10-07	PC1 Semivariance SSPM	0*Nugget+472.76*J-Bessel(86277,0.01)
	PMRF	0.427485456646955 * x + 10.5491971049236
	EMRF	-0.572514543353044 * x + 10.5491971049236
	SEMRF	-0.109721002176278 * x + 2.02012098973276
	Samples	25
2015-11-24	PC1 Semivariance SSPM	131.07*Nugget+403.61*J-Bessel(275100,0.79683)
	PMRF	0.432075908929093 * x + 10.6186075263914
	EMRF	-0.567924091070908 * x + 10.6186075263914
	SEMRF	-0.0486290470209368 * x + 0.821683206330385
	Samples	28

ANEXO VII
ARTÍCULO DE REVISTA N° 3
DYNA



DYNA

<http://dyna.medellin.unal.edu.co/>

Variation analysis of organochlorine pesticides in waters and sediments from a tropical river

Samuel Felipe Cárdenas-Izaguirre a & Adriana Mercedes Márquez-Romance a & Edilberto Guevara-Pérez a
 a Centro de Investigaciones Hidrológicas y Ambientales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo,
 Venezuela. sfcardenas@uc.edu.ve, ammarquez@uc.edu.ve, eguevara@uc.edu.ve

Received: September 6th, 2012. Received in revised form: November 1th, 2013. Accepted: November 25th, 2013.

Abstract

In this paper, it is analyzed the temporal variation of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from a river influenced by the activity in an agricultural field in a tropical country during the period 2013-2016. The novelty consists of increasing the studies of concentrations of OCPs in water and sediments of rivers for contributing to establish thresholds of concentrations that allow to protect the biota in soils and waters. The mean values of the OCPs dissolved in water and sorbed on sediments varied as follows: p,p'-DDT (0.001 – 0.022 µg.L⁻¹), (0.1 – 8.24 µg.kg⁻¹), o,p'-DDT (0.001-0.021 µg.L⁻¹), (0.51 – 5.76 µg.kg⁻¹), p,p'-DDD (0.001-0.01 µg.L⁻¹), (0.14 – 1.96 µg.kg⁻¹), p,p'-DDE (0.001-0.027 µg.L⁻¹), (0.52 – 7.32 µg.kg⁻¹), o,p'-DDE (0.001-0.041 µg.L⁻¹), (0.2 – 5.52 µg.kg⁻¹), Aldrin (0.004-0.053 µg.L⁻¹), (0.23 – 8.22 µg.kg⁻¹), Dieldrin (0.001-0.032 µg.L⁻¹), (1.13 – 6.82 µg.kg⁻¹), and Endrin (0.001-0.008 µg.L⁻¹), (1.16 – 7.60 µg.kg⁻¹). The management of OCPs by the activity in the agricultural field is being controlled.

Keywords: agricultural land, Aldrin, Dieldrin, Endrin, DDT, organochlorine pesticides, sediment, water

Análisis de la variación de plaguicidas organoclorados en aguas y sedimentos de un río tropical

Resumen

En este artículo, se analiza la variación temporal de los pesticidas organoclorados (POCs) en el agua y los sedimentos de un río influenciado por la actividad en un campo agrícola en un país tropical durante el período 2013-2016. La novedad consiste en aumentar los estudios de concentraciones de POC en agua y sedimentos de ríos para contribuir a establecer umbrales de concentraciones que permitan proteger la biota en suelos y aguas. Los POCs promedio disueltos en agua y sorbidos sobre sedimentos variaron de la siguiente manera: p,p'-DDT (0.001 – 0.022 µg.L⁻¹), (0.1 – 8.24 µg.kg⁻¹), o,p'-DDT (0.001-0.021 µg.L⁻¹), (0.51 – 5.76 µg.kg⁻¹), p,p'-DDD (0.001-0.01 µg.L⁻¹), (0.14 – 1.96 µg.kg⁻¹), p,p'-DDE (0.001-0.027 µg.L⁻¹), (0.52 – 7.32 µg.kg⁻¹), o,p'-DDE (0.001-0.041 µg.L⁻¹), (0.2 – 5.52 µg.kg⁻¹), Aldrin (0.004-0.053 µg.L⁻¹), (0.23 – 8.22 µg.kg⁻¹), Dieldrin (0.001-0.032 µg.L⁻¹), (1.13 – 6.82 µg.kg⁻¹), y Endrin (0.001-0.008 µg.L⁻¹), (1.16 – 7.60 µg.kg⁻¹). El manejo de POCs por la actividad en el campo agrícola está siendo controlando.

Palabras clave: tierras agrícolas, Aldrin, Dieldrin, Endrin, DDT, pesticidas organoclorados, sedimentos, agua

1 Introduction

The study presents the temporal variation of the Organochloride Pesticides (OCPs) measured in a river influenced by the agricultural activities developed in a tropical country. Although the use of these pesticides has been banned in several countries, the results show that their metabolites continue to be found in environmental samples due to their long half-life. The OCPs are synthetic pesticides that belong to the group of chlorinated hydrocarbon derivatives [1]. Some of these are considered persistent organic pollutants (POPs) that resist degradation and thus remain in the environment for years [2]. In human fats, the OCP's accumulation levels reached in proofs done on humans corresponded to the p,p'-DDE by comparing with other DDTs [3]. Regarding to fish fats, it has been found a bioaccumulation factor, which can vary in the order to 10^4 to 10^5 in most of water bodies [3].

At the end of the 20th century, most of the studies were developed to characterize the concentration of DDT and its congeners on soils and sediments in agricultural land and rivers [4-10]. In these, the forms of DDTs sampled were p,p'-DDT and o,p'-DDT, the congeners mainly sampled were p,p'-DDD and p,p'-DDE. The measured concentrations of DDTs have commonly varied between 10^{-1} - 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dry weight for soils and sediments and 10^{-2} - 10^{-1} $\mu\text{g.L}^{-1}$ for water [4-10] (Table 1). From the beginning of 21th century to the present, the studies have extended the variety of OCPs examined in both, soils and water [11-34]. From 24 studies, 63% were made in soils and sediments (10^{-1} - 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dry weight), 29% in water and sediments (10^{-2} - 10^{-1} $\mu\text{g.L}^{-1}$, 10^{-1} - 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dry weight), 8% in water (10^{-2} - 10^{-1} $\mu\text{g.L}^{-1}$) [11-34] (Table 1).

In Venezuela, [35] characterized OCPs and physicochemical parameters in water and sediments of the Tucutunemo river. In water, total concentrations of OCPs varied in the order of 10^{-2} $\mu\text{g.L}^{-1}$, below the regulation of the Bolivarian Republic of Venezuela. In the sediments, the total concentrations of OCPs ranged in the order of 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. This investigation presents the results of OCPs measured in water and sediments in the Tucutunemo River during the dry and rainy seasons for the period 2013-2016. The purpose implies to determine the levels of the concentrations of the OCPs in water and sediments of rivers for contributing to establish thresholds of concentrations that allow protecting the biota in soils and waters in tropical rivers.

2 Study Area

The study area is the Tucutunemo river basin located in the central region of Venezuela (Fig. 1). The water and sediment monitoring stations on the river are three located in the zones of basin (Fig. 1): E1: $67^{\circ}23'26.485''\text{W}$ and $10^{\circ}4'46.74''\text{N}$, E2: $67^{\circ}26'1.54''\text{W}$ and $10^{\circ}4'25.33''\text{N}$, E3: $67^{\circ}27'45.907''\text{W}$ and $10^{\circ}3'23.173''\text{N}$. The land use and land cover detected are (Fig. 1): 1) vegetation (18.92 km^2 , 16%, 0.01), 2) agricultural (30.08 km^2 , 25%, 0.13), 3) degraded soil (69.95 km^2 , 59%, 0.28).

3 Methods

In this study, the method applied to analyze the temporal variation of organochlorine pesticides in the Tucutunemo River includes the following stages:

- Selection of monitoring stations of OCPs:** three water and sediment monitoring stations were selected from upstream of the basin to the 15000 m (E1), mean 10000 m (E2) and low 5000 m regarding to the outlet of basin (Fig. 1).
- Collection of samples of OCPs:** the water samples were collected in the middle of each cross section. The soil samples were captured from a layer of 10 cm in the river banks. In both cases, the samples were collected with a frequency of every six months, in two seasons: dry (April) and rainy (October) during the period 2013-2016.
- Analytical determination in the laboratory of OCPs:** For the determination and quantification of analytes, a gas chromatograph with electronic capture detector, brand SHIMADZU, model GC-14B, was used in the laboratory of Environment Ministry. The OCPs involved are eight: p,p'-DDT (1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane), o,p'-DDT (1,1,1-Trichloro-2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane), p,p'-DDD (1,1,1-Trichloro-2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane), p,p'-DDE (2,2-Bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene), o,p'-DDE (2-(2-Chlorophenyl)-2-(4-

chlorophenyl)-1,1-dichloroethene), Aldrin (1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,2,4 α ,5,8,8 α -hexahidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftalina), Dieldrin (1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxi-1,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -octahidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftalina) and Endrin (C₁₂H₈C₁₆O). The limits of detection of the OCPs dissolved in water were of 0.001 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and sorbed in sediments was of 0.01 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ [36].

d) Analysis of variation of OCPs: the results of variation of OCPs were compared with other studies indicated in Table 1. The studies were selected in correspondence with the characterization of the OCPs dissolved in surface waters and sorbed on sediments from rivers during the period 1980-2020. The selected period began a decade above in which a group of OCPs were banned in the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in the early 1970s, including DDT and its metabolites likewise DRINs (Aldrin, Dieldrin and Endrin) [37-39]. The ban of OCPs was due to its harmful effects, including high environmental persistence, chemical stability, high lipophilicity, long-range transportation, chronic and acute toxicities, and bioaccumulation [37-39]. The OCP's statistical analysis consisted of estimating parameters such as mean and standard deviation for dry and rainy seasons during the period 2013-2016 (Tables 2 - 5).

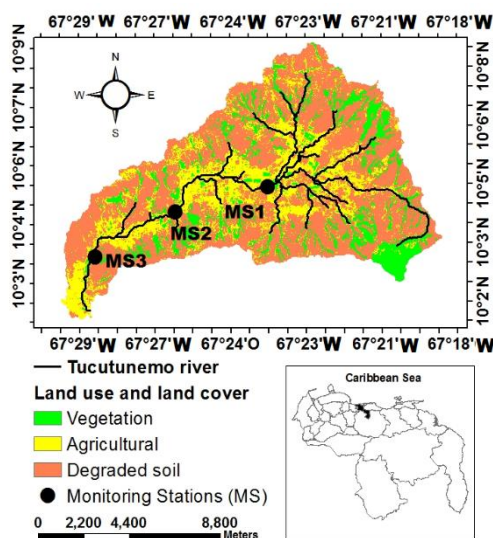


Figure 1. Land use and land cover in the Tucutunemo river basin, Venezuela.
Source: The Authors

4 Results

As a sample, the mean concentrations in the water of the Tucutunemo river for p,p'-DDT varied between 0.002 and 0.009 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in dry season while these varied between 0.009 and 0.016 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in rainy season (Table 2). The mean concentrations in water of the Tucutunemo River for Aldrin varied between 0.0023 and 0.034 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in dry season while these varied between 0.004 and 0.013 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in rainy season (Table 3). The mean concentrations in sediments of Tucutunemo riverbed for p,p'-DDT varied between 0.77 and 4.28 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ in dry season while these varied between 1.87 and 7.66 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ in rainy season (Table 4). The mean concentrations in sediments for Aldrin varied between 2.03 and 4.8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ in dry season while these varied between 3.19 and 7.61 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ in rainy season (Table 5).

N°	Ref.	Type of POC	U nit	Concentrati on ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Concentrati on ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	[4]	1,2,3	1	3	
2	[5]	1,2,4	1	3	
3	[6]	1,3,4	1	3	
4	[7]	1,4,5,6,7	3	6	2
5	[8]	1,4	1	3	
6	[9]	1,3,4,6,8	1	3-7	
7	[10]	1	1	4	
8	[11]	1,3,4,7,8,9	1	3	
9	[12]	1	3	3	3
10	[13]	1,3,4,7,8,9	3	3	3
11	[14]	1,3,4	1	3-5	
12	[15]	1,3,4	1	3	
13	[16]	1,3,4,6	1	3	
14	[17]	1,3,4	2		1
15	[18]	1	1	3	
16	[19]	1	1	3	
17	[20]	1,3,4	3	3	3
18	[21]	1,3,4,6	1	1	
19	[22]	1,3,4,7,8,9	1	3	
20	[23]	1,3,4,7,8,9	1	3	
21	[24]	1,3,4,7,8,9	1	3	
22	[25]	1,2,3,4,5,6	2		1
23	[26]	1,4	3	3	2
24	[27]	1,3,4	1	3-4	
25	[28]	1,3,4,6	3	2	2
26	[29]	1,3,4,7,8,9	1	2	
27	[30]	1,3,4, 8,9	1	3	
28	[31]	1,3,4,7,8,9	1	3	
29	[32]	1,3,4,7,8,9	1	3	
30	[33]	1, 7,8,9	3	1	
31	[34]	1	3	1-2	

Table 1 Comparison of organochlorine pesticides characteristics in water and sediments.

Type of OCPs: 1) p.p'-DDT, 2) o.p'-DDD, 3) p.p'-DDE, 4) o.p'-DDE, 5) o.p'-DDE, 6) o.p'-DDT, 7) Aldrin, 8) Dieldrin, 9) Endrin. B) Study unit: 1) Sediments, 2) Water, 3) Sediment and Water. C) Sediment concentration ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ dry weight): 1) 10^{-3} - 10^{-2} , 2) 10^{-2} - 10^{-1} , 3) 10^{-1} - 10^1 , 4) 10^1 - 10^2 , 5) 10^2 - 10^3 , 6) 10^2 - 10^5 , 7) 10^5 - 10^7 . D) Water concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$): 1) 10^{-7} - 10^{-2} , 2) 10^{-2} - 10^{-1} , 3) 10^{-1} - 10^1 , 4) 10^1 - 10^2 , 5) 10^2 - 10^3 , 6) 10^2 - 10^5 .

Source: The Authors

5 Discussion

5.1 Variation analysis of OCPs dissolved in waters of a tropical river with respect other studies.

By comparing the concentrations of the DDTs found in the water of the Tucutunemo river (Table 2), which varied between 10^{-2} – and $10^1 \mu\text{g.L}^{-1}$ with those found in six studies (Table 1), ranging between 10^{-2} – $10^1 \mu\text{g.L}^{-1}$, it was found that the variation of the DDTs was not significant. The highest concentrations obtained in the water of the Tucutunemo river corresponded to p.p'-DDE by comparing with other DDTs (Table 2). The origin of p.p'-DDE in the water of the Tucutunemo river could be an anaerobic or aerobic biodegradation of p.p'-DDT or a

mobility in the water-sediment interface from the sediments in the riverbed to water by a desorption process.

The concentrations of the DRINs obtained in the water of the Tucutunemo river resulted ranging from 10^{-2} to $10^1 \mu\text{g.L}^{-1}$, as it is shown in the Table 3, which were found lower in an order of 10 times than those shown in Table 1, which varied between 10^{-1} and $10^1 \mu\text{g.L}^{-1}$. The concentrations of the DRINs in the Tucutunemo River varied from the dry to the rainy seasons in the order of 10^{-1} . The highest values corresponded to Aldrin by comparing with other OCPs.

The technical-grade DDT is a mixture of three chemical compounds: p.p'-DDT (65-85%), o.p'-DDT (15-21%) and of very small amounts of o.o'-DDT (<4%) [37]. DDT can be biodegraded under aerobic and anaerobic conditions [37]. In vitro studies suggest that the ring excision stage of DDT requires the enzyme oxygenase to transform to DDE in the former stage under aerobic conditions [40]. The anaerobic conditions optimize the decomposition of DDT by catalysis performed due to the reductive dehalogenase enzyme to produce DDD [41].

The mechanism of reductive dehalogenation is hydrogenolysis, also known as hydrodehalogenation, which involves the replacement of a halogen atom by a hydrogen atom [41]. DDD has been used as a pesticide, but its use has been more limited compared to DDT [37]. The main forms of organochlorine pesticides such as DDT and DDD are being applied in the soils of agricultural plots of the Tucutunemo river basin. Once these pesticides are released into the air or onto crops, they can be subjected to three processes [41]: 1) transport, 2) transformation or 3) accumulation.

The deposition process can transport the pesticide from the air to the ground [37, 41]. The pesticide may be sorbed onto soil particles and retained some time. Once the soil particle is saturated with the

pesticide, the excess can be returned by dissolution to the water that drains over the agricultural fields and transported to the water bodies as rivers and water reservoir, through a process known as desorption [41].

Sampling Campaign	Aldrin $\mu\text{g.L}^{-1}$	Dieldrin $\mu\text{g.L}^{-1}$	Endrin $\mu\text{g.L}^{-1}$
	μ	μ	μ
E1 April 2013	0.002	0.001	0.001
E1 April 2014	0.019	0.001	0.020
E1 April 2015	0.034	0.007	0.004
E1 April 2016	0.003	0.003	0.001
E1 October 2013	0.011	0.001	0.001
E1 October 2014	0.011	0.002	0.011
E1 October 2015	0.020	0.018	0.001
E2 April 2013	0.012	0.001	0.004
E2 April 2014	0.009	0.003	0.017
E2 April 2015	0.009	0.023	0.007
E2 April 2016	0.002	0.003	0.003
E2 October 2013	0.005	0.002	0.005
E2 October 2014	0.021	0.002	0.011
E2 October 2015	0.012	0.008	0.001
E3 April 2013	0.026	0.002	0.002
E3 April 2014	0.026	0.003	0.028
E3 April 2015	0.003	0.022	0.003
E3 April 2016	0.013	0.002	0.001
E3 October 2013	0.004	0.006	0.002
E3 October 2014	0.010	0.003	0.002
E3 October 2015	0.012	0.021	0.002

Table 2

Statistical parameters of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) concentrations in terms of its isomers and congeners in three water-sampling stations of the Tucutunemo River, Venezuela, during the period 2013-2016. Source: The Authors

In the agricultural field of the Tucutunemo river basin, the sediment transport process has its origin in the water erosion. The terrain slope in the agricultural plots is less than 15% (Fig. 1). The water provided by the irrigation in the agricultural plots drains to the Tucutunemo river in a segment with a slope of the land from 6% upstream to 3% downstream close the outlet of the basin (Fig. 1). In the soil, microorganisms biodegrade DDT to its isomers such as DDE and DDD under anaerobic conditions [40]. Both DDT as its isomers are being transported to the Tucutunemo River dissolved in water or adsorbed in sediments. The Aldrin applied to

agricultural plots can be subjected to chemical and biochemical processes: retardation and biodegradation, respectively. In the case of biodegradation, once the Aldrin has been desorbed from the agricultural soil towards the solution-mass and it is in an aqueous phase, the bioavailability of Aldrin is increased and a biochemical transformation can occur. It might be carried out by the microorganisms contained in the agricultural soil, converting Aldrin to Dieldrin [41]; according to which the oxygenase enzyme influences the metabolism by catalyzing the insertion of an oxygen atom present between doubly bound carbon atoms forming a triangular arrangement, known as epoxide [38, 41]. This biodegradation could lead to a process of attenuation of Aldrin in the agricultural soils of the Tucutunemo river basin.

Table 3.

The concentrations of DRINs in three water-sampling stations of the Tucutunemo River, Venezuela, during the period 2013-2016. Source: The Authors

Sampling Campaign	p.p'-DDT $\mu\text{g.L}^{-1}$	o.p'-DDT $\mu\text{g.L}^{-1}$	p.p'-DDD $\mu\text{g.L}^{-1}$	p.p'-DDE $\mu\text{g.L}^{-1}$	o.p'-DDE $\mu\text{g.L}^{-1}$
	μ	μ	μ	μ	μ
E1 April 2013	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002
E1 April 2014	0.009	0.005	0.007	0.008	0.006
E1 April 2015	0.009	0.004	0.001	0.001	0.004
E1 April 2016	0.010	0.002	0.001	0.005	0.004
E1 October 2013	0.014	0.007	0.002	0.004	0.007
E1 October 2014	0.014	0.011	0.003	0.012	0.008
E1 October 2015	0.016	0.001	0.001	0.006	0.009
E2 April 2013	0.004	0.010	0.002	0.002	0.006
E2 April 2014	0.005	0.029	0.012	0.007	0.003
E2 April 2015	0.005	0.010	0.002	0.002	0.003
E2 April 2016	0.003	0.004	0.001	0.004	0.002
E2 October 2013	0.009	0.006	0.002	0.004	0.006
E2 October 2014	0.011	0.011	0.009	0.012	0.015
E2 October 2015	0.015	0.001	0.001	0.013	0.021
E3 April 2013	0.005	0.007	0.005	0.004	0.004
E3 April 2014	0.003	0.045	0.012	0.007	0.003
E3 April 2015	0.003	0.010	0.001	0.001	0.003
E3 April 2016	0.002	0.001	0.003	0.004	0.003
E3 October 2013	0.006	0.006	0.006	0.009	0.006
E3 October 2014	0.007	0.010	0.009	0.010	0.022
E3 October 2015	0.008	0.004	0.004	0.004	0.026

The transport of the OCPs and its isomers in the Tucutunemo River has a trend to occur under a condition of steady flow. In the steady flow [42], the properties of the fluid do not depend on time. In the Tucutunemo river, the flow rate took values in the order of $10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ between dry and rainy seasons for 2015 [35]. These three characteristics represented by two concentration gradients are an indication that the primary OCPs such as: p.p'-DDT, Aldrin, Dieldrin, and Endrin are being applied to agricultural soils permanently in the settlement of the Tucutunemo river basin.

5.2 Variation analysis of OCPs sorbed on sediments of a tropical river with respect other studies.

By comparing concentrations of DDTs sorbed in sediments of the Tucutunemo

riverbed (Table 4), which varied between 10^{-1} – 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ with those reported in 20 studies presented in the Table 1, ranging from 10^{-1} to 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, it was found that the variation was not significant.

Sampling Campaign	p.p'-DDT $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ	o.p'-DDT $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ	p.p'-DDD $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ	p.p'-DDE $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ	o.p'-DDE $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ
E1 April 2013	1.53	0.99	0.33	1.42	0.95
E1 April 2014	1.27	0.93	1.26	2.43	1.01
E1 April 2015	1.30	1.01	0.32	2.43	1.01
E1 April 2016	2.49	0.41	0.35	2.68	1.11
E1 October 2013	1.87	1.59	0.33	2.17	1.09
E1 October 2014	3.25	0.76	0.38	3.51	1.35
E1 October 2015	5.56	2.81	0.47	4.67	3.14
E2 April 2013	2.17	1.05	0.41	2.67	1.57
E2 April 2014	1.16	3.13	0.98	1.13	1.27
E2 April 2015	0.77	1.27	0.34	1.13	1.27
E2 April 2016	2.37	1.12	0.30	2.31	1.70
E2 October 2013	2.03	1.32	0.29	2.18	1.64
E2 October 2014	2.07	0.58	1.36	1.90	2.42
E2 October 2015	5.90	5.31	1.19	6.13	5.18
E3 April 2013	1.69	1.25	1.12	2.03	1.84
E3 April 2014	1.16	3.89	0.97	1.80	1.09
E3 April 2015	1.16	1.09	0.47	1.80	1.09
E3 April 2016	4.28	1.77	0.64	2.47	2.93
E3 October 2013	2.10	1.22	1.04	2.58	2.45
E3 October 2014	3.05	0.90	1.12	2.76	2.85
E3 October 2015	7.66	4.35	1.55	6.13	4.00

The concentrations of DDTs in sediments were higher in the dry season than rainy season in an order from 2 to 6 times. The highest values were found for p.p'-DDT and p.p'-DDE (Table 4).

Table 4.
Concentrations of dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) in terms of its isomers and congeners in three sediment-sampling stations of the Tucutunemo river, Venezuela, during the period 2013-2016. Source: The Authors

With respect to the concentrations of DRINs sorbed on sediments of the Tucutunemo River, these varied between 10^{-1} and 10^2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Table 5). By comparing these results with nine studies shown in Table 1, in which, the DRINs sorbed on sediments varied from 10^{-1} to 10^1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, it was found that the riverbed contains concentrations higher than those shown in Table 1 in an order of 10^2 times. The concentrations of DRINs were higher in the dry season than rainy season in the order of 10 times. The highest values were found for Aldrin with regard to the remaining DRINs.

With regard to DRINs biodegradation, Aldrin is biodegraded to Dieldrin; due to influence of the oxygenase enzyme on microbial metabolism by catalyzing the insertion of an oxygen atom present between doubly bound carbon atoms forming a triangular arrangement, known as epoxide [39, 40]. Endrin can degrade when exposed to high temperatures or light, forming mainly ketone and Endrin aldehyde and has low water solubility [41].

Although biodegradation and sorption-desorption processes might be occurring in the agricultural soils of the Tucutunemo river basin; the primary pollutants are not being attenuated, which means that there is a permanent and current use of the OCPs in the agricultural soils of the Tucutunemo river basin.

In the agricultural soils might be occurring chemical and biochemical processes such as retardation and biodegradation. The former would correspond to sorption / desorption processes, while in the latter, the main strategies used by microorganisms to feed OCPs would consist of the following metabolic pathways [41]: oxidation as epoxidation, reduction transformations as reductive dehalogenation and hydrolytic transformations such as dehydrohalogenation.

In agricultural soils, the main transport of OCPs occurs by water erosion and runoff. In the river, the transport nature of OCPs in waters and sediments can be given by processes of the type: advective, molecular diffusion, turbulent diffusion, and hydrological cycle as rainfall-runoff [41].

5.3 Variation analysis of OCPs dissolved in waters and sorbed on sediments of a tropical river with respect legislation.

In Venezuela, Sanitary Standard (1998) [43] regulates the maximum contaminant level in drinking water for OCPs as follows: DDT and its metabolites ($0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$), Aldrin ($0.03 \mu\text{g.L}^{-1}$) and Dieldrin ($0.03 \mu\text{g.L}^{-1}$). By comparing the average OCPs measured in the water samples of the Tucutunemo River with legislation, it was found that the observed values are slightly lower than the maximum level for the OCPs established in the legislation.

With respect to the maximum level of OCPs in soil, the Department of toxic substances control of California Environmental Protection Agency in 2010 established the soil screening numbers (mg.kg^{-1} soil) for nonvolatile chemicals based on total exposure to contaminated soil: inhalation, ingestion and dermal absorption. By comparing the mean values of OCPs determined in sediments of river with environmental regulation of California Environmental Protection Agency [44], it was found that the observed values were lower than the maximum contaminant level for the OCPs established by the California human health screening levels, as a reference.

Sampling Campaign	Aldrin $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ	Dieldrin $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ	Endrin $\mu\text{g.kg}^{-1}$ μ
E1 April 2013	2.79	0.99	1.15
E1 April 2014	3.46	2.89	1.73
E1 April 2015	3.46	1.40	2.59
E1 April 2016	3.98	1.26	1.24
E1 October 2013	3.19	1.14	1.39
E1 October 2014	5.21	1.61	1.68
E1 October 2015	5.46	3.12	2.06
E2 April 2013	2.03	1.17	1.15
E2 April 2014	2.57	4.37	1.29
E2 April 2015	2.57	2.99	5.91
E2 April 2016	4.80	2.75	1.18
E2 October 2013	3.75	1.16	1.69
E2 October 2014	5.56	3.33	1.90
E2 October 2015	5.84	4.73	2.46
E3 April 2013	3.16	1.62	1.31
E3 April 2014	2.15	2.55	4.03
E3 April 2015	2.15	6.58	6.82
E3 April 2016	4.37	2.54	2.01
E3 October 2013	3.65	1.69	1.62
E3 October 2014	4.67	3.57	1.31
E3 October 2015	7.61	6.16	7.43

Table 5.
Concentrations of organochlorine pesticides in three sediment-sampling stations of the Tucutunemo River, Venezuela, during the period 2013-2016. Source: The Authors

In general, the banned OCPs are being applied in many countries despite the prohibition of the Stockholm Convention [45]. In the agricultural fields of Tucutunemo river basin, the dose of applied OCPs would lead to the potential use in water and soils, implying that the management of the basin by the community of farmers is guaranteeing the protection of the means of soil, water and biota.

6 Conclusions

This study has contributed to increase the knowledge about the characterization of OCPs in water

and sediments in a tropical river. The characterization of OCPs in water and sediments resulted similar to those found on a sample of 31 studies, 68% of studies in sediments and soils, 26% studies in water and sediments at the same monitoring campaigns, and 6 % studies in water.

The organochlorine pesticides that include DDTs and DRINs are currently being applied to control insects in agricultural crops of a tropical basin. The temporal variation analysis of OCPs in water and sediments of river during the period 2013-2016 reveals that three processes could be occurring: 1) accumulation, 2) transformation (biodegradation) and 3) transport (agricultural runoff, diffusion - advection and sorption- desorption).

When comparing with the environmental regulation to control of drinking water and OCPs in soil, it was found that observed values of OCPs in water and sediments are lower than the environmental regulation thresholds.

7 References

- [1] Jayaraj, R., Megha, P., & Sreedev, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment, *Interdisciplinary toxicology*, 9(3-4), pp. 90-100, 2016. doi: 10.1515/intox-2016-0012.
- [2] Yadav, I.C., Devi, N.L., Syed, J.H., Cheng, Z., Li, J., et al., Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: a comprehensive review of India, *Sci. Total Environ.* 511, pp. 123–137, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X2008000400005>
- [3] Shi, L. L., Shan, Z. J., Kong, D. Y., & Cai, D. J. The health and ecological impacts of organochlorine pesticide pollution in China: Bioaccumulation of organochlorine pesticides in human and fish fats, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2006. 12(2), pp. 402-407. <https://doi.org/10.1080/10807030500536843>
- [4] Boon, J. P., Van Zantvoort, M. B., Govaert, M. J. M. A., & Duinker, J. C. Organochlorines in benthic polychaetes (*Nephtys* spp.) and sediments from the southern North Sea. Identification of individual PCB components, *Netherlands Journal of Sea Research*, 19(2), pp. 93-109, 1985. [https://doi.org/10.1016/0077-7579\(85\)90013-4](https://doi.org/10.1016/0077-7579(85)90013-4)
- [5] Calamari, D., Bacci, E., Focardi, S., Gaggi, C., Morosini, M., & Vighi, M. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 25(8), pp.1489-1495, 1991. <https://doi.org/10.1021/es00020a020>
- [6] Hussain, A., Maqbool, U., & Asi, M. Studies on dissipation and degradation of 14C-ddt and 14C-dde in Pakistani soils under field conditions, *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 29(1), pp. 1-15, 1994. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601239409372853>
- [7] Abou-Arab, A. A. K., Gomaa, M. N. E., Badawy, A., & Naguib, K. Distribution of organochlorine pesticides in the Egyptian aquatic ecosystem, *Food Chemistry*, 54(2), pp.141-146, 1995. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)00153-V](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)00153-V).
- [8] Albanis, T. A., Danis, T. G., & Hela, D. G. Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, NW Greece), *Science of the total environment*, 171(1-3), pp. 85-93, 1995. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04667-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04667-5)
- [9] Aigner, E. J., Leone, A. D., & Falconer, R. L. Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soils from the US corn belt, *Environmental Science & Technology*, 32(9), pp. 1162-1168, 1998. <https://doi.org/10.1021/es970750h>
- [10] Fernandez, M. A., Alonso, C., González, M. J., & Hernandez, L. M. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain), *Chemosphere*, 38(1), pp. 33-43, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00167-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00167-2)
- [11] Doong, R. A., Peng, C. K., Sun, Y. C., & Liao, P. L. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan, *Marine Pollution Bulletin*, 45(1-12), pp. 246-253, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00102-9)
- [12] Feng, K., Yu, B. Y., Ge, D. M., Wong, M. H., Wang, X. C., & Cao, Z. H. Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil–water system: I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region, *Chemosphere*, 50(6), pp. 683-687, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00204-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00204-7)
- [13] Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J., & Yu, G. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China, *Chemosphere*, 52(9), pp. 1423-1430, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00478-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00478-8)
- [14] Chen, L., Ran, Y., Xing, B., Mai, B., He, J., Wei, X., Fu J., & Sheng, G. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China, *Chemosphere*, 60(7), pp. 879-890, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.011>
- [15] Chen, S. J., Luo, X. J., Mai, B. X., Sheng, G. Y., Fu, J. M., & Zeng, E. Y. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea, *Environmental science & technology*, 40(3), pp. 709-714, 2006. <https://doi.org/10.1021/es052060g>.
- [16] Li, J., Zhang, G., Qi, S. H., Li, X. D., & Peng, X. Z. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China, *Science of the total environment*, 372, pp. 215–224, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.023>
- [17] Zhou, R., Zhu, L., & Chen, Y. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3), pp. 277-287, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9683-5>.
- [18] Guo, L., Qiu, Y., Zhang, G., Zheng, G. J., Lam, P. K. S., & Li, X. Levels and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fishes from the Pearl River estuary and Daya Bay, South China, *Environmental Pollution*, 152, pp. 604–611, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.067>.

- [19] Wong, F., Alegria, H. A., Jantunen, L. M., Bidleman, T. F., Salvador-Figueroa, M., Gold-Bouchot, G., Ceja-Moreno V., Waliszewski S.M., & Infanzon, R. Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: chemical profiles and potential for soil emissions. *Atmospheric environment*, 42(33), pp. 7737-7745, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.028>.
- [20] Yu, M., Luo, X., Chen, S., Mai, B., & Zeng, E. Y. Organochlorine pesticides in the surface water and sediments of the Pearl River Estuary, South China, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1), pp. 10-17, 2008. <https://doi.org/10.1897/07-055.1>
- [21] Guan, Y. F., Wang, J. Z., Ni, H. G., & Zeng, E. Y. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: assessment of mass loading, input source and environmental fate, *Environmental Pollution*, 157(2), pp. 618-624, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.08.011>.
- [22] Liu, Y., Song, C., Li, Y., Liu, Y., & Song, J. The distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of Bohai Sea Bay, China, *Environmental monitoring and assessment*, 184(4), pp. 1921-1927, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2089-4>.
- [23] El Nemr, A., Moneer, A. A., Khaled, A., & El-Sikaily, A. Contamination and risk assessment of organochlorines in surface sediments of Egyptian Mediterranean coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 38(1), pp. 7-21., 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2012.08.001>.
- [24] Salem, D. M. A., Khaled, A., & El Nemr, A. Assessment of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the Egyptian Mediterranean Coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 39(3), pp. 141-152, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2013.11.001>
- [25] Huang, Y., Xu, Y., Li, J., Xu, W., Zhang, G., Cheng, Z., Liu, J., Wang, Y., & Tian, C. Organochlorine pesticides in the atmosphere and surface water from the equatorial Indian Ocean: enantiomeric signatures, sources, and fate, *Environmental science & technology*, 47(23), pp. 13395-13403, 2013. <https://doi.org/10.1021/es403138p>
- [26] Kafilzadeh, F. Assessment of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from Lake Tashk, Iran, *Achievements in the Life Sciences*, 9(2), pp. 107-111, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.als.2015.12.003>
- [27] El Nemr, A., & El-Sadaawy, M. M. Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Mediterranean Sea (Egypt), *International Journal of Sediment Research*, 31(1), pp. 44-52, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2013.03.001>
- [28] Lu, H., & Liu, W. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in soil, water, and sediment from the Bahe River, China, *Environmental Forensics*, 17(1), pp. 80-86, 2016. <https://doi.org/10.1080/15275922.2015.1133731>
- [29] Ragab, S., El Sikaily, A., & El Nemr, A. Concentrations and sources of pesticides and PCBs in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt, *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 42(4), pp. 365-374, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.09.007>
- [30] Duodu, G. O., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. Factors influencing organochlorine pesticides distribution in the Brisbane River Estuarine sediment, Australia, *Marine pollution bulletin*, 123(1-2), pp. 349-356, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.022>
- [31] Qu, C., Sun, Y., Albanese, S., Lima, A., Sun, W., Di Bonito, M., Qi S., & De Vivo, B. Organochlorine pesticides in sediments from Gulfs of Naples and Salerno, Southern Italy, *Journal of Geochemical Exploration*, 195, pp. 87-96, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.12.010>
- [32] Wang, W., Bai, J., Zhang, G., Wang, X., Jia, J., Cui, B., & Liu, X. Depth-distribution, possible sources, and toxic risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in different river sediment cores affected by urbanization and reclamation in a Chinese delta, *Environmental Pollution*, 230, pp. 1062-1072, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.068>.
- [33] Ogbeide, O., Chukwuka, A., Tongo, I., & Ezemonye, L. Relationship between geosorbent properties and field-based partition coefficients for pesticides in surface water and sediments of selected agrarian catchments: implications for risk assessment. *Journal of environmental management*, 217, pp. 23-37, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.065>.
- [34] Tham, T. T., Anh, H. Q., Trinh L.T., Lan, V. M., Truong, N. X., Yen, N. T. H., Anh, N. L., Tri T.M. & Minh, T. B. Distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in surface sediment from coastal areas of central Vietnam, *Marine pollution bulletin*, 144, pp. 28-35, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.009>
- [35] Cárdenas, S., Marquez, A., Guevara, E., & Rey, D. 2018. Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela. (*Characterization of organochlorinated pesticides in water and sediments, Tucutunemo River, Venezuela*). *Tecnología y Ciencias del Agua*, 9(5), pp. 131-169. <http://revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/view/1978>
- [36] APHA-AWWA-WPCF. Métodos normalizados para el análisis de las aguas potables y residuales. (*Standardized methods for the analysis of drinking water and wastewater*) Preparado y publicado conjuntamente por: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Ed. Díaz de Santos S.A., España, 2005. [date of reference, December 10th of 2020]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US9335741>
- [37] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (ATSDR). Toxicological profiles of DDT, DDE and DDD. Draft for public comment, US Department of Health and Human Services, United State of America, 2019, 486 P. [date of reference, December 10th of 2020]. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=81&tid=20>
- [38] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (ATSDR). Toxicological profiles for Aldrin/Dieldrin, US Department of Health and Human Services, United State of America, 2002, 354 P. [date of reference, December 10th of 2020]. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=317&tid=56>
- [39] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (ATSDR). Toxicological profiles for Endrin, Draft for public comment, US Department of Health and Human Services, United State of America, 2019, 202 P. [date of reference, December 10th of 2020]. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp89.pdf>
- [40] University of Minnesota Biocatalysis. (UMBBD). Biodegradation Database. DDT Pathway Map. USA, 1998. [date of reference, December 10th of 2020]. Available: http://umbbd.ethz.ch/ddt/ddt_image_map.html
- [41] Guevara E. Transporte y transformación de contaminantes en el ambiente y contaminación de las aguas (*Transport and transformation of pollutants in the environment and water pollution*) [online], Ministerio de Agricultura y Riego, Lima, Perú, 2016. [date of reference, December 10th of 2020]. Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.12543/3941>
- [42] Potter, M. C., & Wiggert, D. C. (2007). *Mecánica de fluidos*, 3ra. Edición, Thomson Learning, México.

ANEXO X

ARTÍCULO DE REVISTA N° 4
JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY MANAGEMENT
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/tqem.21791>

An approach to models for transport and transformation of organochlorine pesticides in rivers.

Samuel Felipe Cárdenas-Izaguirre , Adriana Mercedes Márquez-Romance, Edilberto Guevara-Pérez, Sergio Alejandro Pérez-Pacheco

Publicado por primera vez: 14 de agosto de 2021

<https://doi.org/10.1002/tqem.21791>

Abstracto

Este trabajo constituye una propuesta novedosa para predecir la tasa de acumulación-utilización para el transporte de plaguicidas organoclorados (POC) así como los coeficientes cinéticos de biodegradación de POC disueltos en agua y absorbidos en sedimentos en ríos tropicales. Se determinaron ocho POCs en aguas y sedimentos en las estaciones seca y lluviosa de 2013 a 2016. El modelo de transporte y transformación bioquímica se propuso en dos direcciones, a lo largo del río (dirección x) y a través del río (dirección z), proporcionando parámetros cinéticos vinculados a los de Monod ecuación bajo una condición de estado estacionario para POCs solubles y particulados, siendo útil para diseñar técnicas de biorremediación para restaurar cuerpos de agua.

1. INTRODUCCIÓN

At the end of the 20th century, the persistence of many modern organic pesticides in the environment led to great interest in their potentially harmful effects on wildlife and humans. From the 1960s to the present, studies of organochlorine pesticides (OCPs) were carried out on agricultural soils, sediments, and water bodies, mainly in relation to technical grade-DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane), whose grade that was generally used as an insecticide, was composed of up to 14 chemical compounds, of which only 65–80% was the active ingredient *p,p'*-DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethane] (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR, [2019](#)]; World Health Organization [WHO], [2017](#)), and their isomers such as *p,p'*-DDD [tetrachlorodiphenylethane] and *p,p'*-DDE [2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene].

DDT has been extensively used at the global scale for the control of vectors that transmit yellow fever, sleeping sickness, typhus, malaria, and other insect-transmitted diseases, with a peak production in 1963 (WHO, [2011](#)), although its use was restricted or banned in several countries that were contracting parties in the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) in the early 1970s, because of ecological considerations. DDT and its metabolites were designated as POPs and resistant to complete degradation by microorganisms in 1997 by the Governing Council of the United Nations Environment Program (WHO, [2017](#)). DDT and its metabolites are readily adsorbed onto sediments and soils, which can act both as sinks and as long-term sources of exposure. Because of its strong tendency to be adsorbed onto surfaces, most of DDT enters the water and remains firmly attached to soil particles. If it does find its way into the water, it is gradually lost by adsorption onto surfaces (International Programme on Chemical Safety [IPCS], [1989](#)).

Among the most important transport and transformation processes of OCPs that occur in the natural environment, the chemical or biochemical processes that affect the fate of these pollutants are lag and attenuation (Guevara, [2016](#)). The lag is a consequence of the processes that prevent the transfer of polluting substances by immobilization. Among the examples of chemical reactions that produce it include sorption and precipitation. Immobilized pollutants are not transformed. Lagged OCPs can return to their soluble state after a long period of time, producing a long trail of contamination. For instance, the soil–water partition coefficient of the DDTs has been reported in the order of 6 (> 5), being classified as hardly mobile to immobile compounds (Food and Agriculture Organization [FAO], [2000](#)).

In the case of DRINs (aldrin, dieldrin, and endrin), the represents a slight to hard mobility. With regard to the attenuation, the value of the degradation is given by half-life (DT_{50}). DT_{50} is a measure of the amount of time it takes for 50% of the parent compound to disappear from soil or water by transformation (biological or physicochemical processes). The DT_{50} for DDTs and DRINs sorbed in soil has been estimated as very slightly biodegradable, ranging from 4 to 30 years (FAO, [2000](#)).

In a tropical river within an agricultural basin, Cárdenas et al. ([2018](#), [2021](#)) characterized OCPs consisting of DDT and its isomers and DRINs dissolved in water and sorbed on sediments during the dry and rainy seasons in three monitoring stations distributed in a reach of 15 km of the Tucutunemo River, Venezuela. In these studies, it was found that the *p,p'*-DDT concentration dissolved in water was increased up to 10 times during rainy to dry seasons, indicating that permanent use of it is being carried out by farmers during the agricultural activity. Steady concentrations of the DTT isomers (e.g., *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDE) and aldrin isomers (e.g., dieldrin) demonstrated that the anaerobic and aerobic biodegradation processes occurred along the river and between climatic seasons, which were detected due to the monitoring campaigns implemented during 3 years.

Based on 31 studies developed in 12 countries worldwide (Cárdenas et al., [2021](#)), the concentrations of DDTs and DRINs examined over the decades of 1980 and 2010 that were found for both dissolved in water and sorbed on soils and sediments and varied around between 10^{-2} – 10^1 $\mu\text{g/L}$ and 10^{-1} – 10^1 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The observed persistence of technical-grade OCPs in the water, such as. *p,p'*-DDT, aldrin, dieldrin, and endrin for both the dry and rainy seasons in the Tucutunemo River at levels slightly lower than the range mentioned above, could be due to the sorption–desorption process in the water–soil interface from soil and sediments because of a continuous application in the agricultural soils of the Tucutunemo basin, being transported to the river by induced runoff due to irrigation or rainfall. As one of the main transformation processes, the biodegradation of OCPs by aerobic and anaerobic microorganisms might be the prevalent mechanism to increase concentrations in a 1:1 ratio of metabolites from technical-grade OCPs found in the Tucutunemo basin's water and sediments for both space (e.g., along the river) and time (e.g., from the dry to the rainy season). The persistence of OCPs in the environment for more than six decades has led to the development of tools for predicting pollutant transport and techniques for chemical and biochemical degradation. In contaminant transport modeling, parametric and nonparametric models have been used to estimate physical (e.g., advection), chemical (e.g., molecular diffusion), and biochemical processes.

With respect to the transport coefficients models, where the sorption–desorption process was included, Boithias et al. ([2014](#)) estimated the solid-water partition coefficient for modeling fluvial transport of a specific group of pesticides, by relating the observed pesticide concentrations sorbed on sediments and in dissolved phases; however, the analysis of this type of sorption mechanism supported by the adsorption process, defined as the accumulation of material at the solid–water interface has not been widely studied for the transportation of different OCPs in tropical rivers. The solid-water partition coefficient of the pesticides was increased according to the sequence Alachlor→Atrazine→Metolachlor→Tebuconazole→Isoproturon→Trifluralin, varying in the order between 10^{-3} and 10^{-2} m^3/g , being classified as highly mobile (FAO, [2000](#)). This model is an approach to explaining the mass transfer of pesticide from the dissolved phase in an aqueous medium to the sediment particulate phase.

Among the reported scarce experiences of organic compounds transformation along the rivers, most of the studies have been approaches under the nonsteady condition to determine kinetic coefficients for the removal rate of organic compounds by the biomass in the river bed. The disappearance kinetics of the 2,4 and 3,4-dichlorophenol in a fluvial system was estimated using a first-order relationship with respect to the distance along the 7 km of the Canagagigue Creek, Canada (Carey *et al.*, [1984](#), [1994](#)), obtaining mean values of the disappearance rate corresponding to 4.89×10^{-5} $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ and 4.19×10^{-6} $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$, respectively, the results suggested that the disappearance was due to degradation within the biofilm covering the stream bed and that the rate is controlled by diffusion of the chlorophenols across the water–biofilm interface. In another study, Lau ([1990](#)) calibrated a first-order kinetic model for the removal of organic carbon through the consumption of the bottom biofilm in an open channel length that varied between 12 and 14 km, finding a mean value of the disappearance rate of 0.45 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$. Another critical parameter is the substrate utilization rate by the biomass on organic compounds sorbed on sediments of the river, which has not been reported in the studies on the disappearance of organic compounds in fluvial systems.

With regard to the biochemical transformation models of contaminants in water and sediments, the evaluation of the rate of degradation of organic contaminants is essential to predict the extent to which contamination can spread and to estimate the time required to achieve acceptable levels. Monod's kinetics (Monod, [1949](#)) are widely used to characterize the biodegradation rates of organic contaminants. This expression has been successfully used to describe the rate of removal of organic compounds in laboratory studies where the domestic and industrial wastewater were the sole source of carbon and energy (Freytez *et al.*, [2019](#); Maldonado *et al.*, [2018a](#), [2018b](#), [2020](#), [2021](#); Márquez *et al.*, [2020](#)). For instance, for the chemical oxygen demand (COD) removal in an upflow anaerobic filter in two (UAF-2SS) and three separate (UAF-3SS) stages, the kinetic parameter, associated with the maximum substrate utilization rate, varied between 0.04 and 0.83 mg COD/mg biomass-day for low Volumetric Organic Loads (2–4.64 kg COD/m³-day) and between 0.52 and 7.12 mg COD/mg biomass-day, respectively (Maldonado *et al.*, [2021](#)). For a modified expression of Monod's equation, it has been determined

that varied in an order of 4.8 mg COD/mg biomass-day and 5.9 mg COD/mg biomass-day for UAF-2SS and UAF-3SS reactors for a microorganisms mass into the reactors of 670 mg (volatile suspended solids)/L (Maldonado-

Maldonado *et al.*, [2018a](#), [2018b](#), [2020](#); Márquez *et al.*, [2020](#)). The mean values of in the UAF-2SS and UAF-3SS are higher than those found in the oxic and anoxic phases of a sequencing batch reactor (SBR) in a proportion of 0.7 times (4.13 mg COD/mg biomass-day) (Freytez *et al.*, [2019](#)), distinguishing the performance of substrate utilization rate in UAF-2SS and UAF-3SS with respect to the SBR treatment process, as a hybrid system (suspended growth system-attached growth system). However, the limitations of using Monod's equation to model biodegradation rates in aquatic systems have not been widely tested and discussed (Battersby, [1990](#); Lau, [1990](#)).

The novelty to be demonstrated in this study consists of calibrating and validating models based on first-order relationships to estimate the kinetic parameters for the transport and removal of OCPs dissolved in water and sorbed on sediments by the bottom biomass in the bed of a tropical river. The specific objectives of this study were as follows: (i) to characterize the OCPs in the water and sediments of a tropical river from 2013 to 2016 and (ii) to formulate and parameterize the OCP's transport and transformation models, focusing on sediments and the water–sediment interface in a tropical river, by determining the ability of microorganisms present in the aquatic environment to degrade OCPs.

2 STUDY AREA

The study area was located in the Tucutunemo River basin in the north-central region of Venezuela, being delimited between the longitudes of coordinates 67°19'00" W and 67°29'00" W, and the latitudes of coordinates 10°02'00" N and 10°09'00" N (Cárdenas *et al.*, [2018](#), [2021](#)) (Exhibit [1](#)).

The Tucutunemo River's main stream had a length of 27 km and a total basin area of 110 km². Three water and sediment monitoring stations (MS) were located in the upper (MS1), middle (MS2), and lower (MS3) zones of the Tucutunemo basin (Exhibit [1](#)). Their geographic coordinates and altitude resulted: MS1: 67°23'5.37" W, 10°5'30.59" N, 615 meters above sea level (masl), MS2: 67°25'13.61" W, 10°5'9.19" N, and 577 masl, MS3: 67°28'29.51" W, 10°1'51.31" N, and 522 masl. The land use and land cover (LULC) distribution in the Tucutunemo basin was (Exhibit [1](#)): (1) vegetation: 26.67 km² (31.09%), (2) agricultural: 13.1 km² (12.53%), and (3) degraded soil: 58.73 km² (68.52%). LULC was obtained using a supervised classification technique applied through the ArcGIS V-10.0 toolbox on a Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI) satellite image under the world reference system with row and path: 004, 053, acquired on April 30, 2015, courtesy of the U.S. Geological Survey. The river was generated using the data set ASF DAAC ([2015](#)), which corresponded to ALOS PALSAR satellite's digital elevation model with corrected terrain for high radiometric resolution.

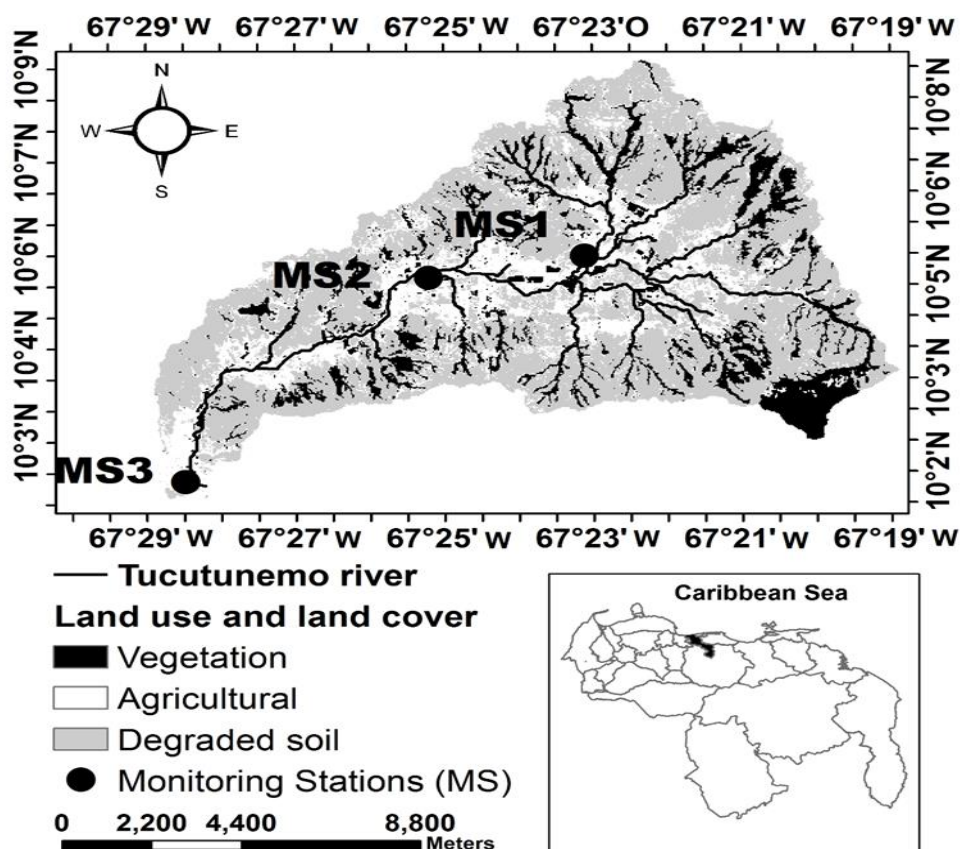


EXHIBIT 1

Open in figure viewerPowerPoint

Location of the monitoring stations (MS) of the OCPs along the Tucutunemo River, Venezuela. The Tucutunemo river basin is located in Aragua State, the north-central region of Venezuela. The land use and land cover were obtained using supervised classification technique from a Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI) satellite image under the world reference system with row and path: 004,053, acquired on April 30, 2015. The satellite image is a courtesy of USGS (2021) and it is available at <https://earthexplorer.usgs.gov/> (source: own elaboration).

3 METHODS

3.1 OCP sampling in water and sediments

Water and sediment samples were collected every 6 months, in the dry (April) and rainy (October) seasons, from 2013 to 2016. The water and sediment sampling was repeated every 3 days so that in each season, nine simple samples were collected, that is, three samples per station with three repetitions in each of them (Cárdenas et al., 2018, 2021). The water samples were manually collected in amber glass jars, of 1 L in capacity, with plastic lids, previously washed and sterilized, in the center line of the river's cross section, in the middle of the channel depth. The sediment samples were collected as a thin superficial sheet from a layer from 0 to 10 cm thick in the riverbed and riverbanks, with an approximate weight of 500 g and were placed in clean plastic bags of 2 kg capacity, identified as follows: Tucutunemo River, SEDIMENTS: MS1, S1, 04-15-2015. A total of 72 water and sediment samples were collected in 3 years.

The analytic determination of the OCPs was carried out in the Environmental Quality Laboratory of the Ministry of Ecosocialism, Housing, and Habitat, located in Maracay, Aragua state. A Shimadzu GC-14B gas chromatograph with capillary column equipped with an electron capture detector (Shimadzu C-R7A, Shimadzu, Kyoto, Japan) was

used to determine and quantify analytes. The conditions for the analysis of each sample were adjusted as follows: detector temperature, 320°C; injector temperature, 280°C; and column temperature, 230°C, according to criteria of Training Manual No. 430/1-74-012 (Environmental Protection Agency [EPA], [1974](#)), *Manual for the Determination of Residues for Organochlorinated Pesticides in Water* (COVENIN, [1987](#)), and Standard Methods (American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Pollution Control Federation, [2002](#)).

The chromatograph was calibrated using a kit of 14 OCPs that had been used in the past on agricultural plots in the Tucutunemo River basin: (1) aldrin [1,8,9,10,11,11-hexachlorotetracyclo[6.2.1.13,6.02,7]dodeca-4,9-diene], (2) dieldrin [1R,2S,3S,6R,7R,8S,9S,11R)-3,4,5,6,13,13-hexachloro-10-oxapentacyclo[6.3.1.13,6.02,7.09,11]tridec-4-ene], (3) endrin [3,4,5,6,13,13-hexachloro-10-oxapentacyclo[6.3.1.13,6.02,7.09,11]tridec-4-ene], (4) lindane, (5) heptachlor, (6) heptachlor epoxide, (7) alpha-benzenhexachloride (α -BHC), (8) β -BHC [beta-benzenhexachloride], (9) *p,p'*-DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane], (10) *p,p'*-DDE [2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene], (11) *p,p'*-DDD [tetrachlorodiphenylethane], (12) *o,p'*-DDT [1,1,1-trichloro-2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane], (13) *o,p'*-DDE [2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethene] and (14) *o,p'*-DDD [1-(2-chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane]. From this group, eight OCPs were selected, which were regularly involved in the determination of detectable concentrations that were used for statistical analysis. These OCPs were *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, aldrin, dieldrin, and endrin. The detection limits of the OCPs in water and sediments were 0.001 $\mu\text{g/L}$ and 0.01 $\mu\text{g/kg}$, respectively.

3.2 Pollutant transport modeling

The equilibrium relationship between the concentration of pollutants in the soil and the aqueous phase is called the adsorption isotherm that occurs at a constant temperature. The most widely used of these assume a linear relationship between aqueous and adsorbed concentrations according to Equation (1) (Boithias *et al.*, [2014](#); Guevara, [2016](#)):

$$C_{\text{sorbed}} = K_d C_{\text{dissolved}} \quad (1)$$

Where C_{sorbed} is mass absorbed per unit mass of sorbed onto the aquifer matrix or in the river bed (mass/mass), $C_{\text{dissolved}}$ the pollutant concentration in the water (mass/volume), and K_d a partition or linear distribution coefficient (volume/mass).

3.3 Biochemical transport and transformation modeling of substrates

3.3.1 Biochemical transport and transformation of the OCPs in a fluvial system

In this study, it is hypothesized that the transport and transformation processes of particulate and soluble substrates, represented as the concentrations of the OCPs dissolved in water and sorbed on sediments (C_{OCP}), by autochthonous microorganisms under anaerobic or aerobic conditions in a tropical river are approaches to those that occur in the reactors of biological filters. The substrate is transported and transformed by the innate biological mass (X) that inhabits the soil of the riverbed, forming a film known as biofilm (Exhibit 2) (Maldonado-Maldonado *et al.*, [2018a](#), [2018b](#), [2020](#), [2021](#); Márquez *et al.*, [2020](#)). The biofilm adheres to the soil solid matrix, for instance, the riverbed (Exhibit 2), at the interface between the aqueous and solid phases within the fluvial environment, similar to the biological filters (Maldonado-Maldonado *et al.*, [2018a](#), [2018b](#), [2020](#), [2021](#); Márquez *et al.*, [2020](#)). The biofilm is assumed to consist of an active part (X_A) and an inactive part, (X_G) (Exhibit 2). Intracellular reactions depend on the concentration of (X_A) and the level of intracellular substrate (Nielsen & Villadsen, [1992](#)).

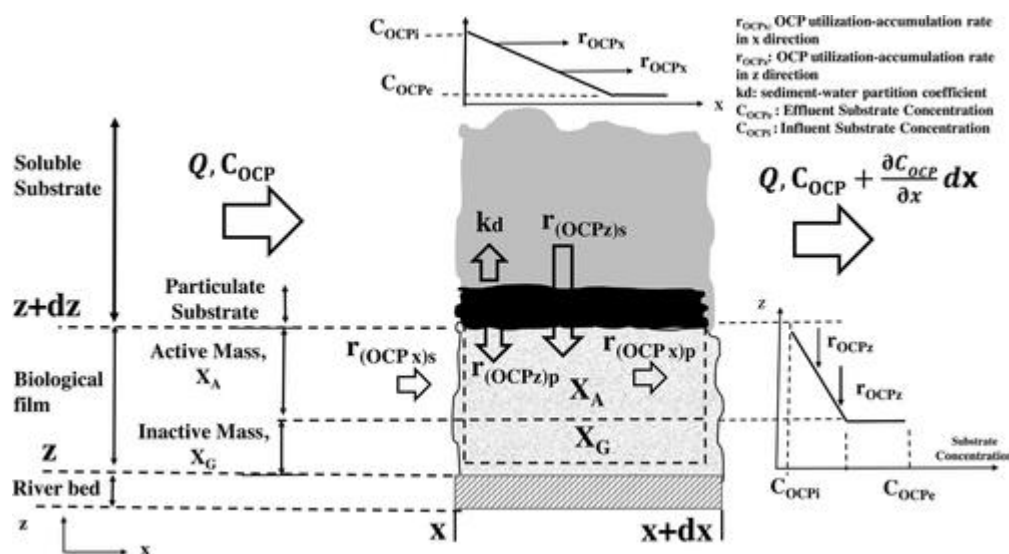


EXHIBIT 2

[Open in figure viewerPowerPoint](#)

Scheme of the kinetic models for transport and transformation of OCPs by the biofilm along and across the tropical river (source: own elaboration)

The proposed model for the accumulation–utilization rate of OCPs, expressed as r_{OCP} , under anaerobic or anaerobic conditions explains the performance of the biofilm that is formed with a specific growth rate (μ) together with a metabolic product having concentration (p) (Nielsen & Villadsen, [1992](#)) and OCP transport product by sorption–desorption processes. The specific product formation rate (r_p) and substrate accumulation–utilization rate (r_{OCP}) are given as linear functions of the specific cell growth rate (μ). The substrate accumulation–utilization rate (r_{OCP}) would be representing the transformation process of the OCPs combined with the transport process, causing accumulation because of the simultaneous occurrence of sorption–desorption processes along (x -direction) and across (z -direction) the riverbed, whose unit is obtained as mass/volume-length. The substrate accumulation–utilization rate (r_{OCP}) allows obtaining the kinetic parameters of the extracellular and intracellular metabolic processes, where the microorganisms in the biofilm act to degrade the particulate substrate (sediments) and readily assimilable (soluble) biodegradable substrate (Exhibit [2](#)).

3.3.2 Transformation mechanisms of OCPs

Transformation mechanisms of DDT and its isomers

Anaerobic degradation pathway of DDT involves the conversion to a series of dechlorinated analogues in the former route (Exhibit [3](#)) (Matsumura, [1973](#); University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database [UMBBD], [1998a](#)). The reductive dechlorination reaction constitutes to the major mechanism by which p,p' -DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis(p -chlorophenyl)ethane] is converted to p,p' -DDD [1,1-dichloro-2,2-bis(p -chlorophenyl)ethane], being carried out by the soil microorganisms (Plimmer et al., [1968](#)). Mendel and Walton ([1966](#)) showed that *Aerobacter aerogenes* and *Escherichia coli* were capable of effecting the conversion of p,p' -DDT to p,p' -DDD and other metabolites. *A. aerogenes*, cultured under anaerobic conditions, converted up to 80% of the DDT to DDD (Wedemeyer, [1966](#)). Another important mechanism in the DDT anaerobic degradation pathway is the dehydrohalogenation process (Exhibit [3](#)), which consists of an elimination reaction where a neighboring hydrogen atom and a halogen are removed as ions with the concurrent formation of a double bond (Guevara, [2016](#)). For instance, in the scheme of Exhibit [3](#), the dehydrochlorination converts p,p' -DDT to p,p' -DDE [1,1-dichloro-2,2-bis(4'-chlorophenyl)ethylene] and p,p' -DDD to yield DDMU [1-chloro-2,2-bis(4'-chlorophenyl)-ethylene]. The rest of the reactions can be consulted in detail from UMBBD ([1998a](#)).



Open in figure viewerPowerPoint

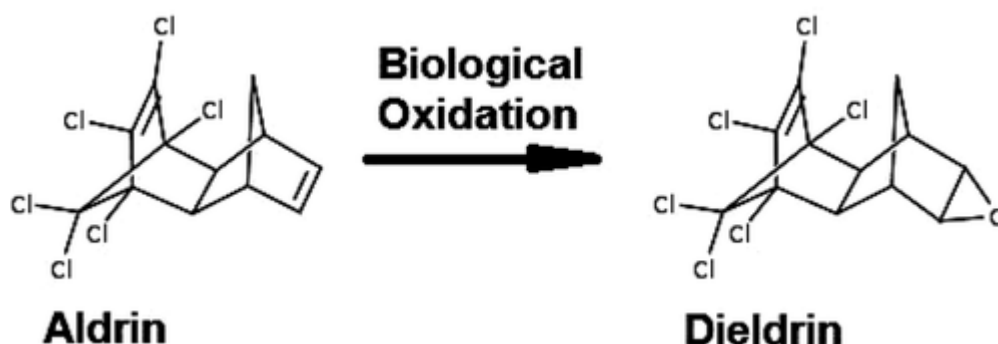
Anaerobic degradation pathway of DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane) as substrate (source: UMBBD, 1998a). Available at http://eawag-bbd.ethz.ch/ddt2/ddt2_image_map.html

349



Aerobic degradation pathway of DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane) as substrate (source: UMBBD, 1998b). Available at http://eawag-bbd.ethz.ch/ddt/ddt_image_map.html

The most studied microbial metabolic process of cyclodienes is the epoxidation reaction, which converts aldrin to dieldrin (Exhibit [5](#)), heptachlor to heptachlor epoxide, and isodrin to endrin (Matsumura et al., [1971](#)). This is an exceedingly common oxidation process in many biological systems. The epoxide is formed because some oxygenase enzymes catalyze the insertion of an oxygen atom present between doubly bonded carbon atoms forming a triangular arrangement (Guevara, [2016](#)).

**EXHIBIT 5****Open in figure viewer PowerPoint**

Environmental conversion of aldrin (source: Own elaboration. Adapted from Matsumura [1973]. Images of chemical structure depiction were acquired from the UMBBD for Aldrin [[http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/marvinview.jsp?smiles=ClC1=C\(C\(Cl\)C2\(Cl\)C3C4CC\(C=C4\)C3C1\(Cl\)C2\(Cl\)Cl](http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/marvinview.jsp?smiles=ClC1=C(C(Cl)C2(Cl)C3C4CC(C=C4)C3C1(Cl)C2(Cl)Cl)] and Dieldrin [[http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/marvinview.jsp?smiles=ClC1=C\(C\(Cl\)C2\(Cl\)C3C4CC\(C5OC45\)C3C1\(Cl\)C2\(Cl\)Cl](http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/marvinview.jsp?smiles=ClC1=C(C(Cl)C2(Cl)C3C4CC(C5OC45)C3C1(Cl)C2(Cl)Cl)]

3.3.3 Biochemical transport and transformation model of the OCPs in a fluvial system

The particulate and soluble OCP utilization rates are estimated assuming that the mass of this compound is poured into a fluid elemental volume ($dx dy dz$) of a river with a steady-state flow regime being expressed as the mass balance indicated in Equation (2):

$$\frac{\partial \rho_{OCP}}{\partial t} dx dy dz = \rho_{OCP} U_{OCP} dy dz - \left[\rho_{OCP} U_{OCP} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{OCP} U_{OCP} dx) \right] dy dz + r_{OCP} dx dy dz \quad (2)$$

Where the temporal variation of OCP mass is represented as $\frac{\partial \rho_{OCP}}{\partial t} dx dy dz$, ρ_{OCP} the OCP density. The input flow in the element in the x direction is $\rho_{OCP} U_{OCP} dy dz$, and U_{OCP} is the diffusion velocity of OCP in the aqueous medium. The output flow from an element in the direction x is $\left[\rho_{OCP} U_{OCP} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{OCP} U_{OCP} dx) \right] dy dz$. The chemical or biochemical reaction rate is $r_{OCP} dx dy dz$, being r_{OCP} is the utilization rate of OCP. Dividing to the OCP density (ρ_{OCP}) by the molecular weight M_{OCP} , the molar concentration is obtained $C_{OCP} = \rho_{OCP} / M_{OCP}$, in Equation 2. Assuming a steady-state condition $\partial \rho_{OCP} / \partial t = 0$, Equation (2) can be simplified to derive (Equation 3) (Lindgren et al., 1983):

$$Q \left(\frac{\partial C_{OCP}}{\partial x} \right) dx = dx w r_{OCP} \quad (3)$$

Where Q is discharge and w is the width of the section considered.

The model for the biochemical transformation of OCPs is defined from Monod's equation (Monod, 1949) as the amount of new cell mass produced and the final organic and inorganic products obtained from oxidation for a given substrate, resulting in Equation (4):

$$r_{OCP} = - \frac{\mu_m X C_{OCP_e}}{Y (K_s + C_{OCP_e})} \quad (4)$$

where μ_m is the maximum rate of specific growth of microorganism (time^{-1}), X is the concentration of microorganisms (mass/volume), Y is the maximum production coefficient measured during any finite period of the exponential growth phase defined as the ratio between the mass of cells formed and the mass of substrate consumed, mass/mass, K_s the half-velocity constant, substrate concentration at half the maximum growth rate (mass/volume), C_{OCP_e} is the concentration of the substrate in the effluent that limits growth (mass per unit volume), the term μ_m / Y is replaced by k , defined as the maximum rate of substrate utilization by a mass unit of microorganisms, which is expressed by Equation (5):

$$k = \frac{\mu_m}{Y} \quad (5)$$

In this study, the kinetic coefficient is termed as the OCP accumulation–utilization rate (r_{OCP}) by microorganisms to take into account the inhibition of the microorganisms due to the presence of the recalcitrant matter (Freytez et al., 2019; Maldonado et al., 2021; Márquez et al., 2020), and the potential occurrence of sorption–desorption processes causing accumulation, thus r_{OCP} is estimated using the modified equation of Monod (Equation 4) that is expressed by Equation (6), which is as follows (Freytez et al., 2019; Maldonado et al., 2021; Márquez et al., 2020):

$$\frac{dC_{OCP}}{dx} = - \frac{w}{Q} \left[\frac{\mu_m X C_{OCP_e}}{Y (C_{OCP_e} + K_s)} \right] \quad (6)$$

Where k_m is a coefficient that represents the maximum accumulation–utilization rate of OCP (mass/volume·length), obtained from Equation (3) and expressed by Equation (7) as follows:

$$k_m = \frac{w \mu_m X}{QY} \quad (7)$$

4 RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Results of OCPs characterization

4.1.1 Results of the variation of the OCPs dissolved in the water of the river

The concentrations of DDTs and DRINs dissolved in water of the Tucutunemo River mostly resulted in a significant variation when comparing among eight OCPs in three monitoring stations along the river during the period 2013–2016 (Exhibit 6). The mean values of the concentrations of OCPs dissolved in water varied between 10^{-3} and 10^{-2} µg/L with a standard deviation of values ranging between 10^{-2} and 10^{-4} µg/L (Cárdenas et al., 2021) (Exhibit 6). The analysis of variance (ANOVA) was associated with the p -value (0–0.5) of the F -test was mostly less than the test limit of the p -value (0.5). Therefore there is a statistically significant difference between the means of the eight OCPs dissolved in water at the 95.0% confidence level. Based on eight studies developed in several countries between the decades of 1990 and 2010, the concentrations of DDTs dissolved in water encompassed values between 10^{-2} and 10^1 µg/L. This interval suggests the occurrence of a variation coefficient less than 50%, implying a low variance of OCPs with respect the mean value (Cárdenas et al., 2021).

EXHIBIT 6. Concentrations and allowable limits of OCPs dissolved in water determined in three water-sampling stations along the Tucutunemo River during the period 2013–2016.

Sampling Campaign	p.p'-DDT µg/L µ+/-σ	o.p'-DDT µg/L µ+/-σ	p.p'-DDD µg/L µ+/-σ	p.p'-DDE µg/L µ+/-σ	o.p'-DDE µg/L µ+/-σ	Aldrin µg/L µ+/-σ	Dieldrin µg/L µ+/-σ	Endrin µg/L µ+/-σ	F ratio	P-value
MS1 April 2013	0.002 +/- 0.0006	0.002+/- 0.0006	0.002+/- 0.0006	0.003+/- 0.001	0.003+/- 0.001	0.002+/- 0.001	0.001+/- 0.000	0.001+/-0.000	2.85	0.0400
MS2 April 2013	0.005+/- 0.005	0.011+/- 0.001	0.002+/- 0.0006	0.002+/- 0.0006	0.006+/- 0.001	0.009+/- 0.004	0.005+/- 0.0005	0.002+/- 0.0006	4.82	0.0040
MS3 April 2013	0.005+/- 0.002	0.008+/- 0.004	0.005+/- 0.003	0.005+/- 0.005	0.004+/- 0.002	0.012+/- 0.0006	0.003+/- 0.0006	0.002+/-0.002	4.70	0.0050
MS1 October 2013	0.014+/- 0.001	0.007+/- 0.002	0.002+/- 0.0005	0.004+/- 0.002	0.007+/- 0.002	0.011+/- 0.001	0.002+/- 0.001	0.001+/-0.000	13.50	0.0000
MS2 October 2013	0.009+/- 0.002	0.011+/- 0.002	0.002+/- 0.002	0.005+/- 0.002	0.006+/- 0.002	0.012+/- 0.002	0.005+/- 0.002	0.002+/-0.002	4.93	0.0040
MS3 October 2013	0.006+/- 0.001	0.005+/- 0.002	0.006+/- 0.003	0.009+/- 0.002	0.006+/- 0.001	0.013+/- 0.001	0.006+/- 0.002	0.003+/-0.001	9	0.0002
MS1 April 2014	0.009+/- 0.009	0.005+/- 0.003	0.007+/- 0.003	0.009+/- 0.004	0.006+/- 0.003	0.019+/- 0.017	0.002+/- 0.0005	0.021+/-0.009	2.16	0.0956
MS2 April 2014	0.005+/- 0.002	0.029+/- 0.002	0.012+/- 0.002	0.007+/- 0.002	0.003+/- 0.002	0.009+/- 0.002	0.003+/- 0.002	0.017+/-0.002	15.17	0.0000
MS3 April 2014	0.004+/- 0.005	0.045+/- 0.009	0.012+/- 0.001	0.007+/- 0.005	0.003+/- 0.003	0.026+/- 0.024	0.003+/- 0.001	0.028+/-0.013	6.22	0.0012

MS1 October 2014	0.014+/- 0.004	0.011+/- 0.003	0.004+/- 0.0005	0.012+/- 0.001	0.008+/- 0.002	0.012+/- 0.006	0.011+/- 0.002	0.002+/-0.000	6.09	0.0014
MS2 October 2014	0.011+/- 0.005	0.011+/- 0.001	0.009+/- 0.006	0.012+/- 0.001	0.015+/- 0.005	0.005+/- 0.001	0.002+/- 0.0005	0.011+/-0.002	3.54	0.0173
MS3 October 2014	0.007+/- 0.002	0.010+/- 0.003	0.009+/- 0.007	0.01+/- 0.001	0.022+/- 0.002	0.005+/- 0.0005	0.003+/- 0.001	0.003+/-0.001	14.36	0.0000
MS1 April 2015	0.009+/- 0.009	0.004+/- 0.002	0.001+/- 0.000	0.009+/- 0.004	0.004+/- 0.004	0.034+/- 0.021	0.008+0.006	0.004+/-0.000	4.41	0.0067
MS2 April 2015	0.006+/- 0.005	0.010+/- 0.007	0.002+/- 0.002	0.007+/- 0.002	0.006+/- 0.002	0.009+/- 0.005	0.024+/- 0.007	0.017+/-0.002	5.51	0.0023
MS3 April 2015	0.003+/- 0.005	0.011+/- 0.010	0.002+/- 0.001	0.007+/- 0.005	0.003+/- 0.003	0.026+/- 0.024	0.022+/- 0.006	0.003+/-0.004	2.57	0.0556
MS1 October 2015	0.016+/- 0.004	0.001+/- 0.000	0.001+/- 0.000	0.006+/- 0.004	0.009+/- 0.004	0.021+/- 0.009	0.018+/- 0.005	0.001+/-0.000	9.47	0.0001
MS2 October 2015	0.015+/- 0.006	0.001+/- 0.000	0.002+/- 0.001	0.013+/- 0.004	0.021+/- 0.006	0.021+/- 0.008	0.008+/- 0.003	0.001+/- 0.0000	9.8	0.0001
MS3 October 2015	0.008+/- 0.006	0.005+/- 0.005	0.004+/- 0.005	0.021+/- 0.009	0.026+/- 0.012	0.011+/- 0.001	0.021+/- 0.006	0.002+/- 0.0017	5.27	0.0028
MS1 April 2016	0.010+/- 0.002	0.002+/- 0.0005	0.001+/- 0.000	0.005+/- 0.003	0.005+/- 0.0005	0.004+/- 0.0005	0.007+0.005	0.0013+0.0006	4.41	0.0067
MS2 April 2016	0.003+/- 0.001	0.005+/- 0.005	0.002+/- 0.0005	0.005+/- 0.002	0.002+/- 0.0001	0.003+/- 0.0021	0.023+/- 0.007	0.003+/-0.004	12.7	0.0000
MS3 April 2016	0.003+/- 0.0006	0.002+/- 0.0005	0.003+/- 0.003	0.004+/- 0.001	0.004+/- 0.0005	0.003+/- 0.0017	0.022+/- 0.006	0.022+/- 0.0068	19.44	0.0000
Allowed limits (µg/L)										
Official Gazette N° 36.395, Bolivarian Republic of Venezuela, (1998)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.03	0.03	-		
WHO, (2017)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.03	0.03	0.6		
EPA, (2009)	-	-	-	-	-	-	-	2.0		
EPA, (2017)	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	-	-	-		
Arizona, HSDB 2001a,b	-	-	-	-	-	0.002	0.001	-		
California, HSDB 2001a,b	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-		
Florida, HSDB 2001a,b	-	-	-	-	-	0.05	0.1	-		

- If the P-value of the F-test is less than 0.05, there is a statistically significant difference between the means of the variables at the 95.0% confidence level
- Abbreviations: EPA, Environmental Protection Agency; HSDB, Hazardous Substances Data Bank; WHO, World Health Organization.
- Source: Own elaboration.

The range of the concentrations of DDTs dissolved in the water of the Tucutunemo River was less than the allowable limit by Official Gazette N° 36.395, Bolivarian Republic of Venezuela (**1998**) (2 µg/L) and WHO (**2017**) (1 µg/L) in the order of 10² and 10³ times. Although the comparison of DDTs dissolved in the water of the Tucutunemo River with the EPA's limit (**2017**) (0.0012 µg/L) indicates the pollution level in the water of the river. With regard to the concentrations of DRINs dissolved in water, these were slightly lower than the allowable limit prescribed by

Venezuelan regulation and WHO (2017) and were close to other limits prescribed by the Hazardous Substances Data Bank ([HSDB], 2001a, 2001b) for several states within the United States of America (USA) (Exhibit 6). Even though the values of the OCPs dissolved in water were found less than values recommended by national and international regulations, an increase ranging from 1.5 to 5 times was observed in technical-grade OCPs, such as *p,p'*-DDT and DRINs from rainy to dry seasons. This increase in the OCPs concentration between dry and rainy seasons could be due to the agricultural runoff, transport processes (sorption–desorption), as well as transformation processes (anaerobic or aerobic biodegradation).

4.1.2 Results of the variation of the OCPs sorbed on sediments of river

The concentrations of DDTs and DRINs sorbed on sediments of the Tucutunemo River resulted in mean values that varied between 10^{-1} and 10^1 $\mu\text{g/kg}$ with a standard deviation ranging between 10^{-1} and 10^1 $\mu\text{g/kg}$ (Cárdenas et al., 2021) (Exhibit 7), having a significant variation by comparing eight OCPs in three monitoring stations along the river during the period 2013–2016. The ANOVA was associated with the *p*-value (0–0.5) of the F-test was less than the test-limit of the *p*-value (0.5). Therefore this result confirms that there is a statistically significant difference between the means of the eight OCPs sorbed in sediments at the 95.0% confidence level. Based on 30 studies executed in several countries between the 1980s and 2010s, the concentrations of DDTs sorbed on sediments mainly ranged between 10^{-1} and 10^1 $\mu\text{g/kg}$. This range suggests that the common values found in other soils and sediments in agricultural activity environments were similar to those found in the Tucutunemo River (Cárdenas et al., 2021). The range of the concentrations of the DDTs sorbed on sediments of the Tucutunemo River was around 10^3 times higher than the allowable limit by EPA (1998) (0.0036 $\mu\text{g/kg}$), indicating the pollution level in the sediments of the river.

EXHIBIT 7. Concentrations and allowable limits of OCPs sorbed on sediments determined in three water-sampling stations along the Tucutunemo River during the period 2013–2016.

Sampling Campaign	p,p'-DDT $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	o,p'-DDT $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	p,p'-DDD $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	p,p'-DDE $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	o,p'-DDE $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	Aldrin $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	Dieldrin $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	Endrin $\mu\text{g/L}$ $\mu\pm\sigma$	F ratio	P-value
MS1 April 2013	0.002 +/- 0.0006	0.002 +/- 0.0006	0.002 +/- 0.0006	0.003 +/- 0.001	0.003 +/- 0.001	0.002 +/- 0.001	0.001 +/- 0.000	0.001 +/- 0.000	2.85	0.0400
MS2 April 2013	0.005 +/- 0.005	0.011 +/- 0.001	0.002 +/- 0.0006	0.002 +/- 0.0006	0.006 +/- 0.001	0.009 +/- 0.004	0.005 +/- 0.0005	0.002 +/- 0.0006	4.82	0.0040
MS3 April 2013	0.005 +/- 0.002	0.008 +/- 0.004	0.005 +/- 0.003	0.005 +/- 0.005	0.004 +/- 0.002	0.012 +/- 0.0006	0.003 +/- 0.0006	0.002 +/- 0.0002	4.70	0.0050
MS1 October 2013	0.014 +/- 0.001	0.007 +/- 0.002	0.002 +/- 0.0005	0.004 +/- 0.002	0.007 +/- 0.002	0.011 +/- 0.001	0.002 +/- 0.001	0.001 +/- 0.000	13.50	0.0000
MS2 October 2013	0.009 +/- 0.002	0.011 +/- 0.002	0.002 +/- 0.002	0.005 +/- 0.002	0.006 +/- 0.002	0.012 +/- 0.002	0.005 +/- 0.002	0.002 +/- 0.002	4.93	0.0040
MS3 October 2013	0.006 +/- 0.001	0.005 +/- 0.002	0.006 +/- 0.003	0.009 +/- 0.002	0.006 +/- 0.001	0.013 +/- 0.001	0.006 +/- 0.002	0.003 +/- 0.001	9	0.0002
MS1 April 2014	0.009 +/- 0.009	0.005 +/- 0.003	0.007 +/- 0.003	0.009 +/- 0.004	0.006 +/- 0.003	0.019 +/- 0.017	0.002 +/- 0.0005	0.021 +/- 0.009	2.16	0.0956
MS2 April 2014	0.005 +/- 0.002	0.029 +/- 0.002	0.012 +/- 0.002	0.007 +/- 0.002	0.003 +/- 0.002	0.009 +/- 0.002	0.003 +/- 0.002	0.017 +/- 0.002	15.17	0.0000
MS3 April 2014	0.004 +/- 0.005	0.045 +/- 0.009	0.012 +/- 0.001	0.007 +/- 0.005	0.003 +/- 0.003	0.026 +/- 0.024	0.003 +/- 0.001	0.028 +/- 0.013	6.22	0.0012
MS1 October 2014	0.014 +/- 0.004	0.011 +/- 0.003	0.004 +/- 0.0005	0.012 +/- 0.001	0.008 +/- 0.002	0.012 +/- 0.006	0.011 +/- 0.002	0.002 +/- 0.000	6.09	0.0014
MS2 October 2014	0.011 +/- 0.005	0.011 +/- 0.001	0.009 +/- 0.006	0.012 +/- 0.001	0.015 +/- 0.005	0.005 +/- 0.001	0.002 +/- 0.0005	0.011 +/- 0.002	3.54	0.0173
MS3 October 2014	0.007 +/- 0.002	0.010 +/- 0.003	0.009 +/- 0.007	0.01 +/- 0.001	0.022 +/- 0.002	0.005 +/- 0.0005	0.003 +/- 0.001	0.003 +/- 0.001	14.36	0.0000

MS1 April 2015	0.009+/-0.009	0.004+/-0.002	0.001+/-0.000	0.009+/-0.004	0.004+/-0.004	0.034+/-0.021	0.008+0.006	0.004+/-0.000	4.41	0.0067
MS2 April 2015	0.006+/-0.005	0.010+/-0.007	0.002+/-0.002	0.007+/-0.002	0.006+/-0.002	0.009+/-0.005	0.024+/-0.007	0.017+/-0.002	5.51	0.0023
MS3 April 2015	0.003+/-0.005	0.011+/-0.010	0.002+/-0.001	0.007+/-0.005	0.003+/-0.003	0.026+/-0.024	0.022+/-0.006	0.003+/-0.004	2.57	0.0556
MS1 October 2015	0.016+/-0.004	0.001+/-0.000	0.001+/-0.000	0.006+/-0.004	0.009+/-0.004	0.021+/-0.009	0.018+/-0.005	0.001+/-0.000	9.47	0.0001
MS2 October 2015	0.015+/-0.006	0.001+/-0.000	0.002+/-0.001	0.013+/-0.004	0.021+/-0.006	0.021+/-0.008	0.008+/-0.003	0.001+/-0.0000	9.8	0.0001
MS3 October 2015	0.008+/-0.006	0.005+/-0.005	0.004+/-0.005	0.021+/-0.009	0.026+/-0.012	0.011+/-0.001	0.021+/-0.006	0.002+/-0.0017	5.27	0.0028
MS1 April 2016	0.010+/-0.002	0.002+/-0.0005	0.001+/-0.000	0.005+/-0.003	0.005+/-0.0005	0.004+/-0.0005	0.007+0.005	0.0013+0.0006	4.41	0.0067
MS2 April 2016	0.003+/-0.001	0.005+/-0.005	0.002+/-0.0005	0.005+/-0.002	0.002+/-0.001	0.003+/-0.0021	0.023+/-0.007	0.003+/-0.004	12.7	0.0000
MS3 April 2016	0.003+/-0.0006	0.002+/-0.0005	0.003+/-0.003	0.004+/-0.001	0.004+/-0.0005	0.003+/-0.0017	0.022+/-0.006	0.022+/-0.0068	19.44	0.0000
Allowed limits (µg/L)										
Official Gazette N° 36.395, Bolivarian Republic of Venezuela, (1998)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.03	0.03	-		
WHO, (2017)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.03	0.03	0.6		
EPA, (2009)	-	-	-	-	-	-	-	2.0		
EPA, (2017)	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	-	-	-		
Arizona, HSDB 2001a,b	-	-	-	-	-	0.002	0.001	-		
California, HSDB 2001a,b	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-		
Florida, HSDB 2001a,b	-	-	-	-	-	0.05	0.1	-		

Abbreviations: EPA, Environmental Protection Agency; OEHHA, California Office of Environmental Health Hazard Assessment. Source: Own elaboration.

There is no Venezuelan legislation that regulates the OCPs concentration in sediments or soils. The concentrations of DRINs sorbed on sediments of the Tucutunemo River were 10^2 times higher than to the allowable limit prescribed by EPA (**2001**) (0.02 µg/kg), indicating the pollution level in the river sediments. Compared with other limits established, for instance, by the California Office of Environmental Health Hazard Assessment ([OEHHA] **2021**) for the California state within the USA, it was found that the OCPs values sorbed on sediments of Tucutunemo River are significantly less than the California-OEHHA's prescribed limits. An increase of two to four times was observed in technical-grade OCPs, such as DDTs and DRINs, from rainy to dry seasons, indicating that permanent application of these OCPs in the agricultural soils of the Tucutunemo basin and the physical processes such as erosion and sediment transport are responsible for the agricultural runoff and delivered contaminated sediments to the Tucutunemo River.

4.1.3 Observed trend of variation in OCPs' concentrations along the river

Variation in the concentrations of OCPs dissolved in water and sorbed on sediments along the river indicated that there was a trend in the technical-grade OCPs, such as *o,p'*-DDT, dieldrin, and endrin, to increase concentrations around 10 times from upstream (MS1) to downstream (MS3) during rainy seasons (April 2013–2016), finding that

the remaining OCPs maintained steady concentrations (Exhibit 8a,c). During the dry seasons corresponding to October 2013–2016, an increase in the concentrations of the OCPs dissolved in water and sorbed on sediments was observed in additional OCPs to those of rainy seasons such as *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDE (Exhibit 8b,d). This fact might be supported by the biodegradation using an anaerobic pathway of *p,p'*-DDT (Exhibit 3), by the biofilm in the riverbed. The rest of the OCPs showed a slight-to-zero decrease along the river, confirming that simultaneous transport and transformation processes might influence this observed trend in the OCPs along the river and between rainy and dry seasons during the period 2013–2016.

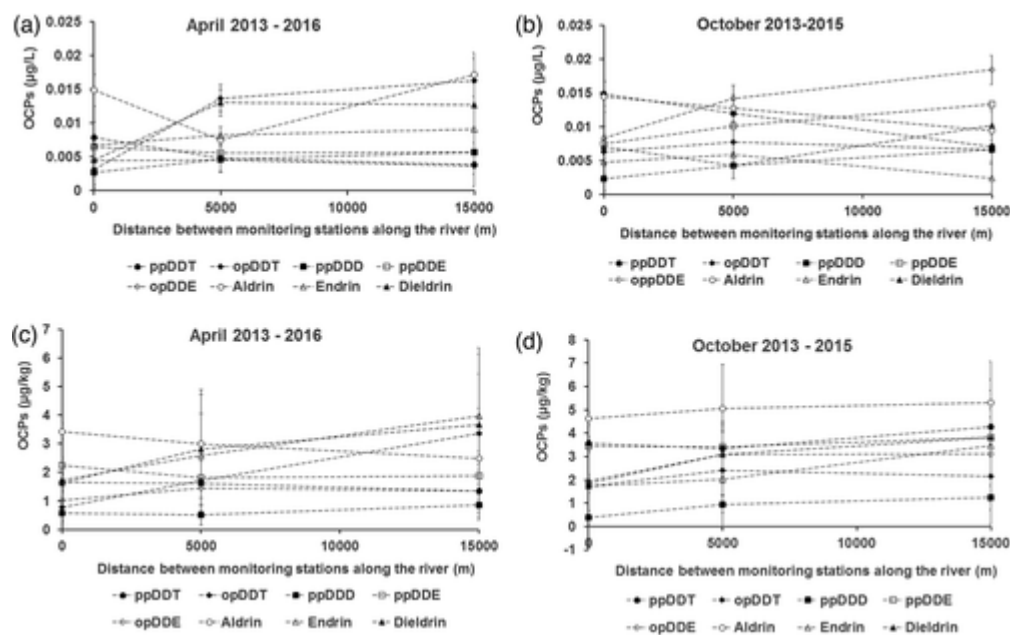


EXHIBIT 8

Open in figure viewerPowerPoint

OCP concentrations measured at monitoring stations (MS) along the Tucutunemo River from 2013 to 2016: (a) OCPs dissolved in water during April 2013–2016, (b) OCPs dissolved in water during October 2013–2015, (c) OCPs sorbed on sediments during April 2013–2016, and (d) OCPs sorbed on sediments during October 2013–2015 (source: own elaboration)

4.2 Biochemical transport and transformation modeling of OCPs in the river's water-sediment interface

4.2.1 Results of transport modeling of OCPs associated with the river's water-sediment interface

The results of the OCPs' transport models in the interface sediment-water in the riverbed (Exhibit 2), expressed by Equation (1), can be interpreted on the basis that the sediment particles increase or decrease the OCPs' concentration because of the occurrence of reversible processes depending on the relative affinity of dissolved substances (e.g., OCP) with respect to the solvent (e.g. water) and the sorbent (e.g., sediments), associated with sorption–desorption processes.

The results of the sediment-water partition coefficient, k_d , estimated by Equation (1), are shown in Exhibit 6. Mean values of the coefficient k_d are less than 100 L/kg for the OCPs such as *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDD and more than 100 L/kg for the remaining OCPs, and the highest values were found for DRINs, 280–350 L/kg (aldrin, dieldrin, and endrin). According to FAO (2000) and EPA (2010), the mobility of the pesticide species using k_d , was classified from highly mobile to immobile: $k_d < 100$ L/kg (highly mobile to mobile) and k_d (100–100,000 L/kg) (moderately mobile to immobile). Low values of k_d (below 100) indicate that, at any given time, the majority of the contaminant molecules are bioavailable in surface water and are less likely to be adsorbed to the sediment. Consequently, most of the OCPs showed a trend to be sorbed on sediments rather than to be dissolved in river waters.

Ogbeide et al. (2018) reported mean values of k_d measured in three rivers for predominantly DDT and DRINs (aldrin and dieldrin) and these values were close to 10 L/kg while for endrin these values varied between 0 and 12

L/kg. By comparing the results of Ogbeide et al. (2018) with those values found in the Tucutunemo River, the following aspects can be pointed out:

- a. There is moderate mobility in the water-sediment interface of technical-grade OCPs in terms of k_d such as (Exhibit 6) *p,p'*-DDT (179.93 L/kg), aldrin (351.184 L/kg), dieldrin (278.221 L/kg), and endrin (241.793 L/kg) in the water of the river; these k_d values for OCPs are relatively 10 times higher than OCPs reported by Ogbeide et al. (2018). According to FAO (2000), OCPs such as DDTs and DRINs tend to remain attached to sediments, resulting in k_d associated with a mobility from moderate ($k_d > 10^2$ L/kg) to immobile ($k_d > 10^5$ L/kg) due to their low solubility in water at 20°C.
- b. Among the congeners of *p,p'*-DDT, it has been found that $k_d < 100$ L/kg for *o,p'*-DDT (98.14 L/kg) and *p,p'*-DDD (68.67 L/kg) being classified as from mobile to highly mobile from a solid phase to the aqueous phase (FAO, 2000). In 2003, Zhang and co-workers assessed the mobility of *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, and dieldrin in sediments collected from the Macao and Peral rivers in China, and they found that the sorption was prevalent, which could be attributed to the molecular structure. According to ATSDR (2019), *o,p'*-DDT consists of between 15% and 20% of the components of technical-grade DDT. Its adherence to sediments might be due to application of the agricultural soils and transportation by the runoff to the river. Its concentration dissolved in water and sorbed on the sediments was the highest values during dry and rainy seasons, ranging between 0.005 and 0.15 µg/L and 2–4 µg/kg, respectively (Exhibit 8a–d). Some of the arguments that justify the presence of *p,p'*-DDD dissolved in water and sorbed on sediments are the following: it is one of the components of technical-grade DDT's (ATSDR, 2019), it is yielded due to an anaerobic metabolic pathway carried out by the biofilm in the riverbed (Exhibits 2 and 3), its concentration was steady in sediments (1 µg/kg) during both dry and rainy seasons, being released from sediment–water interface in the bottom of the river to the water (Exhibit 2), maintaining steady concentrations once dissolved in water (0.005 µg/L) (Exhibit 8a,b).
- c. According to Guevara (2016), the key factors that influence sorption for these OCPs are hydrophobia due to the nonionic organic species adsorption onto soil particles is inversely correlated with the water solubility coefficient and the molecular structure of some isomers, which are more readily adsorbed than others.

4.2.2 Results of biochemical transport and transformation modeling of OCPs in the river's water-sediment interface

Results of biochemical transport and transformation modeling of OCPs dissolved in water along the river

The accumulation–utilization rate of OCPs dissolved in water along the river during dry and rainy seasons in the period 2013–2016 (r_{OCPs}) (Equation 4, Exhibit 2), with respect to the OCPs' concentrations measured at the MS1 to MS3 along the Tucutunemo River (Exhibit 9), tends to give negative values (-10^{-7} to -10^{-6} µg/(L·m)). These values were similar to those reported for the disappearance kinetics of the 2,4 and 3,4-dichlorophenol in a fluvial system along the 7-km of the Canagagigue Creek, Canada, corresponding to -4.89×10^{-5} and -4.19×10^{-6} µg/(L·m), (Carey et al., 1984, 1994). Between the rivers Louros (15 km) and Arachthos (20 km) and the wetlands of the Amvrakikos Gulf (Albanis et al., 1995), it was found a utilization rate of *p,p'*-DDE was -0.45×10^{-6} µg/(L·m), which is similar to the range found in the Tucutunemo River.

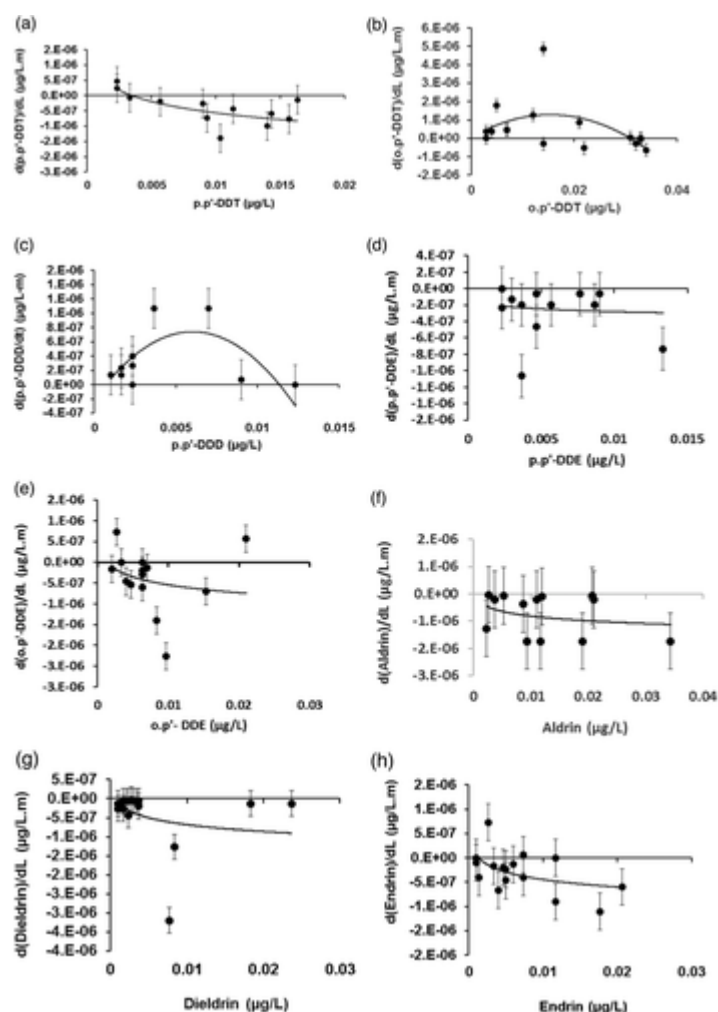


EXHIBIT 9

Open in figure viewerPowerPoint

Utilization rates of OCPs dissolved in water considering the effective length within the biofilm along the river (x-direction) (source: own elaboration)

The mean values of the kinetic parameter k_m for the biodegradation of soluble OCPs along the river are follows (Exhibit 7): p,p' -DDT, 18.38 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$; p,p' -DDE, 8.07 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$; o,p' -DDE, 11.14 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$; aldrin, 11.24 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$; dieldrin, 11.16 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$; and endrin, 8.13 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ (Exhibit 9). Lau (1990) calibrated a first-order kinetic model for removing organic carbon through the consumption of the bottom biofilm in a length of open channel ranging between 12 and 14 km, finding a mean value of the disappearance rate of 0.45 $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$. The value of substrate utilization rate (k_m) found by Lau (1990) for the biofilm's performance was close to those found for the Tucutunemo River along its length of 15 km.

By comparing with laboratory studies simulating the water–biofilm interface such as biofilter, for the trickling filter on the laboratory scale, it was found that the substrate utilization rate k_m varied between 8×10^6 and 10×10^6 μg biochemical oxygen demand/ $(\text{L}\cdot\text{m})$, while Maldonado et al. (2018a, 2018b, 2020, 2021) and Márquez et al. (2020) found a k_m of $(0.8\text{--}1.3) \times 10^6$ $\mu\text{gCOD}/(\text{L}\cdot\text{m})$, where the substrate was removed with an efficiency ranging from 40% to 90% due to the biofilm performance in an aerobic (tricking filter) and anaerobic (upflow anaerobic filter separate in two (UAF-2SS) and three phases (UAF-3SS)) environment (Maldonado-Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020, 2021; Márquez et al., 2020; Velz, 1948). The kinetic parameter for the removal of the

organic compounds in a laboratory-scale reactor consisting of an aerobic filter was 10^6 times greater than the kinetic parameter for the OCPs' removal (see Exhibit 12) estimated for the performance of the microorganisms in the biofilm along the river, assuming that the OCPs' biodegradation was carried out by the indigenous organisms in the river.

The parameter K_s related to the half-saturation coefficient, which represents the amount of influent substrate associated with the half-growth rate ($\mu_m/2$) of the microorganisms in the biofilm (Metcalf & Eddy, 1991), resulted in the order of 10^5 $\mu\text{g/L}$ for all soluble OCPs. The values of K_s/k_m ratio were in the order of 10^4 (see Exhibit 12), indicating that the maximum OCP utilization rate by microorganisms in the river was slow. These results mean that the influent substrate concentrations are extremely small with respect to K_s , in the biofilm along the river. Under this scenario, the growth rate, and consequently the mass of microorganisms, decreases because of the limited availability of food (Metcalf & Eddy, 1991). In UAF-2SS and UAF-3SS, K_s varied between 0.1×10^6 and 1.5×10^6 $\mu\text{g/L}$, being close to the value found for the biodegradation of OCPs along the river, this K_s range resulted in values from lower to equal to those of the effluent of the control volume of the UAF-2SS and UAF-3SS reactors, indicating that the biofilm helped the COD removal in the exponential phase of its growth curve (Márquez et al., 2020).

Results of biochemical transport and transformation modeling of OCPs sorbed on sediments along the river

Most of OCPs tended to be accumulated on sediments along the river in the period 2013–2016 (Exhibit 10). The accumulation rate of the OCPs sorbed on sediments (*p.p'*-DDT, *o.p'*-DDT, *o.p'*-DDE, aldrin, dieldrin, endrin) was in the order of 10^{-4} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$, having a small variation (almost a constant value) (Exhibit 10). The utilization rate of the OCPs sorbed on sediments (*p.p'*-DDD, *p.p'*-DDE) varied between -10^{-5} and -10^{-4} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$. The decrease of concentrations in the DDT isomers sorbed on sediments, such as *p.p'*-DDD and *p.p'*-DDE, for instance, *p.p'*-DDD might be being converted to DDMU [1-chloro-2,2-bis-(4'-chlorophenyl)ethylene] due to the dehydrochlorination reaction under anaerobic biodegradation (Exhibit 3). With respect to *p.p'*-DDE, this could be due to a dehalogenase enzyme to yield DDMU under aerobic biodegradation (Exhibit 4). In addition, DDE is attacked by a dioxygenase at the ortho and meta positions. Such an attack would give rise to a 2,3-dihydrodiol-DDE intermediate (Exhibit 4).

Most of the concentrations of the OCPs were reduced, among which the technical-grade OCPs (*p.p'*-DDT, aldrin, dieldrin, and endrin) and metabolites (*p.p'*-DDE, and *o.p'*-DDE), showing small variation in the OCP concentration, the concentration was increased in a ratio of 1:10 times. In the case of technical-grade OCPs, the disappearance might be due to anaerobic biodegradation following the reductive dechlorination reaction such as those shown in Exhibit 3, where *p.p'*-DDT can be converted to *p.p'*-DDE and *p.p'*-DDD in the first route. This result was consistent with the fact that *p.p'*-DDD was one of the OCPs, whose dissolved concentration in water increased along the river (Exhibit 9d). With regard to DRINs, the removal of aldrin was explained by an epoxidation reaction to dieldrin (Exhibit 5). The *o.p'*-DDT accumulation rate was in the order of 10^{-6} $\mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ and might result from a desorption process from sediments in the riverbed or a continuous supply from agricultural runoff.

Among the studies by comparison of the accumulation–utilization rate, between the rivers Louros (15 km) and Arachthos (20 km) and the wetlands of the Amvrakikos Gulf (Albanis et al., 1995), a utilization rate of *p.p'*-DDD and *p.p'*-DDE was -10^{-5} and -10^{-4} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$. At a stretch of 10 km of the Wu-Shi River, Doong et al. (2002) noted the OCPs accumulation–utilization rate for DDT (-0.14×10^{-5} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$), DDD (-1.22×10^{-4} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$), DDE ($+1.35 \times 10^{-4}$ $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$), aldrin ($+0.18 \times 10^{-3}$ $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$), dieldrin (-4.4×10^{-4} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$), and endrin (-1.3×10^{-5} $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$). In these studies, the reported values of the accumulation–utilization rate of the OCPs was similar to the range found in the Tucutunemo River.

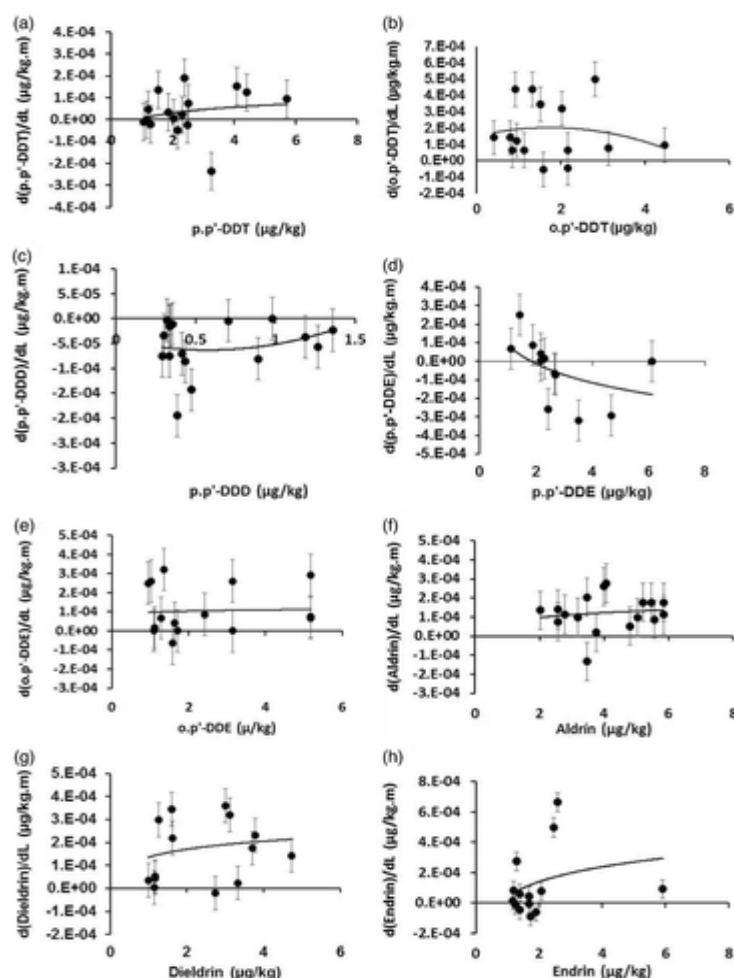


EXHIBIT 10

Open in figure viewerPowerPoint

Utilization rates of OCPs sorbed on sediments considering the effective length within the biofilm along the river (x -direction) (source: own elaboration).

In studies carried out in the laboratory, endrin was degraded only in flooded soil, while aldrin was more persistent in flooded than in upland soil (Castro & Yoshida, [1971](#)). In addition, it has been found that *p,p'*-DDT biodegrades primarily to DDE under unflooded soil conditions (e.g., aerobic) and to DDD under flooded soil conditions (e.g., anaerobic) (Castro & Yoshida [1971](#), Matsumura et al., [1971](#)).

The mean values of the kinetic parameter k_m for the particulate, OCPs varied between -10^1 and -10^2 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$ (Exhibit [11](#)). The parameter k_m encompasses both extracellular processes such as adsorption and hydrolysis and intracellular processes for biotransformation of OCPs. In 1979, Ekama and Marais incorporated a mathematical expression to Monod's equation for including the adsorption mechanism to store the particulate biodegradable material on the organism, followed by extracellular enzymatic breakdown prior to transfer through the cell wall.

EXHIBIT 11. Sediment-water partition coefficients of eight OCPs dissolved in water and sorbed on sediments for the transport modeling of OCPs in the sediment-water interface during the period 2013–2016. Source: Own elaboration.

Statistical Parameter	p.p'-DDT	o.p'-DDT	Statistical Parameter	p.p'-DDD	p.p'-DDE
	$k_d(\frac{L}{kg})$	$k_d(\frac{L}{kg})$		$k_d(\frac{L}{kg})$	$k_d(\frac{L}{kg})$
Estimate	179.93	98.141	Estimate	68.677	203.293
Lower Limit	58.69	28.7677	Lower Limit	31.2627	65.315
Upper Limit	301.25	167.514	Upper Limit	140.769	341.271
Statistical Parameter	o.p'-DDE	Aldrin	Statistical Parameter	Dieldrin	Endrin
	$k_d(\frac{L}{kg})$	$k_d(\frac{L}{kg})$		$k_d(\frac{L}{kg})$	$k_d(\frac{L}{kg})$
Estimate	288.132	351.184	Estimate	278.221	241.793
Lower Limit	72.484	40.4615	Lower Limit	112.892	84.630
Upper Limit	503.78	742.829	Upper Limit	538.55	436.95

The parameter K_s for most of the particulate OCPs resulted in the order of $10^5 \mu\text{g/kg}$. The values of K_s/k_m ratio was in the order of 10^4 – 10^5 (Exhibit 12). In the steady state, the performance of biological filter for the anoxic biofilm in the transformation of halogenated organic compounds (HOCs) such as 1,1,1-trichloroethane and 1,2-dibromoethane gave values of K_s/k_m ratio in the order of 10^2 (Bouwer & Wright, 1988). The $(K_s/k_m)_{\text{river}}/(K_s/k_m)_{\text{HOC}}$ ratio was in the order of 10^2 , confirming that OCPs and HOCs substrates are slowly biodegraded by the microorganisms under an anoxic condition.

EXHIBIT 12. Kinetic coefficients for modeling the utilization rate of the OCPs dissolved in water and sorbed on sediments by the biofilm considering the effective lengths within the biofilm along (x-direction) and across (z-direction) the river. Source: Own elaboration

a) Model for utilization rates of OCPs dissolved in water by microorganisms considering the effective length within the biofilm in the direction x along the river															
p.p'-DDT	o.p'-DDT	p.p'-DDD	p.p'-DDE	o.p'-DDE	Aldrin	Dieldrin	Endrin								
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$
18.38	194,78	-4.73	105,53	-3.62	582,85	8.07	120,70	11.14	169,80	11.24	87,14	11.16	87,812	8.13	119,88
	5.0		2.0		2.0		0.0		2.0		4.2		.3		4.0
b) Model for utilization rates of OCPs sorbed on sediments by microorganisms considering the effective length within the biofilm in the direction x along the river															
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$
-3.86	150,21	-7.72	56,057	1.58	48,835	4.49	594,46	-6.66	125,00	-1.09	50,86	-3.39	130,92	-4.24	24,366
	4.0		.0		.5		9.0		7.0		5.6		7.0		.0
c) Model for utilization rates of OCPs dissolved in water by microorganisms considering the effective length within the biofilm in the direction z across the river															
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L.m}$	$\mu\text{g/L}$
0.536	0.003	-	0.006	-	0.0050	0.419	0.014	0.430	0.0043	0.308	0.001	0.182	0.0056	0.491	0.003
		0.892	1.168												
d) Model for utilization rates of OCPs sorbed on sediments by microorganisms considering the effective length within the biofilm in the direction z, across the river															
k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s	k_m	K_s
$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg.m}$	$\mu\text{g/kg}$
-98.64	0.90	-	0.97	44.43	0.427	202.9	6.897	-	1.09	234.7	4.86	-	4.86	-	7.052
		252.7				9		147.9		7		234.7		420.3	
		0						5				7		9	

Results of biochemical transport and transformation modeling of OCPs dissolved in water across the river

The OCP's utilization rate across the river, $(\partial(C_{OCP})/\partial z)$, by the microorganisms in the biofilm demonstrated a slow metabolism, being in the order close to $10^{-6} \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ (Exhibit 13). This result can be compared to those obtained in the laboratory, from measured steady-state concentration profiles for HOC such as chlorobenzene and 1,4 – dichlorobenzene in an aerobic acetate-grown biofilm column, whose substrate utilization rates were in the order of $10^2 \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ (Bouwer & McCarty, 1985). The $(k_m)_{\text{HOC}}/(k_m)_{\text{river}}$ ratio was in the order of 10^8 , having a significant difference between the responses by the microorganisms for the substrate utilization rate in an aerobic reactor to the laboratory scale with respect to those for a natural aquatic environment.

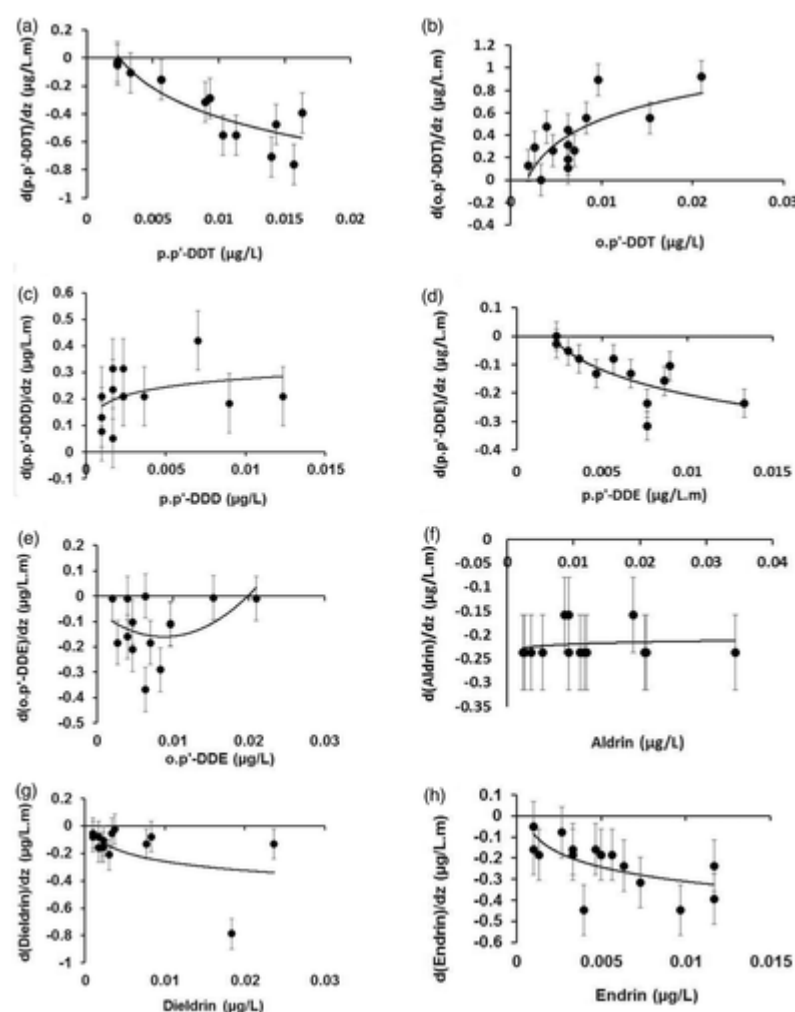


EXHIBIT 13

Open in figure viewerPowerPoint

Utilization rates of OCPs dissolved in water considering the effective length within the biofilm across the river (z-direction) (source: own elaboration)

The values of the kinetic parameter k_m in Equation 6 associated to the maximum OCPs's utilization rate by the microorganisms within the biofilm across the river (in the direction z), resulted positives for most of dissolved OCPs in water, however the negative sign in equation 6 leads to confirm that the OCPs biodegradation is occurring within

the biofilm (Exhibit 13). These results imply that there is a decrease of $\partial C_{OCP} / \partial z$ as the influent substrate is increased within a thickness of the biofilm around 1.27 cm (Maldonado-Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020) (Exhibit 3a). Under this scenario, the microorganisms of the biofilm might be experiencing exponential growth, finding that there is always an excess amount of food around them. The growth rate is only a function of the ability of the microorganisms to process the substrate (Metcalf & Eddy, 1991).

The kinetic parameter k_m values were in the order of 10^{-1} to $10^1 \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ (Exhibit 12, Exhibit 3a), being close to those obtained in the laboratory, from measured steady-state concentration profiles for HOC such as chlorobenzene and 1,4-dichlorobenzene in the aerobic 1 mg/L acetate-grown biofilm column, whose substrate utilization rates were in the order of $10^2 \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ (Bouwer & McCarty, 1985).

The mean values of the kinetic parameter k_m for the OCPs' biodegradation along the river obtained were in the order of $10^{-1} \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{m})$ (Exhibit 12). By comparing the re of kinetic parameter k_m , for trickling filter ($10 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1} \text{ m}^{-1}$) with respect to the river, the relationship $(k_m)_{TF} / (k_m)_{river}$ was in the order of 10^7 (Velz, 1948), showing a significant difference in the kinetic parameter observed in laboratory studies than natural studies. The slow substrate utilization rate by the microorganisms in the biofilm obtained for the OCPs dissolved in water could be influenced by the processing within the same organisms of two types of substrates linked to the particulate and soluble OCPs (Dold & Ekama, 1981; Ekama & Marais, 1979).

With respect to the parameter K_s related to the half-saturation coefficient, the results were in the order of 10^{-3} mg/L for all OCPs (Exhibit 12). The values of K_s/k_m ratio varied in the order of 10^{-1} – 10^{-2} (Exhibit 12). For anaerobic filters, the values of the K_s/k_m ratio were in the order of 10^{-1} – 10^2 measured in the anaerobic filter reactors such as Upflow Anaerobic Packed Filter (Young and McCarty, 1969), Upflow Anaerobic Expanded Bed (Jewell, et al. 1981), and upflow anaerobic filter in multiple separate stages Maldonado et al. (2018a, 2018b, 2020). By comparing the K_s/k_m ratio found for rivers with that obtained for anaerobic filters, it was observed that the ratio was similar to the former one than the latter one. This fact would confirm that the biofilm might maintain the active mass for the natural degradation of OCPs in the river.

Results of biochemical transport and transformation modeling of OCPs sorbed on sediments across the river

The accumulation–utilization rate of the OCPs sorbed on sediments across the river $(\partial(C_{OCP})/\partial z)$ resulted in positive values (accumulation) in the order of $10^2 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$ due to a sorption process (Exhibit 14). The mean values of the kinetic parameter k_m varied between 10^1 and $10^2 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{m})$ (Exhibit 12). The coefficient K_s resulted in the order of 10^{-1} – $10^0 \mu\text{g}/\text{kg}$ for all OCPs (Exhibit 12). The values of the K_s/k_m ratio were in the order of 10^{-3} – 10^{-1} . These values of the K_s/k_m ratio were similar to those found by Bouwer and McCarty (1985) in an aerobic and anaerobic filters, whose feeding consisted of HOCs, where the K_s/k_m ratio varied in the order of 10^{-1} – 10^{-3} corresponding to the initial and end stages of durations for 9 months and 36 months, respectively, in the experimental design. According to Bouwer and Wright (1988), the K_s/k_m ratio may be important in estimating the half-lives of organic micropollutants in aquatic systems. For example, in large-scale subsurface contamination with low active microorganism concentration and slow groundwater movement, biotransformation rates are generally slow and mass transport limitation is insignificant.

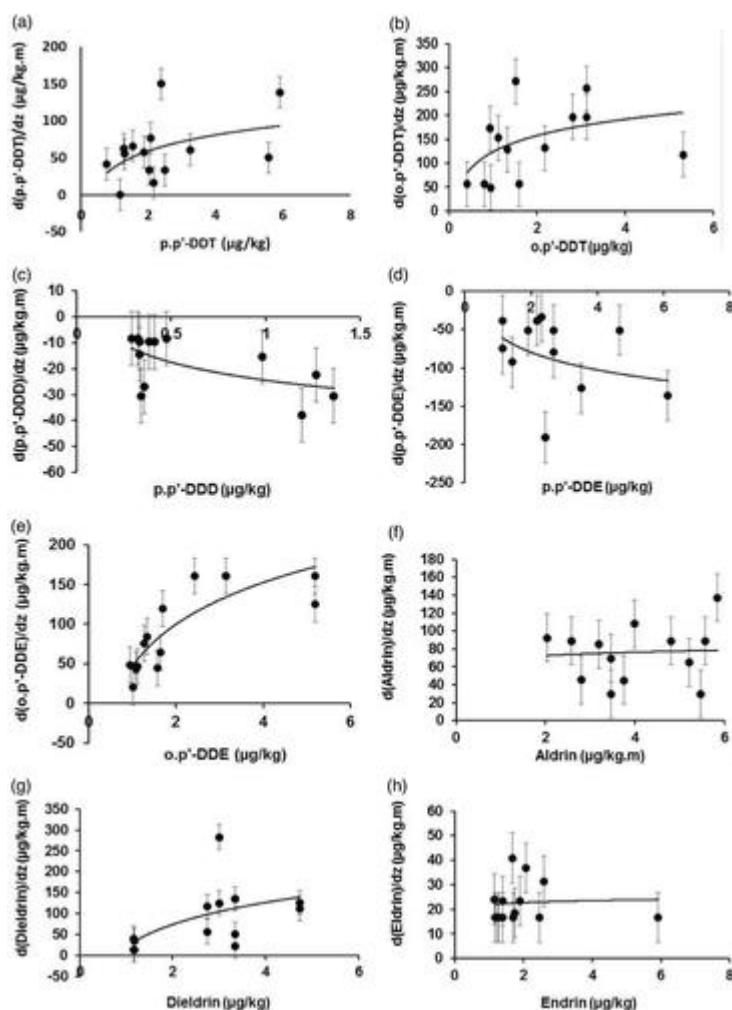


EXHIBIT 14

Open in figure viewerPowerPoint

Utilization rates of OCPs sorbed on sediments considering the effective length within the biofilm across the river (z-direction) (source: own elaboration)

5 PRACTICAL APPLICATIONS AND FUTURE RESEARCH PERSPECTIVES

This study provides kinetic coefficients to explain the transport and transformation processes of organic compounds or pollutants that occur in the soil–water interface, causing immobilization and delaying its transformation, among which the sorption is one of the main processes associated with the lag of pollutants, and, on the other hand, the natural biodegradation as one of the more important attenuation process, being carried out by a consortium of autochthonous microorganisms that inhabit in the bottom of the rivers forming a biological film, contribute to the degradation of organic compounds such as OCPs, applied on the agricultural soils and transported due to the occurrence of a combination of erosion and agricultural runoff to the water bodies (e.g., rivers, lakes, lagoons, estuaries) using anaerobic and aerobic metabolic pathways. The kinetic coefficients were determined for transport and transformation modeling of OCPs dissolved in water and sorbed on sediments of a tropical river. This information would be useful to design bioremediation techniques for restoring water bodies.

This article constitutes a novel proposal for predicting the accumulation–utilization rate for transport of the OCPs, as well as the kinetic coefficients of biodegradation of the OCPs dissolved in rivers and sorbed on sediments in

rivers, this fact was confirmed due to in the bibliographic review, scarce to zero studies were found to compare the proposed kinetic coefficients, which indicate that it is necessary to extend this type of modeling to other organics pollutants that affect water quality in the natural and artificial water bodies, in order to take technical decisions that allow mitigating their negative impacts on natural environments and preserving the biota and the human species.

6 CONCLUSIONS

The OCPs such as DDTs (*p.p* '-DDT, *o.p* '-DDT, *p.p*'-DDD, *p.p*'-DDE, and *o.p* '-DDE) as well as DRINs (aldrin, dieldrin, and endrin) were detected in waters and sediments collected in sampling campaigns carried out during dry and rainy seasons through a period of 3 years in a tropical river. With regard to the proposed biochemical transport and transformation model for OCPs in rivers, this investigation is one of the first studies that provide kinetic parameters for the particulate and soluble biodegradable OCPs under a steady-state condition in the large scale, having compared results with experimental work developed to the laboratory scale to test the COD biodegradation in biofilters, simulating the sediment–water interface in the aquatic environment. It was supposed that the kinetic coefficient associated with the particulate substrate takes into account extracellular (e.g., adsorption, hydrolysis) and intracellular processes (e.g., reductive dechlorination, dehydrochlorination, and epoxidation) while the soluble substrate comprises adsorption and intracellular reactions. The effective lengths for biodegradation exerted by the active mass on the biofilm were assumed in the directions *x*—along the river—and *z*—associated with layer thickness in vertical direction, $\partial C_{OCP}/\partial x \neq 0$ and $\partial C_{OCP}/\partial z \neq 0$, respectively. In both directions, the K_s/k_m ratio derived from Monod's equation were applied as the main index of biodegradation rate for OCPs.

ACKNOWLEDGMENTS

A special acknowledgment is given to the members of the Laboratory of the Ministry of Environment, Venezuela for OCPs analysis in water and sediments and Center of Hydrological and Environmental Research, University of Carabobo, Venezuela for contribution in statistical modeling.

8 REFERENCES

1. Albanis, T.A., Danis, T.G. and Hela, D.G., (1995). Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, NW Greece), *Science of the Total Environment*, 171(1-3), pp. 85-93, DOI: 10.1016/0048-9697(95)04667-5
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (ATSDR), (2019). Toxicological profiles of DDT, DDE and DDD. Draft for public comment, US Department of Health and Human Services, United State of America, [online]. 2019, 486 P. [date of reference, December 10th of 2020]. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=81&tid=20>
3. APHA-American Public Health Association. AWWA-American Water Works Association & WPCF-Water Pollution Control Federation (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
4. ASF DAAC, (2015). ALOS PALSAR_Radiometric_Terrain_Corrected_low_res; Includes Material © JAXA/METI 2007. Accessed through ASF DAAC, <https://asf.alaska.edu> 11 November 2015. DOI: 10.5067/JBYK3J6HFSVF
5. Battersby, N. S. (1990). A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment. *Chemosphere*, 21(10-11), 1243-1284.
6. Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J. L., & Pérez, J. M. S. (2014). New insight into pesticide partition coefficient *K_d* for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere*, 99, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>
7. Bouwer, E. J., & McCarty, P. L. (1985). Utilization rates of trace halogenated organic compounds in acetate-grown biofilms. *Biotechnology and bioengineering*, 27(11), 1564-1571. <https://doi.org/10.1002/bit.260271107>
8. Bouwer, E. J., & Wright, J. P. (1988). Transformations of trace halogenated aliphatics in anoxic biofilm columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2(2), 155-169. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(88\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0169-7722(88)90005-8)

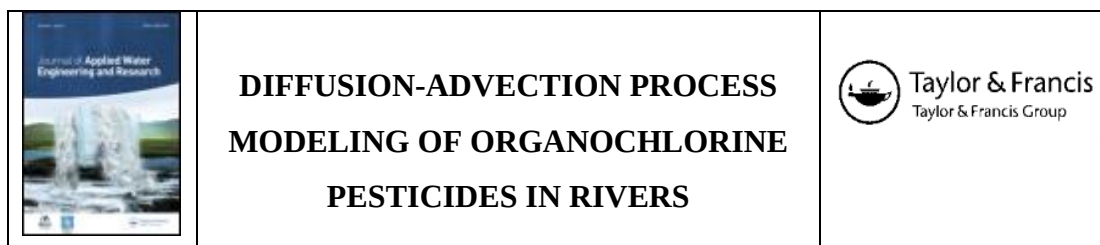
9. Carey, J. H. (1994). Transformation processes of contaminants in rivers. IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences, 219, 41-50.
10. Carey, J. H., Fox, M. E., Brownlee, B. G., Metcalfe, J. L., & Platford, R. F. (1984). Disappearance kinetics of 2, 4-and 3, 4-dichlorophenol in a fluvial system. Canadian journal of physiology and pharmacology, 62(8), 971-975.
11. California Office of Environmental Health Hazard Assessment, (2021). California Human Health Screening Levels (CHHSLs). Department of Toxic Substance Controls, United State of America. Available at: <https://oehha.ca.gov/risk-assessment/california-human-health-screening-levels-chhsls>
12. [Dataset] Cárdenas S., Márquez A., Guevara E. (2021). Variation analysis of organochlorine pesticides in waters and sediments from a tropical river. DYNA. National University of Colombia.<https://doi.org/10.15446/dyna.v88n216.86802>
13. [Dataset] Cárdenas, S., Márquez, A., Guevara, E., & Rey, D. (2018). Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela. Characterization of organochlorine pesticides in water and sediments, Tucutunemo River, Venezuela. Tecnología y Ciencias del Agua, 9(5), 131-169. DOI: <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-05-06>. <http://revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/view/1978>
14. Castro, T. F., & Yoshida, T. (1971). Degradation of organochlorine insecticides in flooded soils in the Philippines. Journal of agricultural and food chemistry, 19(6), 1168-1170. <https://doi.org/10.1021/jf60178a041>
15. COVENIN. (1987) Norma venezolana N° 2461-87 para Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación de Sólidos. 1era. Edición. Caracas.
16. Dold, P. L., & Ekama, G. A. (1981). A general model for the activated sludge process. In Water Pollution Research and Development (pp. 47-77). Pergamon.<https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8438-5.50010-8>
17. Doong, R.A., Peng, C.K., Sun, Y.C. and Liao, P.L., Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan, Marine Pollution Bulletin, 45(1-12), pp. 246-253, 2002. DOI: 10.1016/S0025-326X(02)00102-9
18. Ekama, G. A., & Marais, G. V. R. (1979). Dynamic behavior of the activated sludge process. Journal (Water Pollution Control Federation), 534-556.<https://www.jstor.org/stable/25039863>
19. EPA. (1974). Training Manual N° 430/1-74-012. Procedure for the Evaluation of Environmental Monitoring Laboratories. USA
20. EPA. (1998). Method 8081B. Organochlorine pesticides by gas chromatography. U.S. Environmental Protection Agency.
21. EPA. (2001). Health based limits for exclusion of waste-derived residues. U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 266, Appendix VII. <http://ecfrback.access.gpo.gov/otcgo/cfr...0&RGN=BAPPCT&SUBSET=SUBSET&FROM=1&ITEM=1>. September 24, 2001.
22. EPA. (2009). National primary drinking water regulations. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Ground Water and Drinking Water. EPA816F090004. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf. September 7, 2017
23. EPA, (2010). Guidance for Reporting on the Environmental Fate and Transport of the Stressors of Concern in Problem Formulations for Registration Review, Registration Review Risk Assessments, Listed Species Litigation Assessments, New Chemical Risk Assessments, and Other Relevant Risk Assessments. Memorandum from S. Bradbury to Environmental Fate and Effects Division. United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, United States.
24. EPA, (2017). Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants U.S. Code of Federal Regulations. U.S. Environmental Protection Agency. Vol. 40 CFR Ch. 1 (7-1-17 Edition), Part 136, Subchapter D-Water programs. <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2017-title40-vol25/pdf/CFR-2017-title40-vol25-part136.pdf>. January 9, 2017.

25. FAO (2000) Assessing soil contamination A reference manual. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Obsolete/Assessing_contamination_-_A_reference_manual.pdf.
26. Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019). Organic and nitrogenated substrates utilization rate models validating in sequential batch reactor. *Journal of Environmental Engineering*. ASCE. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001632. <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001632>
27. Guevara E. 2016. Transporte y Transformación de Contaminantes en el Ambiente y Contaminación de las Aguas (Transport and Transformation of Pollutants in the Environment and Water Pollution). Ministerio de Agricultura y Riego. Lima, Peru. <http://190.12.92.167/handle/20.500.12543/3941>
28. HSDB. 2001a. Aldrin. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. National Toxicology Program, Bethesda, MD. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>. September HSDB. 05, 2001.
29. HSDB. 2001b. Dieldrin. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. National Toxicology Program, Bethesda, MD. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>. September 05, 2001.
30. IPCS (1989) DDT and its derivatives — environmental aspects. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 83).
31. Jewell, W. J., Switzenbaum, M. S., & Morris, J. W. (1981). Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 482-490. <https://www.jstor.org/stable/25041117>
32. Lau, Y. L. (1990). Modelling the consumption of dissolved contaminants by biofilm periphyton in open-channel flow. *Water Research*, 24(10), 1269-1274
33. Maldonado-Maldonado J.I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez S. & Rey-Lago D.(2021) Novel hybrid models for the design of upflow anaerobic filters separated in phases. ASCE. DOI of this paper: 10.1002/tqem.21769
34. Márquez R, A. M., Maldonado M, J. I., Guevara P, E., Rey L, D. J., & Pérez P, S. A. (2020). An approach to models for the design of upflow anaerobic filters. *Journal of Applied Water Engineering and Research*, 1-26. <https://doi.org/10.1080/23249676.2020.1831972>
35. Maldonado-Maldonado J.I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez S. & Rey-Lago D.(2020) Models for the design of upflow anaerobic filters separated in two and three phases. *Journal of Environmental Engineering*. ASCE. DOI of this paper: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001577 <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001577>
36. Maldonado-Maldonado, J., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez, S., & Rey-Lago, D. (2018a). Model development for the design of an anaerobic upflow filter separated in two and three phases. *Dyna*, 85(207), 44-53. <https://doi.org/10.15446/dyna.v85n207.69783> <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/69783>
37. Maldonado-Maldonado, J. I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez, S., & Rey-Lago, D (2018b) Design, Construction and Modeling of Upflow Anaerobic Filters Separated in Two and Three Phases. *Journal of Water Resources and Pollution Studies* e-ISSN: 2581-5326 Volume 3 Issue 3 <http://matjournals.in/index.php/JoWRPS/article/view/2762>
38. Matsumura, F., Patil, K. C., & Boush, G. M. (1971). DDT metabolized by microorganisms from Lake Michigan. *Nature*, 230(5292), 325-326. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1038/230325a0.pdf>
39. Metcalf & Eddy, Inc. (1991). Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse. Third Edition. New York. United State of America. McGraw-Hill.
40. Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual review of microbiology*, 3(1), 371-394. <https://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev.mi.03.100149.002103>.

41. Nielsen, J., & Villadsen, J. (1992). Modelling of microbial kinetics. *Chemical Engineering Science*, 47(17-18), 4225-4270. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85104-J](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85104-J)
42. Official Gazette N° 36.395, Bolivarian Republic of Venezuela, (1998). Normas sanitarias de calidad del agua potable (Sanitary standards for drinking water quality). <http://www.safeintl.com/descargas/NORMAS-SANITARIAS-DE-CALIDAD-DEL-AGUA-POTABLE.pdf>
43. Ogbeide, O., Chukwuka, A., Tongo, I., & Ezemonye, L. (2018). Relationship between geosorbent properties and field-based partition coefficients for pesticides in surface water and sediments of selected agrarian catchments: implications for risk assessment. *Journal of environmental management*, 217, 23-37. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.065>
44. Plimmer, J. R., Kearney, P. C., & Von Endt, D. W. (1968). Mechanism of conversion of DDT to DDD by *Aerobacter* [Enterobacter] aerogenes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 16(4), 594-597.
45. U.S. Geological Survey (USGS), (2021). Dataset of Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI) satellite. USGS. Available at: <https://earthexplorer.usgs.gov/>.
46. University of Minnesota Biocatalysis /Biodegradation Database (1998a). 1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane (DDT) Anaerobic Graphic Pathway Map. Available: http://eawag-bbd.ethz.ch/ddt2/ddt2_image_map.html. Date of access: 02/06/2021.
47. University of Minnesota Biocatalysis /Biodegradation Database (1998b). 1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane (DDT) Graphic Pathway Map. Available: http://eawag-bbd.ethz.ch/ddt2/ddt2_image_map.html. Date of access: 02/06/2021.
48. Velz, C. J. (1948). A basic law for the performance of biological filters. *Sewage Works Journal*, 20(4), 607-617. <https://www.jstor.org/stable/25030882>
49. Wedemeyer, G. (1966). Dechlorination of DDT by *Aerobacter aerogenes*. *Science*, 152(3722), 647-647.
50. WHO (World Health Organization) (2011). Guidelines for drinking-water quality. WHO chronicle, Chapter 8. Chemical aspects. 38(4). Geneva. http://www.iasaude.pt/attachments/article/660/WHO_Guidelines%20for%20drinking-water%20quality.pdf
51. WHO. (2017). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition incorporating the first addendum. Geneva, Switzerland: World Health Organization. <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/254637/1/9789241549950-eng.pdf?ua=1>. February 28, 2017.
52. Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J., & Yu, G. (2003). Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China. *Chemosphere*, 52(9), 1423-1430. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00478-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00478-8)

ANEXO XI

ARTÍCULO DE REVISTA N° 5



Journal of Applied Water Engineering and Research

<https://doi.org/10.1080/23249676.2021.1982029>

S. Cardenas I.^a, A. Márquez R.^{a*}, E. Guevara P.^a,

^a*Hydrological and Environment R13 research Center, University of Carabobo, Naganagua, Venezuela*

*Correspondence to: Adriana Márquez Romance (email: ammarquez@uc.edu.ve, ammarquez2015@gmail.com –
phone: +58 4160355239. Address: Av. Universidad, Municipality of Naganagua, Carabobo State, Venezuela)

Abstract

This paper deals with the diffusion-advection process modeling of organochlorine pesticides (*OCP_s*) dissolved in a topical river. The novelty consists of proposing mathematical expressions to estimate the physical coefficients (molecular diffusion, advective diffusion, partition) and biochemical coefficients (substrate utilization rate) of *OCP_s* advection-diffusion processes combined to *OCP_s* biochemical transformation processes. The *OCP_s* involved were *DDT_s* (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDE) and *DRIN_s* (Aldrin, Dieldrin and Endrin). Four scenarios for simulating the *OCP_s* transport were calibrated: 1) molecular diffusion, 2) biochemical transformation, 3) advection-diffusion 4) a combination of advection-diffusion, biochemical transformation and sorption/desorption processes. The evaluated scenarios predicted with a good approach to the *OCP_s*'s spatio-temporal distribution with a prediction capability within an interval until 1.5 standard deviation respect to the mean of difference between observed and simulated *OCP_s*. The scenario N°4 associated to a coupled model offered a suitable prediction of processes for a tropical river.

Keywords: organochlorine pesticides, organochlorine pesticide transport, organochlorine pesticide transformation.

1 Introduction

When a contaminant is released into the environment, there is the possibility that processes of transport, transformation and / or accumulation occur (Guevara, 2016). The understanding of the processes involved in the transport of contaminants in the environment, including the transformations that the contaminants undergo in processes, also allows to evaluate the degree of exposure of the receptor, to know the impact that release will have on the water, air and soil compartments. Furthermore, this constitutes a key element to design the monitoring and control programs.

Among the most important anthropogenic activities, agricultural activity represents the source of food production, whose trend could be explained by a potential expansion in the irrigated areas of the developing countries from 202 million hectares in 1997/99 to 242 million hectares by 2030 (Faurès et al., 2002), linked to the exponential growth of the world population, which increased by 2,000 million inhabitants in the last 25 years until the end of 20th century, when it rose to 6,000 million. For the year 2050, the population is estimated to reach 10,000 million (United Nation, 200

Crop growth and food production require fertile soils. In Venezuela, the reported rate of agricultural land degradation in a 1000-3000 ha settlement by soil erosion and sediment transport led to an irreversible soil loss on about 2 Mg ha⁻¹, causing a sediment transport of 122 kg ha⁻¹ from fertile soil per year (Marquez & Guevara, 2011; Cardenas et al., 2019). The term erosion is the detachment or entrainment of soil particles, thus distinguishing it from deposition or sedimentation and sediment transport from land use areas classified as agricultural, urban and mixed (Marquez, 2008).

Agricultural runoff consists of a sediment flux as a primary carrier of agricultural chemicals (Lal., 1994), transporting water as a function of the probability of rainfall and runoff occurring within a short time (Willis & McDowell, 1982), soil particles and chemical compounds (e.g. pesticides). In agricultural activity, chemical compounds as pesticides are employed to control and mitigate insects. The term pesticide covers a wide range of compounds that are broadly categorized on the basis of their pesticidal actions, including herbicides, fungicides, insecticides, nematicides, plant growth regulators, and others, or they can be classified on the basis of their general chemical nature (e.g. organochlorines; organophosphates) or mode of action (Unsworth, 2010).

Since the 1940s, accelerated growth of use of the pesticides due to be effective and inexpensive was led in the development of natural (plant-based) pesticides, as well as the introduction of synthetic organic compounds with the discovery of the effects of organochlorines, with DDT being the most popular due to its broad-spectrum activity and was thought to consist of less dangerous substances since they appeared to be less toxic to mammals and reduced insect-borne diseases such as malaria (Unsworth, 2010).

Subsequently, many of these chemicals were later found to vary in aquatic (acute) toxicity from moderately toxic (U.S. EPA category II (Kegley et al., 2008), e.g. DDT; organophosphates: chlorpyrifos) to extremely toxic (U.S. EPA category I (Kegley et al., 2008), e.g. organochlorines: lindane; dinitrophenols: dinoseb) depending on the specific properties of the substance, such as biodegradability, tendency to bioaccumulate, and carcinogenicity (e.g. DDT, lindane). Many of the organochlorines have now been banned or discontinued because of these traits (Kegley et al., 2008).

Cardenas et al., (2018) detected total mean values of DDT and its metabolites as well as DRINs (Aldrin, Endrin, Dieldrin) in water and sediments of a river that crosses an agricultural settlement in orders of magnitude $10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$ and $10^2 \mu\text{g kg}^{-1}$, indicating that the management of banned organochlorine pesticides by the activity in the agricultural fields of some tropical countries is still being applied. These results suggest the possible occurrence of bioaccumulation and biomagnification processes of substances classified as toxic for human-beings requiring the application of bioremediation techniques (Marquez et al. 2018).

From the 1960s to the present, advances in the knowledge of pesticide biodegradation mechanisms have led to find out the metabolic pathways for aerobic and anaerobic biodegradation of many of these pesticides such as DDT and its metabolites (Plimmer, 1968; University of Minnesota, 2003). For instance, in flooded soil, a chlorinated hydrocarbon insecticide, T-BHC, has been found to degrade with less residue problems (MacRae et al., 1967; Yoshida & Castro, 1970) and also a bacterium isolated from the soil has been found that degrades the chemical under anaerobic conditions (Sethunathan et al., 1969). DDT also is degraded to a great extent in an anaerobic environment such as flooded soil (Guenzi & Beard, 1968), waste water sludge (Hill & McCarty, 1967), and lake impoundments (Castro & Yoshida, 1971). This finding allows to suppose that it is possible to find autochthonous microbial strains present as biofilm on river bed or that grow in the soil solid matrix in the aquatic environment, which can exert the function of biodegrading these pesticides (Carey et al., 1994).

From the 1990s to the present, various models for predicting the water quality in river have been coupled to hydrological processes (e.g. erosion (Marquez et al., 2010, 2011), sediment transport (Marquez et al. 2010), soil moisture (Bolten et al., 2010)) for estimating physical and biochemical (e.g. substrate utilization rate) processes in streams. These advection-diffusion models are based on the mass conservation principle under steady-state conditions, incorporating dispersion, partition, and kinetic coefficients that explain the processes of transport and transformation of the main chemical substances in rivers mainly consisting of BOD (Biochemical Oxygen Demand) and nitrogenated compounds. Among the models that estimate the water quality in river, some of commonly used are: AQUASIM (Reichert et al., 1994), CE-QUAL-ICM (US Army Engineer Waterways Experiment Station; Cerco and Cole., 1995), MIKEll (Danish Hydraulic Institute; DHI 1992); QUAL2E (US EPA, Brown. and Barnwell, 1987), STREAM-EU (Lindim et al, (2016).

In this study, the diffusion-advection modeling is carried out by four scenarios proposed for contributing to explain the transport and transformation mechanisms of organochlorine pesticides under the conditions following: 1) Scenario 1 is constituted by equations to predict the molecular diffusion process. 2) Scenario 2 includes two models for estimating the biochemical transformation of substrates. 3) Scenario 3 involves coupled models combining diffusion-advection processes, 4) Scenario 4 encompasses a coupled model integrating to models for the diffusion-advection process, the biochemical transformation process and the sorption-desorption process.

Until the present, most of the advection-diffusion models include limited options to estimate transport and transformation processes in rivers, for different chemical compounds due to the plans and resources that imply the monitoring campaigns for the spatio-temporal characterization of physical-chemical parameters that are required. In the current study, the results of determining of physical, chemical and biochemical parameters for four proposed models are provided. The database corresponds to one of the pesticides widely applied in the agricultural activity such as the Organochlorine Pesticides (OCPs) in their variants DDTs and DRINs, according to a field study carried out during the climatic stations in the period 2013-2016 in a tropical river that receives the discharges from an agricultural settlement with a crop area between 1000 and 3000 ha year⁻¹.

The novelties and objectives consisted presented in this manuscript consist of the following aspects: 1) spatio-temporal modeling of eight organochlorine pesticides non-conservatives that include DDTs (p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDD, p.p'-DDE, o.p'-DDE) and DRINs (Aldrin, Dieldrin and Endrin). 2) Determination of physical, chemical and biochemical parameters of advection-diffusion models for the Organochloride Pesticides (OCPs), such as diffusion-advection coefficients, kinetic coefficients of biodegradation, and partition coefficients in the water/solid interface. The experimental evidence that gives support to the proposed models for the biochemical transformation processes of organic compounds is derived from studies on new anaerobic reactors in the category of attached growth system on a support medium (Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020), and suspended growth systems experimented under different combination of oxic, anoxic and anaerobic phases (Freytez et al., 2019a, 2019b, 2019c, 2019d).

2 Methods

2.1 Study area

The study area is the Tucutunemo River basin located in the Aragua State at the Venezuela's north-central region. The basin area is of 110 km², limited by the following coordinates: 67°19'00"W, 67°29'00"W, 10°02'00"N, 10°08'30" (Figure 1).

The terrain slopes vary as follows: 0-15% (41 km², 37%), 15-54% (63 km², 57%), 54-100% (7 km², 6%) (Cárdenas et al., 2019). Most part of terrain slopes can be classified from mean to high varying in a range between 5 and 20% (Guevara & Cartaya, 2004). The terrain slope is derived using ASTER's Global DEM (Advance Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer's global digital elevation model) as one of the product generated by the METI and NASA agencies. The DEM is available from the web site: <https://earthexplorer.usgs.gov/>. The entity identification is ASTGDEM V2_0N10W068, the acquisition date is 2011/10/17, the resolution is 1 arc-second, the sensor type is GDEM, the ellipsoid is WGS84 and the unit is degree.

The estimation of land use and land cover (LULC) gives as a result the following distribution in terms of area (Figure 1): 1) Agricultural: 13.1 km² (12.53%); 2) Urban: 2.77 km² (3.23%), 3) Perennial vegetation: 26.67 km² (31.09%); and 4) Deforested hillsides: 58.73 km² (68.52%) (Cárdenas et al., 2019; Márquez et al., 2019). The LULC was obtained using supervised classification technique from a Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI) satellite image under the world reference system with row and path: 004, 053, acquired on April 30, 2015 available in the website: <https://earthexplorer.usgs.gov/>.

2.2 Field sampling and laboratory processing

The OCPs's field sampling was made on the Tucutunemo River's drainage network, whose length of the main stream is of 27 km (Figure 1). Three OCPs's monitoring stations (MS) were located in the Tucutunemo River basin's high (MS1), mean (MS2) and low (MS3) zones; whose coordinates are (Figure 1): MS1: 67°23'26.485"W, 10°4'46.74"N, MS2: 67°26'1.54"W, 10°4'25.33"N, MS3: 67°27'45.907"W, 10°3'23.173"N. Nine simple samples of water and sediments were collected in each monitoring campaign. The OCPs's monitoring frequency was carried out every six months during the period 2013-2016, the months corresponded to two seasons: dry and rainy for April 15 and October 15. The total samples collected for OCPs's tests by each medium were 72 during three years. (Cárdenas & Márquez, 2015; Cárdenas et al., 2018).

The water samples were manually collected in the stream centerline of each cross section taken perpendicular to the flow direction on main channel of river in the agricultural area. Each collected water sample was of composed type of 8 hours; while the irrigation of agricultural plots was being applied (Cárdenas & Marquez, 2015; Cárdenas et al., 2018).

The sediment samples were taken in the cross-section at each monitoring station, both in the main channel and in the overbank areas on the river in the agricultural area, (Cardenas & Marquez, 2015; Cardenas et al., 2018).

The OCPs's tests were made in the Ministry of Environment's Environmental Quality Laboratory, Venezuela. For the determination and quantification of analytes, a gas chromatograph with electronic capture detector, brand SHIMADZU, model GC-14B, catalog number 122-1332 and film THK 2673335 was used according to criteria of Training Manual No. 430 / 1-74-012, (Hallbach, 1974); Manual for the Determination of Residues for Organochlorinated Pesticides in Water, (COVENIN, 1987) and Standard Methods (APHA, 2002). The calibration of the chromatograph was carried out with a kit of 14 OCPs, identified as follows: Aldrin, Lindane, α -BHC, β -BHC, p.p'-DD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Heptachlor epoxide, o.p'-DDD, o.p'-DDE and o.p'-DDT. From this group, eight OCPs were selected. The instrumental detection limits of the OCPs in water and sediments were 0.001 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.01 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectively.

The Tucutunemo River's discharge flow was measured using a current meter, Rickly Hydrological CO. coupled to a stream flow computer, AquaCalc 5000, (Columbus, Ohio, USA). During the dry season, the discharge flow varied between 0.0435 and 0.0818 m³ s⁻¹. For the rainy season, it varied-between 0.0542 and 0.09182 m³ s⁻¹.

2.2.1 Spatio-temporal distribution of DRINs dissolved in water for a tropical river within dry season.

As a sample of OCPs observed in a condition dissolved in water, Figure 2 & shows the DRINs's spatio-temporal distribution in a tropical river. Aldrin (Figures 2a-2d) represented by time series between 2013 and 2016 presents the highest concentration (> 10000 pg/L) by comparing to Dieldrin and Endrin during period 2013-2016. The

DRIN_s's concentrations significantly vary along the main stream into the agricultural area, likewise annually. Aldrin tends to have an uniform spatial distribution in the agricultural area. Dieldrin and Endrin tends to be increased along the river in downstream direction.

2.3 Principal components for *OCP_s*'s description

The technique of principal components (PCs) was used to transform the intercorrelated *OCP_s*'s multitemporal data set in a data set consisting of variables that are uncorrelated linear combinations of the original *OCP_s*'s multitemporal data set (Ingebritsen, & Lyon, 1985; Gonzalez & Woods, 2008).

For applying PCs, the *OCP_s*'s multitemporal maps with the same spatial register associated to the agricultural region in the study area were organized from 2013 to 2016 ordered according to the occurrence sequence of rainy and dry seasons, April and October, respectively. Eight *OCP_s*'s multitemporal maps represented the input layers to the PCs's technique. As an example, the PCs's main elements for Aldrin consisting of eigenvalues and eigenvectors are shown in Table 1, there are eight input layers appointed as *Aldrin_{month,year}* corresponding to the Aldrin's map vector according to eight monitoring campaigns carried out during the dry and rainy seasons for each year during the period 2013-2016 associated to eight PCs. The eigenvalue vector is defined by the PCs's variances, while the eigenvectors are the *OCP_s*'s coefficients within the PC's linear combination equations (Ingebritsen, & Lyon, 1985; Gonzalez & Woods, 2008).

The Figure 3 shows the superimposition of the PCs's variance proportion of variance in calculated from the vector of PCs's eigenvalues for each one of eight *OCP_s* dissolved in water and sediments -axis of the ordinates- versus eight *OCP_s*'s uncorrelated principal components -axis of abscissa- (Figures 3a and 3b).

Regarding to five *DDT_s* dissolved in water (p.p'-DDT, o.p'-DDT, p.p'-DDD, o.p'-DDE, p.p'-DDE), Figures 3a and 3c show that the variance proportion collected in the *DDT_s*'s Principal Component N° 1 (*PC1*) varies between 78.71 and 96.45%. The *PC1*'s minimum variance is associated to the compound p.p'-DDD corresponding to 78.71%. The *PC1* for the rest of *DDT_s* varies between 92.27 and 96.45%. The *DDT_s*'s second principal component explains between 2.67 and 17.97% of *DDT_s*'s variance. For the sediments, the *DDT_s*'s subsequent principal components comprises between 0 and 2.31% of *OCP_s*'s variance. In Figures 3c and 3d, it is observed that the *DRIN_s*'s *PC1* gives results similar to the *DDT_s*'s *PC1*. The *DRIN_s*'s *PC1* has the maximum variance ranging between 83.72 and 94.70 %. In general, the best option to select from eight PCs available is the *PC1*, which allows to analyze the variance in each one of the eight *OCP_s* dissolved in water and sorbed on sediments of tropical river.

2.3.1 Principal components for *OCP_s*'s dissolved in water.

Considering as an example to Aldrin dissolved in water (Table 1), the input layers were appointed as *Aldrin_{month,year}*. The Aldrin's *PC1* for MS3 is estimated by Equation 1:

$$PC1_{ALDRIN,MS3} = \sum_{k=1}^n a_{kp} Aldrin_{month,year,MS3} \quad (1)$$

Where *a* is the eigenvector corresponding to Aldrin map taken from input layers associated to *PC1* (Table 1), finding that $a = (-0.22, 0.32, 0.65, 0.02, -0.11, 0.31, 0.57, -0.02)$ while $Aldrin_{month,year,MS3} (\frac{pg}{L}) = (12333, 16348, 25827, 3851, 14347, 10055, 1881, 5194)$ was extracted from Figure 2. By applying Equation 1, $PC1_{ALDRIN,MS3} = 21015.7$ (Figure 4f)

The results in the *OCP_s*'s *PC1*s dissolved in water measured in the dry (April) and rainy (October) seasons in a tropical river during period 2013-2016 are shown in Figure 4. The *PC1*s for each one of eight *OCP_s* are represented varying in a scale between < 20000 and > 30000 (Figure 4).

In the highest *PC1*s (> 30000), there is a tendency to find the highest concentrations associated to the pure forms of *DDT_s* and *DRIN_s* dissolved in water of river from the north region of the agricultural area and decreasing to basin downstream (Figure 4). The pure forms of *DDT_s* and *DRIN_s* are related to those manufactured *OCP_s* and used for their insecticidal properties represented by p.p'-DDT (Figure 4a), which is the active ingredient of technical-grade DDT in a 65-80% (Metcalf & Eddy, 1991; ATSDR, 2019) and Aldrin (Sitting, 1980, ATSDR, 2002) (Figure 4f). At the same *PC1*s of occurrence (> 30000), o.p'-DDT (Figure 4b) as a *DDT_s*'s metabolite, which is 15-21% technical-grade DDT (Metcalf & Eddy, 1991; ATSDR, 2019) is found highly concentrated in the middle and low regions of agricultural area.

In the middle *PC1*s (20000-30000), the *DDT_s*'s metabolites, p.p'-DDE (Figure 4d) and o.p'-DDE (Figure 4e) likewise Dieldrin (Figure 4g), produced by the Aldrin's epoxidation of Aldrin (Sitting, 1980; ATSDR, 2019) show a tendency to be increased from Tucutunemo river basin's high to the low regions. The presence of these metabolites dissolved in water is explained because of technical-grade DDT can be degraded by the microorganisms under aerobic and anaerobic conditions (University of Minnesota, 2003). By following the aerobic route of biodegradation, DDT is transformed to DDE in the first stage of transformation (University of Minnesota, 2003). In vitro studies

suggest that the ring excision stage of DDT requires the enzyme oxygenase, demonstrating that the complete destruction of DDT requires aerobic conditions in the aqueous medium (Pfaender & Alexander, 1972).

In the lowest $PC1s$ (< 20000), the DDT 's metabolite, p,p'-DDD (Figure 4c) and Endrin (Figure 4h), show an uniform tendency in whole basin. The anaerobic conditions in the aqueous medium optimize the biodegradation of DDT by catalysis performed by the reductive dehalogenase enzyme to produce DDD (University of Minnesota, 2003). The mechanism of reductive dehalogenation is hydrogenolysis, also known as hydrodehalogenation, which involves the replacement of a halogen atom by a hydrogen atom (Guevara, 2016). DDD has been used as a pesticide, but its use was more limited compared to DDT (ATSDR, 2002). Endrin can degrade when exposed to high temperatures or light, forming mainly ketone and Endrin aldehyde and has a low water solubility (ATSDR, 1996).

2.3.2 Principal components for OCP_s 's sorbed on sediments

The OCP_s 's spatio-temporal variance sorbed on sediments grouped as DDT_s and $DRIN_s$ is analyzed by applying PC 's analysis (Figures 3c and 3d). The PC 's variances regarding to the PC 's total population variance -sum of eigenvalues-, is in most part represented by $PC1$ for DDT_s and $DRIN_s$ sorbed on sediments obtaining (81.86 – 95.89%) and (75.69-89.26%), shown in Figures 3c and 3d, respectively.

The representation of $PC1$ for OCP_s sorbed in sediments (Figure 5) shows that p,p'-DDT (Figure 5a), as primary compound, is found in the lower concentration. This might be occurring due to two phenomes, attenuation (elimination by transformation) or mobility (sorption/desorption) (Guevara, 2016). The first option would imply its transformation, by microorganisms in the solid matrix, to DDE (aerobic or anaerobic via) or DDD (anaerobic via). The second option might be occur by dissolution in aqueous medium, increasing its concentration in water of river. The presence of p,p'- DDT metabolites sorbed in sediments such as, o,p'-DDT (Figure 5b), p,p'-DDD (Figure 5c), p,p'-DDE (Figure 5d), o,p'-DDE (Figure 5e) suggest that the biodegradation seems to be the prevalent option. With respect to $DRIN_s$ sorbed in sediments, Aldrin (Figure 5f) in the same way as p,p'-DDT could be being attenuated by biodegradation in its metabolite, Dieldrin (Figure 5g), this might be explained because of the oxygenase enzyme influences the metabolism by catalyzing the insertion of an oxygen atom present between doubly bound carbon atoms forming a triangular arrangement, known as epoxide (Guevara, 2016). Endrin sorbed on sediments (Figure 5h) is found in the greatest concentration, which can be due to low water solubility limiting its mobility to aqueous medium by desorption process (ATSDR, 1996).

2.4 Transport and transformation rate of OCPs dissolved in water and sorbed on sediments

The transport and transformation rate of OCPs ($dOCPs/dx$) dissolved in water and sorbed on sediments of Tucutunemo River basin can be observed in Figure 6. In both water (Figure 6a) and sediments (Figure 6b), the $dOCPs/dx$ tend to be positive, varying in the order of 10^{-1} to 10^1 $pg\ L^{-1}\ m^{-1}$ for water (Figure 6a), and 10^1 to 10^2 $pg\ kg^{-1}\ m^{-1}$ for sediments (Figure 6b), meaning that the OCP 's accumulation from Tucutunemo River from basin's high to low regions is occurring. For water, the OCP 's accumulation can be explained due to the decreasing of river's slope in the basin's low region and OCP 's biodegradation in their metabolites (i.e., p,p'-DDT to p,p'-DDD, Aldrin to Dieldrin). For sediment, it can occur because of sorption on sediments, which is the prevalent transport process in the Tucutunemo River finding higher concentrations in sediments than water in the order of 10^2 pg .

2.5 Diffusion-advection process modeling of organochlorine pesticides

Four scenarios are proposed for modeling the diffusion-advection process of OCP_s in aqueous medium in a tropical river. The scenarios 1 and 2 simulate the occurrence of intracellular molecular diffusion process in a static fluid with biochemical transformation, respectively. The scenario 3 combines the processes of diffusion-advection. The scenario 4 couples four processes: 1) process on molecular diffusion (scenario 1), 2) biochemical transformation process (scenario 3), diffusion-advection processes (scenario 3) and 4) sorption/desorption processes, from sediments contained in the solid matrix of river to the aqueous medium.

3 Theoretical formulations

In this study, the theoretical formulation for the $OCPs$'s diffusion-advection process modeling is described depending on the hydrodynamic characteristics of aqueous medium, which consists primarily of water with minute quantities of various chemical species dissolved in it. Among the aqueous medium characteristics, the isothermal condition is assumed as a characteristic under which the $OCPs$'s transport processes occur. The term of "transport" involves an abbreviation for "movement, storage, and transformations" (Bear & Cheng, 2010). The term "transformations" indicates changes in concentrations of dissolved chemical species as consequences of biochemical reactions, and interphase transfers, such as dissolution of solid matrix, and precipitation. (Bear & Cheng, 2010). Four scenarios are proposed for $OCPs$'s diffusion-advection process modeling in: 1) Molecular diffusion, 2) Biochemical transformation, 3) Coupled diffusion-advection, and 4) Coupled advection-diffusion with biochemical transformation

3.1 Scenario N°1: Model for the molecular diffusion of substrates

In the scenario 1, the *OCPS*'s transport dissolved in aqueous medium is modeled simulating the occurrence of the molecular diffusion process. In this process, the *OCPS*'s mass flows from an area of greater to another of lesser concentration, due to a random movement of molecules (Guevara, 2016; Marquez et al, 2019). The molecular diffusion process is explained as a function of the *OCPS*'s concentration gradient assuming a one-dimensional (1D) hydrodynamic system in the direction x ($dOCPS/dx$) in an aqueous medium represented, for example, for the surface drainage network of the runoff across an agricultural area, whose main source is the irrigation. The characteristics of network are defined by the channels, where the transport processes significantly would occur in a prevalent direction, which depends on the land surface topography (Cardenas et al., 2018). It is assumed that the molecular diffusion is isotropic in the aqueous medium.

In this scenario, the component for estimating the kinetic parameters of the intracellular transport and transformation processes of hydrolyzed soluble organic compounds presents in the extracellular aqueous medium is modeled, which are transported by the molecular diffusion process at the cell level within the microorganisms in the biofilm (Williamson & McCarty, 1976). The biofilm is supposed covering the river bed.

The *OCPS*'s molecular diffusion is estimated assuming that the mass of this compound is poured into a fluid elemental volume ($dx dy dz$) with a flow regime static being expressed as the mass balance indicated in the equation 1.

$$\frac{\partial \rho_{OCPS}}{\partial t} dx dy dz = \rho_{OCPS} U_{OCPS} dy dz - \left[\rho_{OCPS} U_{OCPS} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{OCPS} U_{OCPS}) dx \right] dy dz + r_{OCPS} dx dy dz \quad (1)$$

Where the *OCPS*'s temporal variation of is represented as $\frac{\partial \rho_{OCPS}}{\partial t} dx dy dz$, ρ_{OCPS} the *OCPS*'s density. The input flow in the element in the direction x is $\rho_{OCPS} U_{OCPS} dy dz$, being U_{OCPS} , the *OCPS*'s diffusion velocity in the aqueous medium. The output flow from element in the direction x is $\left[\rho_{OCPS} U_{OCPS} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{OCPS} U_{OCPS}) dx \right] dy dz$. The chemical or biochemical reaction rate is $r_{OCPS} dx dy dz$, being r_{OCPS} is the *OCPS*'s production index. Where r_{OCPS} is the production index. In the direction x this mass balance is reduced to

$$\frac{\partial \rho_{OCPS}}{\partial t} = \frac{\partial (\rho_{OCPS} U_{OCPS})}{\partial x} + r_{OCPS} \quad (2)$$

Without considering the biochemical production and dividing by the molecular weight M_{OC} to reach the molar concentration, $C_{OCPS} = \rho_{OCPS} / M_{OCPS}$ the Equation 2 becomes:

$$\frac{\partial C_{OCPS}}{\partial t} = - \frac{\partial (C_{OCPS} U_{OCPS})}{\partial x} \quad (3)$$

Based on the Law of Fick for one-dimensional flow:

$$q = C_{OCPS} U_{OCPS} = -D_M \frac{\partial C_{OCPS}}{\partial x} \quad (4)$$

Where q is the material flow, as mass that is transferred per unit of time, per unit area in the direction x , D_M is the molecular diffusion coefficient, with the negative sign indicating that transport occurs from an area of high concentration to one of low, U_{OCPS} , the *OCPS*'s molecular diffusion velocity in the aqueous $\ll U$ (advective velocity).

Substituting in Equation 4, it is obtained:

$$\frac{\partial C_{OCPS}}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 (C_{OCPS})}{\partial x^2} \quad (5)$$

The analytical solution for the molecular diffusion model is expressed as Equation 6.

$$(C_{OCPS})_e(x, t) = \frac{(C_{OCPS})_i}{\sqrt{4\pi D_M t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_M t}\right) \quad (6)$$

3.2 Scenario N° 2: Model for the biochemical transformation of substrates

Scenario 2 consists of a model for the biochemical transformation of biodegradable substrates represented by eight OCPs, which is based on the Monod's Equation and the Velz's Law linked to extracellular and intracellular processes.

The biochemical transformation consists of supposing that there is a biological film adhered on the surface of the sediment particles in the drainage channel bed, which could have a similar performance to attached-growth biological system to a support medium associated to the solid matrix of soil in the river bed (Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020). The formulation of hybrid models is a combining the conceptual model (Equation 1), empirical approaches based on the components in the mass balance and the derivation of the parametric equations for these components.

Assuming stationary conditions ($\partial\rho/\partial t = 0$), and dividing by $OCPs$'s molecular weight M_{OCP} to reach the molar concentration, $C_{OCP} = \rho_{OCP}/M_{OCP}$, Equation 1 can be simplified to the expression following:

$$Q \frac{\partial C_{OCP}}{\partial x} dx = dV r_{OCP} \quad (7)$$

The Monod's equation (1949) has been adapted by film (Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020; Márquez et al., in press), generated under experimental conditions showing that the substrates or the nutrients to the growth of the microorganisms are presents in limited quantities; once the substrate has been decreased, as a consequence, the growth will be stopped. The model originally proposed for trickling filters that describes the flow rate of organic matter to the biological film (Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020, Márquez et al., in press), it is adapted for this study and expressed by Equation 8:

$$r_{OCP} = -\frac{f h k_0 \overline{C_{OCP}}^2}{K_m + \overline{C_{OCP}}} \quad (8)$$

Where f : factor of the propocionality, h : thickness of the biological film, k_0 : maximum rate of reaction, d^{-1} ; mean concentration of the substrate expressed as OCP in an elemental volume within a liquid mass, $mg\ L^{-1}$; K_m : constant of half-velocity; substrate concentration to the half of the maximum growth rate, $mg\ L^{-1}$. A modified form of Equation 8 for estimating the substrate utilization rate was made to predict the performance of microorganisms in a sequencing batch reactor (SBR) for the removal of Chemical Oxygen Demand (COD) and nitrogenated compounds by Freytez et al., (2019a, 2019b, 2019c, 2019d).

Substituting Equation 8 in Equation 7; where dV : is the liquid volume difference of unit thickness of the biological and liquid layer within the limits of the system expressed as $dV = 1.0 * w * dx$ (Figure 1), adapted from Maldonado et al., (2018a, 2018b, 2020). Assuming that the value of the constant K_m is small in relation to the substrate, it can be obtained:

$$\frac{dC_{OCP}}{dx} = -\frac{f h k_0 w \overline{C_{OCP}}}{Q} \quad (9)$$

Integrating between the limits $(C_{OCP})_e$ and $(C_{OCP})_i$; 0 and x , Equation 10 is obtained:

$$\frac{(C_{OCP})_e}{(C_{OCP})_i} = \exp[-(f h k_0) * w x / Q] \quad (10)$$

Where: $(C_{OCP})_e$ = Concentration of organic matter in the effluent, $\mu g\ L^{-1}$; $(C_{OCP})_i$ = Concentration of the organic matter in the affluent, $\mu g\ L^{-1}$, after mixing the residual water to be treated, $\mu g\ L^{-1}$.

Equation 9 is equivalent to the reaction kinetics of a substrate such as Biochemical Demand Oxygen (BOD) formulated according to a first-order derivative proposed by Phelps (1944):

$$\frac{dL_t}{dt} = -k L_t \quad (11)$$

In an equivalent way, L_t is a $OCPs$'s quantity of the first phase remaining in the water at time t (day), and k is the reaction constant or maximum substrate utilization rate (day^{-1}) (Maldonado et al., 2018a,b; 2020, 2021). The integration of Equation 11 between $(C_{OCP})_e$ and $(C_{OCP})_i$, $t = 0$ and t ; results in Equation 12:

$$\frac{(C_{OCP})_e}{(C_{OCP})_i} = e^{-kt} \quad (12)$$

Combining Equation 10 with Equation 12, the parameter k can be explained in terms of f , h and k_0 (Equation 13); at the same manner t is equal to $w x Q^{-1}$ (Equation 14); transforming a mathematical expression dependent on

principles of the kinetics by a geometric relations associated with the length of the reach in river (x) as it has been proposed by Howland (1958), Maldonado et al., (2018a, 2018b, (2020):

$$k = fhk_0 \quad (13); \quad t = Cx/Q^n \quad (14)$$

Where C : constant and n : exponent.

By substituting Equation 13 in Equation 14 and combining the constant, the following expression can be derived (Shulze, 1960; Germain, 1966, Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020):

$$\frac{(C_{OCP})_e}{(C_{OCP})_i} = e^{-kx/Q^n} \quad (15)$$

The Equation 15 has been modified to create empirical mathematical expressions for the organic matter removal rate by three sections along the river (Germain, 1966; Albertson & Davies, 1984, Maldonado et al., 2018a, 2018b, 2020). The parameter k is corrected by the factor $(x_1/x_2)^n$ considering the influence of the length of river's reaches defined according to river's slope and the number of stages on the kinetic coefficient as it has similarly been demonstrated in biological filters of several stages by Albertson and Davies, (1984), Maldonado et al., (2018a, 2018b, 2020) and Márquez et al. (in press):

$$(C_{OCP})_e = (C_{OCP})_i \exp\left[-kx\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^n(Q)^{-n}\right] \quad (16)$$

Where x_1 and x_2 are the lengths of the sections along the river where the OCP_s have been measured, Q discharge and the parameters to be estimated are k , a , b and n .

3.3 Scenario N° 3: Model of diffusion-advection of substrates

In the scenario 3, the advective diffusion is assumed that occurs in a fluid with random movement of aqueous medium that transports the OCP mass poured in the surface drainage network (Guevara, 2016). The diffusion will be both advective and molecular. The $OCPs$'s temporal variation (dC_{OCP}/dt) is defined by two components representing the diffusive flow $D_x \frac{\partial^2(C_{OCP})}{\partial x^2}$ and the advective flow $-U \frac{\partial(C_{OCP})}{\partial x}$ where U is the advective velocity, as it is expressed by Equations 17:

$$(C_{OCP})_e(x, t) = \frac{(C_{OCP})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial C_{OCP}}{\partial x} \quad (17)$$

In the Equation 17, the OCP 's transport and transformation rate dissolved in water and sorbed on sediments tend to be a constant value as it was demonstrated in the Figure 6a and 6b, where the box-and-whisker plots show overlap, implying that there are no significant differences of $(\partial OCPs/\partial x)$ along the river and among the $OCPs$.

3.4 Scenario N° 4: Coupled model of advection-diffusion with biochemical transformation of substrates.

In the scenario 4, a coupled model of advection-diffusion with biochemical transformation of substrates is simulating that the OCP_s mass is being transported under influence of four processes occurring along the channels in the surface drainage network. The processes involved depend on the mass transfer rate of fluid (diffusive and advective), the $OCPs$'s biochemical transformation carried out by the microorganisms, and the $OCPs$'s proportion sorbed/desorbed from the solid matrix (sediments) in the bed of channel. The coupled model consists of the processes on molecular diffusion (scenario 1), the biochemical transformation (scenario 2), diffusion-advection (scenario 3) and the sorption/desorption, as it is shown in the Equation 18:

$$(C_{OCP})_e(x, t) = \frac{(C_{OCP})_i}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - U \frac{\partial C_{OCP}}{\partial x} + S_i e^{-kx/Q^n} + (1/k_d) C_s \quad (18)$$

Where, k_d : coefficient of partition ($L \text{ kg}^{-1}$), distribution or division, C_s mass sorbed by mass unit of sorbent in ($\mu g \text{ kg}^{-1}$)

4 Results and Discussion

4.1 Results of calibration of diffusion-advection process modeling for a tropical river.

The OCP_s 's molecular diffusion model corresponding to Equation 6 is adjusted under the conditions of scenario 1: a) steady state of fluid ($dQ / dt = 0$), and b) substrate concentration variation with respect time equal zero ($dC_{OCP} / dt = 0$).

The OCP_s 's molecular diffusion coefficients (D) varies slightly for DDTs and $DRIN_s$ reaching mean values, in the first between 31810 and 38558 $m^2 day^{-1}$ (Table 2), in the later between 16437 and 19299 $m^2 day^{-1}$, respectively (Table 2). The values of coefficient D in river are 10^9 times higher than the values measured in pilot-scale anaerobic reactors for attached microbial growth such as upflow packed filter in which, the biofilm performance in the Chemical Oxygen Demand (COD) removal is estimated (Williamson & McCarty, 1976; Rittman & McCarty, 1980; Liu *et al* 1991).

In the Figure 7 is shown the $DRIN_s$ simulated spatio-temporal distribution under the scenario 1, where it is observed a prediction pattern of $DRIN_s$ occurrence in an increased way and equivalent magnitude values along the agricultural area in downstream direction. This pattern is in good part similar to that found in the OCP_s 's observed values, excepting observed cases such as Aldrin 2014 (Figure 7b), Dieldrin (Figure 7c), where the $DRIN_s$ concentrations decreases along the agricultural area in downstream direction. The prediction pattern is influenced by the quadratic power in the exponential model (Equation 6).

In the scenario 2, the OCP_s 's molecular diffusion model is proposed considering the following conditions (Table 3): a) Variation of substrate concentration along the river different to zero dC_{OCP}/dx , b) Fluid in static condition $dQ/dt = 0$, c) Substrate concentration in steady state $dC_{OCP}/dt = 0$.

The values of k , a , b and n coefficients in Equation 15 with respect to Equation 16 are different in magnitude orders of 10^4 times for the OCP_s due to the correction factor applied by the length ratio between the subsequent sub-reaches analyzed in river. The correction factor is applied taking into account the experimental evidence tested in anaerobic filters of separated stages by Maldonado *et al* (2018a, 2018b, 2020) (Tables 3 and 4). For the kinetic parameter k is found that this is corrected from values varying between 1 and 25 $days^{-1}$ in Equation 15 to values between 0.19 $days^{-1}$ and 0.66 $days^{-1}$ in Equation 16. The values of Equations 15 and 16 are similar to those obtained for anaerobic reactors of suspended microbial growth system such as Sequencing Batch Reactor (SBR) for the COD removal by Freytez *et al.*, (2019a, 2019b, 2019c, 2019d) and attached growth system such as upflow packed filter (Lawrence & McCarty 1969; Williamson & McCarty, 1976; Lindgren, 1983, Viraraghavan & Varadarajan, 1995; Maldonado *et al.*, 2018a, 2018b, 2020).

The Figure 8 shows the OCP_s 's spatio-temporal distribution by applying the Equation 16, finding a OCP_s 's prediction that occurs along the main stream in downstream direction: a) *small variation*: Aldrin 2013 (Figure 8a), Aldrin 2014 (Figure 8b), Aldrin 2015 (Figure 8c), Aldrin 2016 (Figure 8d), Dieldrin (Figure 8e), Dieldrin 2016 (Figure 8h), Endrin 2016 (Figure 8l), b) *increasing trend*: Dieldrin 2014, Dieldrin 2015, c) *decreasing trend*: Endrin 2013 (Figure 8i), Endrin 2014 (Figure 8j), Endrin 2015 (Figure 8k).

In the scenario 3, the diffusion-advection process is simulated to estimate the OCP_s 's occurrence in the agricultural area of a tropical river (Equation 17) under the following conditions: a) Variation of OCP concentration along the river different to zero $dC_{OCP}/dx \neq 0$, b) Fluid in non-stationary condition $dQ/dt \neq 0$, c) OCP concentration in non-stationary state $dC_{OCP}/dt \neq 0$.

The advective diffusion coefficient, D takes similar values for eight OCP_s (Table 5). Regarding to the scenario 1, the advective diffusion coefficients are lower than the OCP_s 's molecular diffusion coefficients (Table 2) in the order of two times. The differences between the two coefficients is influenced by the inclusion of term associated to the advective flow $-U \frac{\partial C_{OCP}}{\partial x}$, being the advective velocity and the OCP_s 's concentration gradient along of river reaches, values with low variance due to the tendency to steady state condition of stream and the OCP_s 's concentration observed in the surface drainage network in the agricultural area. The advective flow term has a low impact on the advective diffusion component giving as a result a strongly similar pattern to the OCP_s 's prediction in the Scenario 3 (Figure 9) with respect to the Scenario 1 (Equation 6, Figure 7), where the OCP_s are increased along the surface drainage network in the agricultural area.

The Scenario 4 is characterized by the couple of Equations 6, 15, 17 and sorption/desorption process from the solid matrix of river (Figure 10). The conditions for the Scenario 4 are: a) Variation of OCP concentration along the river different to zero $dC_{OCP}/dx \neq 0$, b) Fluid in non-stationary condition $dQ/dt \neq 0$, c) OCP concentration in non-stationary state $dC_{OCP}/dt \neq 0$, d) Sorption/desorption process from solid matrix.

The diffusion-advection coefficients, D , k , n , k_d take similar values for eight OCP_s (Table 6). Regarding to the scenarios 1 and 3, the advective diffusion coefficients are lower than the OCP_s 's molecular diffusion coefficients (Table 2) and diffusion-advection (Table 4) in the order from 0.5 to 3 times, respectively.

The coupled model (Equation 18) can produce increasing or decreasing of values along the stream in the surface drainage network giving a similar pattern of results to the Scenario 3. The influence of the sorption/desorption process might be low due to the values obtained by the partition coefficient $1/k_d$ varying in the order of 10^{-3} and 10^{-4} $kg L^{-1}$ (Table 6). The coefficient k_d in the aqueous medium and solid matrix interface is obtained in the order from 10^{-3} to 10^{-4} $m^3 g^{-1}$, these results are similar to those reported for seven pesticides such as Alachlor, Atrazine, DEA, Isoproturon, Metolachlor, Tebuconazole and Trifluralin in river by Boithias *et al* (2014).

4.4 Results of validation of diffusion-advection process modeling for a tropical river

The validation of OCP_s 's diffusion-advection process modeling for a tropical river consists of the difference in the $DRIN$'s $PC1$ solved in water simulated by the Scenarios 1 to 4 for period 2013-2016 (Figures 7 to 10). The $PC1$ is chosen observing the results shown in Figure 11 because of the percentage of OCP 's $PC1$ variance in eigenvalues contained is close to 100%. Specifically, the proportion of variances in $DRIN$'s $PC1$ simulated by the Scenarios 1 to 4 is found varying as follows (Figure 11): Aldrin simulated (89.81-99.12%), Dieldrin Simulated (94.25-99.65%), Endrin Simulated (77.29-98.33%).

The Figure 12 shows the differences of $DRIN$'s $PC1$ s dissolved in aqueous medium observed and simulated by equations of Scenarios 1 to 4 with respect to an interval of mean plus 1.3 standard deviation during period 2013-2016 in the agricultural area of a tropical river. Most of significant differences take place in the high part of basin, which occurs in Scenario 1: Aldrin (Figure 12a), Dieldrin (Figure 12b), Scenario 2: Aldrin (Figure 12d), Endrin (Figure 12f). Scenario 3: Aldrin (Figure 12g), Scenario 4: Aldrin (Figure 12j), Dieldrin (Figure 12k). In the rest of OCP_s the difference is non-significant.

The Figure 13 shows the differences of $DRIN$'s $PC1$ s dissolved in aqueous medium observed and simulated by equations of Scenarios 1 to 4 with respect to an interval of mean plus 1.5 standard deviation during period 2013-2016 in the agricultural area of a tropical river. Most of differences between observed and simulated values of OCP 's $PC1$ s are non significant. These results show that the differences do not exceed more than three standard deviations, which is meaning that there are not outliers that should be removed from model.

According with the preview analysis, although the scenarios 1 and 3 be able to predict the OCP_s 's spatio-temporal distribution with a successful accuracy in a range of mean plus 1.5 standard deviations (Figure 13). It has been found a fundamental difference between the prediction of scenario 1 (Equation 6) and scenario 3 (Equation 17) regarding to scenario 2 (Equation 15) and scenario 4 (Equation 18) based on the mathematical structure of models. The first group of equations simulates an increasing of OCP_s values along of the stream channels in the surface drainage network while the second group of equations is able to simulate steady state, increasing and decreasing of OCP_s values, being better approximately to the spatio-temporal distribution of observed OCP_s in the agricultural area.

5 Conclusions

The OCP_s observed, dissolved in water and sorbed on sediments in the surface drainage network of a tropical river comprise the synthesized OCP_s and their metabolites. In water, the main components are the technical-grade DDT (p,p'-DDT), Aldrin and Dieldrin, which were found in the highest concentrations by comparing to their metabolites, demonstrating that both transport mechanisms, the mobility by sorption/desorption process in the aqueous phase/solid phase interface and the biochemical transformation are occurring. In sediment, it has been found that there is OCP_s 's attenuation by transformation due to biodegradation from microorganisms presents in the solid matrix because of the highest concentrations in the sediments are associated to their metabolites.

The OCP_s 's spatio-temporal distribution dissolved in water is estimated by the scenarios 1 and 3 is carried out by the diffusion-advection processes. According to this result, there is an increasing trend of concentrations for OCP_s dissolved in water in the surface drainage network from high to low region of agricultural area. The tendency is justified due to the mathematical structure of equations for predicting molecular and advective diffusion processes, being influenced by the quadratic power in the exponential model.

The OCP_s 's spatio-temporal distribution dissolved in water and sorbed on sediments is estimated by the scenarios 2 and 4 is focused by physical and biochemical processes. According to this result, there are stationary conditions, increasing, and decreasing trends of OCP_s 's concentrations dissolved in water in the surface drainage network from high to low region of agricultural area. The tendency is justified due to the mathematical structure of equations for predicting biochemical transformation is influenced by the K and n parameters, having the highest influence on the simulated OCP_s 's concentration by comparing to sorption/desorption and advective processes.

The variation in the OCP_s 's spatio-temporal distribution in water and sediments for the agricultural area is an evidence of occurrence of transport and transformation processes such as diffusion-advection, biodegradation and sorption/desorption processes in the water/sediment interface estimated by the coupled model in the scenario 4. The molecular diffusion coefficient is influenced the effective length where active mass of the biofilm is exerting the aerobic or anaerobic digestion by comparing to estimated values for pilot-scale reactors. The kinetic parameter associated to the OCP_s 's maximum utilization rate by the microorganisms in the river resulted in similar values to those found for the maximum utilization rate for COD in anaerobic reactors of suspended and attached growth, indicating that the possible prevalent pathway of biodegradation for OCPs is the anaerobic process. The partition coefficients in the aqueous medium and the solid matrix interface for the OCPs corresponding to DDTs and DRINs are similar to those estimated for other organochlorine pesticides measured in water and sediments from rivers.

6 Data Availability

The data used for characterizing of the organochlorine pesticides in water and sediments of Tucutunemo river are available in Cardenas et al., (2018) and Cardenas et al., (2019). The parameters of statistical models generated during the study appear in the submitted article.

7 Acknowledgements

A special acknowledgement is given to the members of laboratory of Ministry of Environment, Venezuela by allowing the application of *OCP_s* analysis in water and sediments and Center of Hydrological and Environmental Research, University of Carabobo, Venezuela by contributing to mathematical modeling.

8 References

- Arora, M. L., & Umphres, M. B. (1987). Evaluation of activated biofiltration and activated biofiltration/activated sludge technologies. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 183-190. <https://www.jstor.org/stable/25043222>
- APHA (2002). Métodos normalizados para el análisis de las aguas potables y residuales. Preparado y publicado conjuntamente por: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Ed. Díaz de Santos S.A., España.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2019. Toxicological profile for DDT, DDE, DDD (Draft for Public Comment). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=81&tid=20>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2002. Toxicological profile for Aldrin/Dieldrin. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=317&tid=56>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1996. *Reseña Toxicológica de la Endrin* (Toxicological Profile for Endrin). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs89.pdf
- Andreadakis, A. D. (1987). Design of multistage rotating biological contactors. *Journal of Environmental Engineering*, 113(1), 199-205. [https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1987\)113:1\(199\)](https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)0733-9372(1987)113:1(199))
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J. L., & Pérez, J. M. S. (2014). New insight into pesticide partition coefficient *K_d* for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere*, 99, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.050>
- Bolten, J. D., Crow, W. T., Zhan, X., Jackson, T. J., & Reynolds, C. A. (2009). Evaluating the utility of remotely sensed soil moisture retrievals for operational agricultural drought monitoring. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 3(1), 57-66. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5353747/>
- Chang, H. T., & Rittmann, B. E. (1987). Mathematical modeling of biofilm on activated carbon. *Environmental science & technology*, 21(3), 273-280. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00157a008>
- Cardenas, S., Márquez, A., Guevara E., Rey D. (2019) Soil erosion and sediment yield spatio-temporal modeling in the tucutunemo river basin. *Revista Ingeniería UC*. <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/index.htm>
- Cárdenas, S., Marquez, A., Guevara, E., & Rey, D. (2018). Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela. (*Characterization of organochlorinated pesticides in water and sediments, Tucutunemo River, Venezuela*). *Tecnología y Ciencias del Agua*, 9(5), 131-169. <http://revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/view/1978>
- Cárdenas, S., Marquez, A., (2015). Persistence of organoclorated pesticides in soils, water and sediments of the tucutunemo basin, zamora municipality, Aragua state, Venezuela. XXI Venezuelan congress of soil sciences, San Cristobal, Venezuela. <http://investigacionesyproyectoshidraulicos.com/web/Material%20Cientifico/Articulos/Mas%20de%201000%20Articulos/206.pdf>
- Carey, J. H. (1994). Transformation processes of contaminants in rivers. *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences*, 219, 41-50. http://hydrologie.org/redbooks/a219/iahs_219_0041.pdf
- COVENIN. (1987) Norma venezolana N° 2461-87 para Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Determinación de Sólidos. (Venezuelan Standard No. 2461-87 for Natural, Industrial and Residual Waters. Solids Determination.) 1era. Edición. Caracas.
- Cerco, C. F., & Cole, T. (1995). User's guide to the CE-QUAL-ICM three-dimensional eutrophication model (p. 350). release version 1.0. Technical Report EL-95-15, US Army Corps of Engineers Water Experiment Station, Vicksburg, MS.
- Technical Report EL-95-15. US Army Eng. Waterways Experiment Station. Vicksburg, MS. USA DHI (1992). MIKE 11. User Manual. Danish Hydraulic Institute. Denmark.
- Donaldson, T. L., Strandberg, G. W., Hewitt, J. D., Shields, G. S., & Worden, R. M. (1987). Biooxidation of coal gasification wastewaters using fluidized-bed bioreactors. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 6(4), 205-211. <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ep.670060405>
- Faurès, J. M., Hoogeveen, J., & Bruinsma, J. (2002). The FAO irrigated area forecast for 2030. FAO, Rome, Italy, 1-14. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.199.1519&rep=rep1&type=pdf>
- Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019a) Design, construction and evaluation of the performance of a load reactor sequential for treatment of residual waters of teneries. *Revista Ingeniería UC*. <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/index.htm>
- Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019b) Operation assesment of the sequential batch reactor in teneria effluents using suspended and granular biomass. *Energía y Sostenibilidad. DYNA*. <http://dx.doi.org/10.6036/ES9130>
- Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019c). Organic and nitrogenated substrates utilization rate models validating in sequential batch reactor. *Journal of Environmental Engineering. ASCE*. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001632. <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001632>
- Freytez, E., Márquez A. Pire, M., Guevara E., Pérez S. (2019d) Nitrogenated substrate removal modeling in sequencing batch reactor oxic-anoxic phases. *Journal of Environmental Engineering. ASCE*. <https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001556>
- Guevara, E., & Cartaya, H. (2004). Hidrología ambiental. (Environmental hydrology) Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.
- Guevara E. (2016). Transporte y Transformación de Contaminantes en el Ambiente y Contaminación de las Aguas (*Transport and transformation of pollutants in the environment and water pollution*). Lima, Perú. Ministerio de Agricultura y Riego. <http://190.12.92.167/handle/20.500.12543/3941>
- Germain, J.E. (1966). Economical Treatment of Domestic Waste by Plastic-Medium Trickling Filters. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 38 (2), 192-203. <https://www.jstor.org/stable/25035484>
- Guenzi, W. D., & Beard, W. E. (1968). Anaerobic conversion of DDT to DDD and aerobic stability of DDT in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 32(4), 522-524. <https://doi.org/10.2136/sssaj1968.03615995003200040029x>
- Gonzalez, R. C., & Woods, R. E. (2008). Digital image processing, 3rd ed. Pearson Education India.
- Hassan, M. M. and Beg, S. A. (1987). Theoretical analysis of a packed-bed biological reactor for various reaction kinetics. *The Chemical Engineering Journal*, 36(2), B15-B27 [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(87\)80051-5](https://doi.org/10.1016/0300-9467(87)80051-5)

- Hill, D. W., & McCarty, P. L. (1967). Anaerobic degradation of selected chlorinated hydrocarbon pesticides. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1259-1277. <https://www.jstor.org/stable/25035774>
- Howland, W. E. (1958, September). Flow over porous media as in a trickling filter. In *Proc. 12th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Ext. Ser (Vol. 94, p. 435)*.
- Ingebritsen, S. E., & Lyon, R. J. P. (1985). Principal components analysis of multitemporal image pairs. *International Journal of Remote Sensing*, 6(5), 687-696
- Kinner, N. E., & Eighmy, T. T. (1988). Biological fixed-film systems. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 60(6), 824-828. <https://www.jstor.org/stable/25043575>
- Kiely, G., Bowler, S., Carton, O., Cunningham, D., Duffy, N., Giller, P. S., ... & O'halloran, J. (1999). *Ingeniería ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. (Environmental engineering: fundamentals, environments, technologies and management systems)*. McGraw-Hill Interamericana de España.
- Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme, S., Choi, A.H., 2008. PAN Pesticide Database. Pesticide Action Network, North America, San Francisco, CA.
- Lal, R. (1994). *Soil erosion research methods*. CRC Press.
- Lindim, C., Van Gils, J., & Cousins, I. T. (2016). A large-scale model for simulating the fate & transport of organic contaminants in river basins. *Chemosphere*, 144, 803-810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.051>
- Logan, B. E., Hermanowicz, S. W., and Parker, D. S. (1987). A fundamental model for trickling filter process design. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1029-1042. <https://www.jstor.org/stable/25043432>
- Massoudieh, A., Bombardelli, F. A., & Ginn, T. R. (2010). A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *Journal of contaminant hydrology*, 112(1-4), 103-117. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.11.001>
- Márquez, A. (2008) *Water Erosion. Models and Applied Research*. ISBN: 978-980-12-3551-4. Delfon Editions ISBN: 978-980-12-3551-4, Venezuela.
- Márquez, A. M., Guevara, E. (2010) Comparative analysis of erosion modeling techniques in a basin of Venezuela. *Journal of Urban and Environmental Engineering* <http://dx.doi.org/10.4090/juee.2007.v1n1.010017>: V.4, N.2 (2010) ISSN 1982-3932-Brasil <https://periodicos.ufpb.br/index.php/juee/article/view/1768>
- Márquez, A. M., Guevara, E. (2011) Modeling of erosion and sediment transport in furrows in a farm field under irrigation in Venezuela. *Ciencia y Tecnología del Agua Vol 2, N°2- México* http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-24222011000200009
- Márquez, A. M., Guevara, E., & Rey, D. (2019). Hybrid Model for Forecasting of Changes in Land Use and Land Cover Using Satellite Techniques. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 12(1), 252-273. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8605374/>
- Márquez, A. M., Guevara, E., & Rey, D. (2019). Soil and groundwater remediation proposal in an aquifer of Venezuela by hydrocarbon transport geostatistical modeling. *Journal of Remote Sensing GIS & Technology*, Volume 5 Issue 1. <http://matjournals.in/index.php/JORSGT/article/view/2965>
- Márquez A., Nava J., (2002). Eliminación de componentes orgánicos en aguas residuales mediante un reactor del tipo Biopelícula Sumergida Aireada. *Revista Ingeniería UC. 09(02), 02-08.*
- Márquez A., Maldonado-Maldonado J.I, Guevara-Pérez, E., Pérez S. & Rey-Lago D (*in press*) (2020). Approach to models for the design of upflow anaerobic filters. *Journal of Applied Water Engineering and Research*. <https://doi.org/10.1080/23249676.2020.1831972>
- Maldonado-Maldonado J.I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez S. & Rey-Lago D. (2020) Models for the design of upflow anaerobic filters separated in two and three phases. *Acceptance Letter. Journal of Environmental Engineering. ASCE*. DOI of this paper: [10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001577](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001577)
- Maldonado-Maldonado, J. I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez, S., & Rey-Lago, D (2018a) Design, Construction and Modeling of Upflow Anaerobic Filters Separated in Two and Three Phases. *Journal of Water Resources and Pollution Studies e-ISSN: 2581-5326 Volume 3 Issue 3* <http://matjournals.in/index.php/JoWRPS/article/view/2762>
- Maldonado-Maldonado, J. I., Márquez-Romance, A. M., Guevara-Pérez, E., Pérez, S., & Rey-Lago, D. (2018b). Model development for the design of an anaerobic upflow filter separated in two and three phases. *Dyna*, 85(207), 44-53. <https://doi.org/10.15446/dyna.v85n207.69783> <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/69783>
- MacRae, I. C., Raghu, K., & Castro, T. F. (1967). Persistence and biodegradation of four common isomers of benzene hexachloride in submerged soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15(5), 911-914. <https://doi.org/10.1021/jf60153a030>
- Metcalf and Eddy, Inc. (1991). *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*. Third Edition.
- Lawrence, A. W., & McCarty, P. L. (1969). Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, R1-R17. <https://www.jstor.org/stable/25036255>
- Lindgren, M. (1983). Mathematical modeling of the anaerobic filter process. *Water Science and Technology*, 15(8-9), 197-207. <https://doi.org/10.2166/wst.1983.0167>
- Liu, B. Y., Pfeffer, J. T., & Suidan, M. T. (1991). Loading capacity of a packed-bed anaerobic reactor. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 145-152. <https://www.jstor.org/stable/25043969>
- Plimmer, J. R., Kearney, P. C., & Von Endt, D. W. (1968). Mechanism of conversion of DDT to DDD by Aerobacter [Enterobacter] aerogenes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 16(4), 594-597. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf60158a018>
- Phelps, E. B. (1944). *Stream Sanitation*. John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y.
- Pfaender, F. y M. Alexander (1972). Extensive microbial degradation of DDT in vitro and DDT metabolism by natural communities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 20 (4): 842-846. <https://doi.org/10.1021/jf60182a045>
- Reichert, P. (1994). AQUASIM-A tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Water Science and Technology*, 30(2), 21. <https://search.proquest.com/openview/a782daf44e96e7ef4d9231a784042f6c/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2044520>
- Rittmann, B. E., & McCarty, P. L. (1980). Model of steady-state-biofilm kinetics. *Biotechnology and bioengineering*, 22(11), 2343-2357. <https://doi.org/10.1002/bit.260221110>
- Sethunathan, N., Bautista, E. M., & Yoshida, T. (1969). Degradation of benzene hexachloride by a soil bacterium. *Canadian journal of microbiology*, 15(12), 1349-1354. <https://doi.org/10.1139/m69-245>
- Sittig M. 1980. *Pesticide manufacturing and toxic materials control encyclopedia*. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation, 38-44, 301-305.
- Schulze, K. L. (1960). Load and efficiency of trickling filters. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 245-261. <https://www.jstor.org/stable/25034098>
- Stack, V. T., Jr. (1957). Theoretical Performance of the Trickling Filtration Process. *Sewage and Industrial Wastes*, 29 (9), 987-1001. <https://www.jstor.org/stable/25033426>
- Sørensen, H. R., Jacobsen, T. V., Kjelds, J. T., Yan, J., & Hopkins, E. (1999, June). Application of mikeshe and mike11 for integrated hydrological modelling in south Florida. In *Proceedings of 3rd DHI Software Conference*. http://www.dhi-ntu.com.sg/upload/publications/mikeshe/Refstrup_Application_of_MIKE_SHE.pdf
- University of Minnesota (2003) *Biodegradation Database*. DDT Pathway Map. USA.
- Unsworth, J. (2010). History of pesticide use. *International Union of Pure and Applied Chemistry*. https://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31

- U.S. Environmental Protection Agency. (1984). Review of Current RBC Performance and Design Procedures, EPA-600/2-85-033.
- Vayenas, D. V., and Lyberatos, G. (1994). A novel model for nitrifying trickling filters. *Water Research*, 28(6), 1275-1284. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90292-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90292-5)
- Vaidya, R. N., & Pangarkar, V. G. (1987). Convective diffusion model for mass transfer in a rotating biological contactor: disc submergence < 50%. *Water Research*, 21(12), 1499-1503. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90133-3)
- Velz, C. J. (1948). A basic law for the performance of biological filters. *Sewage Works Journal*, 20(4), 607-617. <https://www.jstor.org/stable/25030882>
- Viraraghavan, T., & Varadarajan, R. (1995). Kinetics of anaerobic filter treatment of wastewaters. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 30(7), 1523-1542. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529509376283>
- Velz, C. J. (1948). A basic law for the performance of biological filters. *Sewage Works Journal*, 20(4), 607-617. <https://www.jstor.org/stable/25030882>
- Velleux, M. L., England Jr, J. F., & Julien, P. Y. (2008). TREX: Spatially distributed model to assess watershed contaminant transport and fate. *Science of the Total Environment*, 404(1), 113-128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.053>
- Yoshida, T., & Castro, T. F. (1970). Degradation of gamma-BHC in rice soils. *Soil Science Society of America Journal*, 34(3), 440-442. <https://doi.org/10.2136/sssaj1970.03615995003400030026x>
- Wang, L. K., Shammas, N. K., & Hung, Y. T. (Eds.). (2010). *Biological treatment processes* (Vol. 8). Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-60327-156-1>
- Wang, H., Ji, G., Bai, X., and He, C. (2015). Assessing nitrogen transformation processes in a trickling filter under hydraulic loading rate constraints using nitrogen functional gene abundances. *Bioresource technology*, 177, 217-223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.094>
- Wang, X., Zhang, J., & Babovic, V. (2016). Improving real-time forecasting of water quality indicators with combination of process-based models and data assimilation technique. *Ecological indicators*, 66, 428-439. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.02.016>
- Wang, X., Zhang, J., Babovic, V., & Gin, K. Y. H. (2019). A comprehensive integrated catchment-scale monitoring and modelling approach for facilitating management of water quality. *Environmental Modelling & Software*, 120, 104489. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2019.07.014>
- Wilson, R. W. Murphy K. L. y Stephenson J. P. (1980) Scaleup in Rotating Biological Contactor Design. *Water Pollution Control Federation*. 52 (3), Part I, 610-621. <https://www.jstor.org/stable/25040757>
- Willis, G. H., & McDowell, L. L. (1982). Pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 1(4), 267-279. <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5620010402>
- Williamson, K., & McCarty, P. L. (1976). A model of substrate utilization by bacterial films. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 9-24. <https://www.jstor.org/stable/25038465>
- Yang, C., Yu, G., Zeng, G., Yang, H., Chen, F., and Jin, C. (2011). Performance of biotrickling filters packed with structured or cubic polyurethane sponges for VOL removal. *Journal of Environmental Sciences*, 23(8), 1325-1333. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60565-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60565-7)
- Yu, H., Wilson, F., & Tay, J. H. (1998). Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater. *Water Research*, 32(11), 3341-3352. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00102-X)

TABLES AND FIGURES

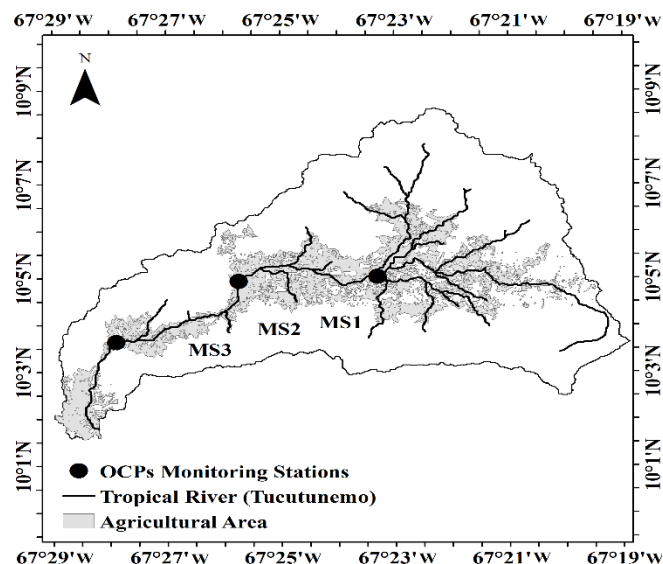


Figure 1 Study area for OCP_s 's spatial distribution a tropical river. The agricultural area is located in the Tucutunemo river basin, Venezuela's north-central region: Boundary of agricultural area where the OCP_s was obtained using supervised classification technique from a Landsat 8 Operational Land Imager (L8 OLI) satellite image under the world reference system with row and path: 004, 053, acquired on April 30, 2015 available in the website: <https://earthexplorer.usgs.gov/>.

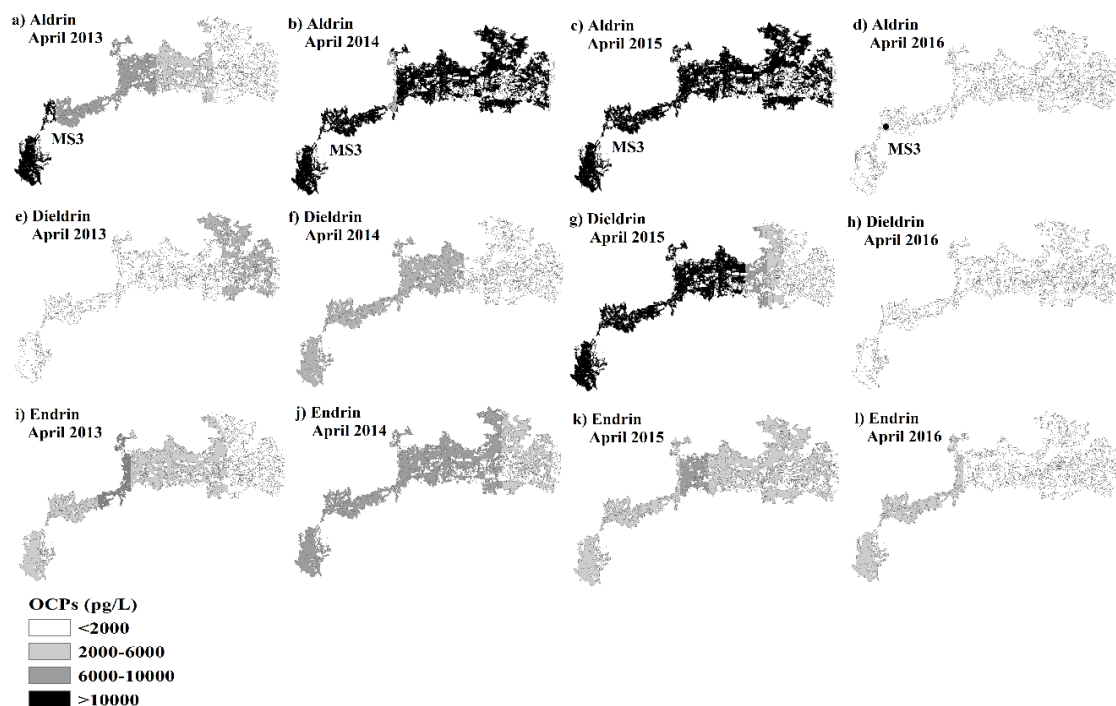


Figure 2. Spatio-temporal distribution of Organochlorine Pesticides (OCP_s) dissolved in water observed in the compounds known as $DRIN_s$ (Aldrin, Dieldrin and Endrin) in the agricultural area of a tropical river during dry season in period 2013-2016.

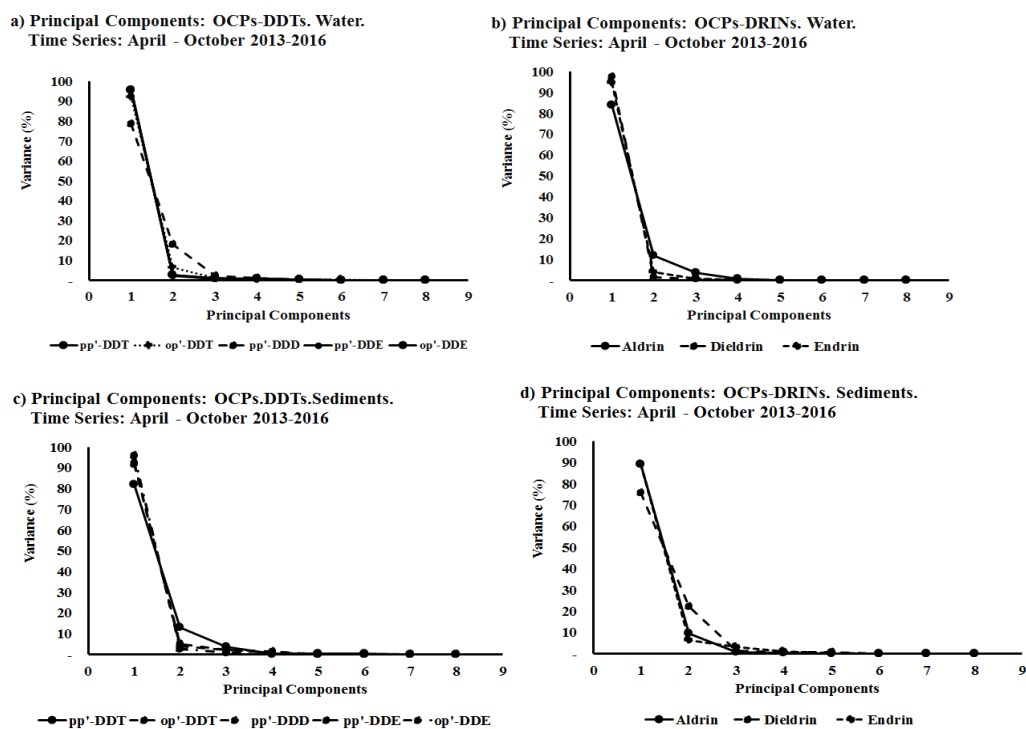


Figure 3 Principal components of $OC\text{P}_s$ dissolved in water and sorbed on sediments measured in the dry (April) and rainy (October) season in a tropical river during period 2013-2016.

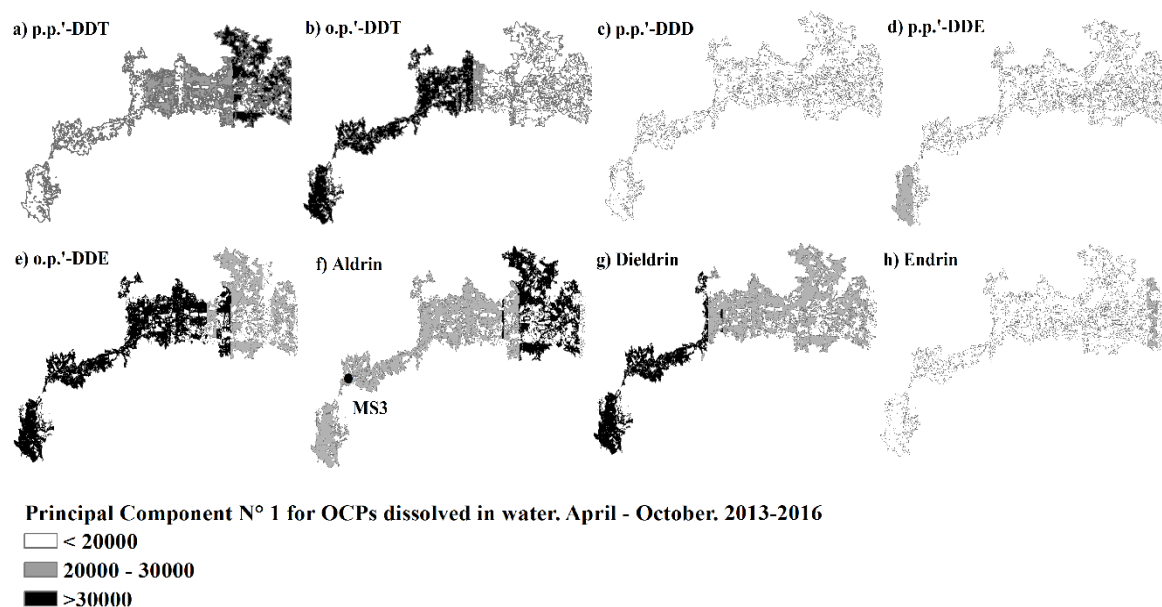


Figure 4 Principal component N° 1 of $OC\text{P}_s$ dissolved in water measured in the dry (April) and rainy (October) season in a tropical river during period 2013-2016

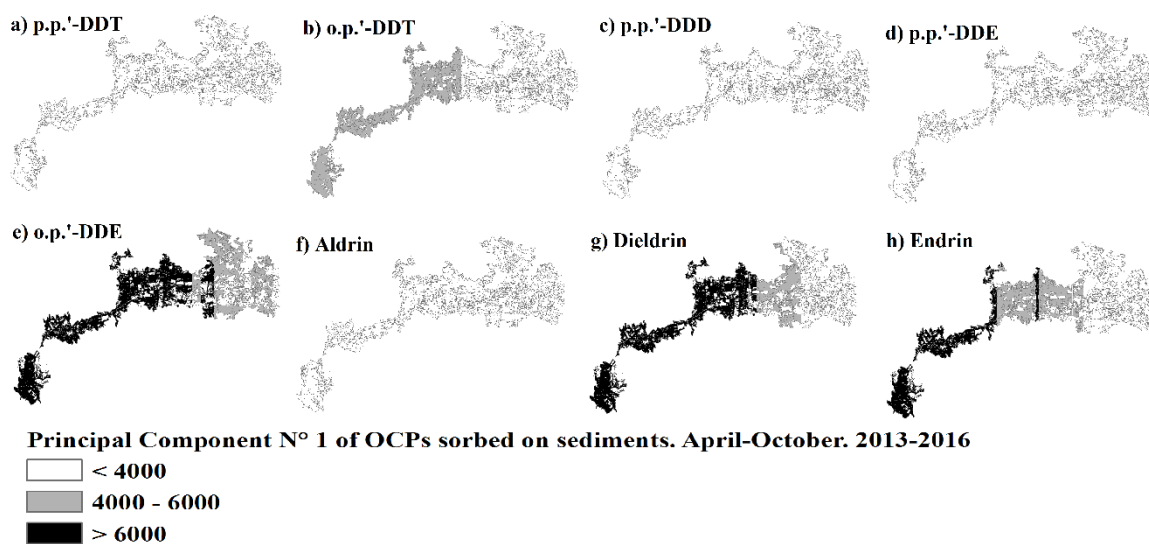


Figure 5 Principal component N° 1 of $OC\text{P}_s$ sorbed on sediments measured in the dry (April) and rainy (October) season in a tropical river during period 2013-2016.

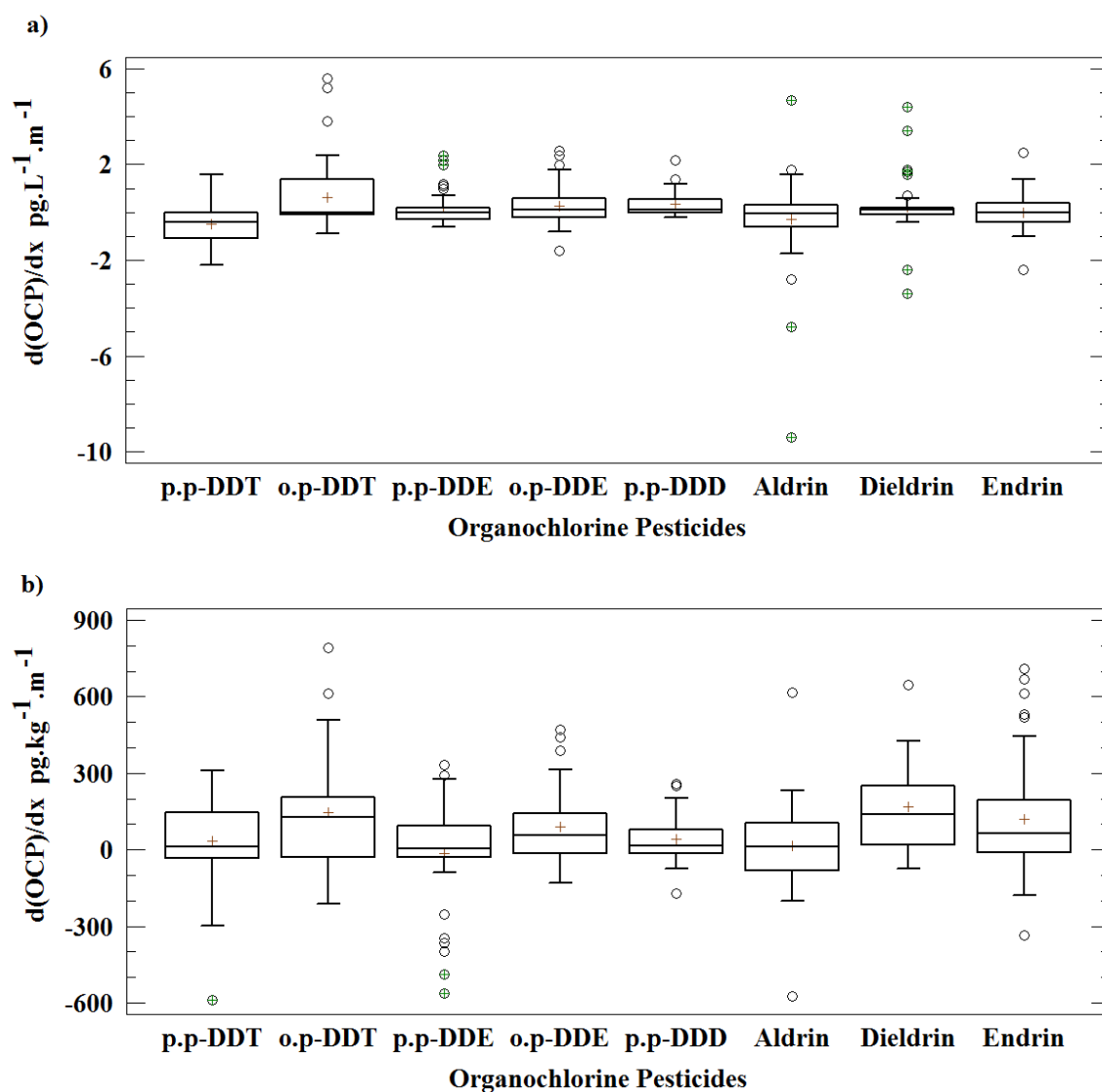


Figure 6 OCPs transport and transformation rate along the tropical river: a) dissolved in water, b) sorbed on sediments.

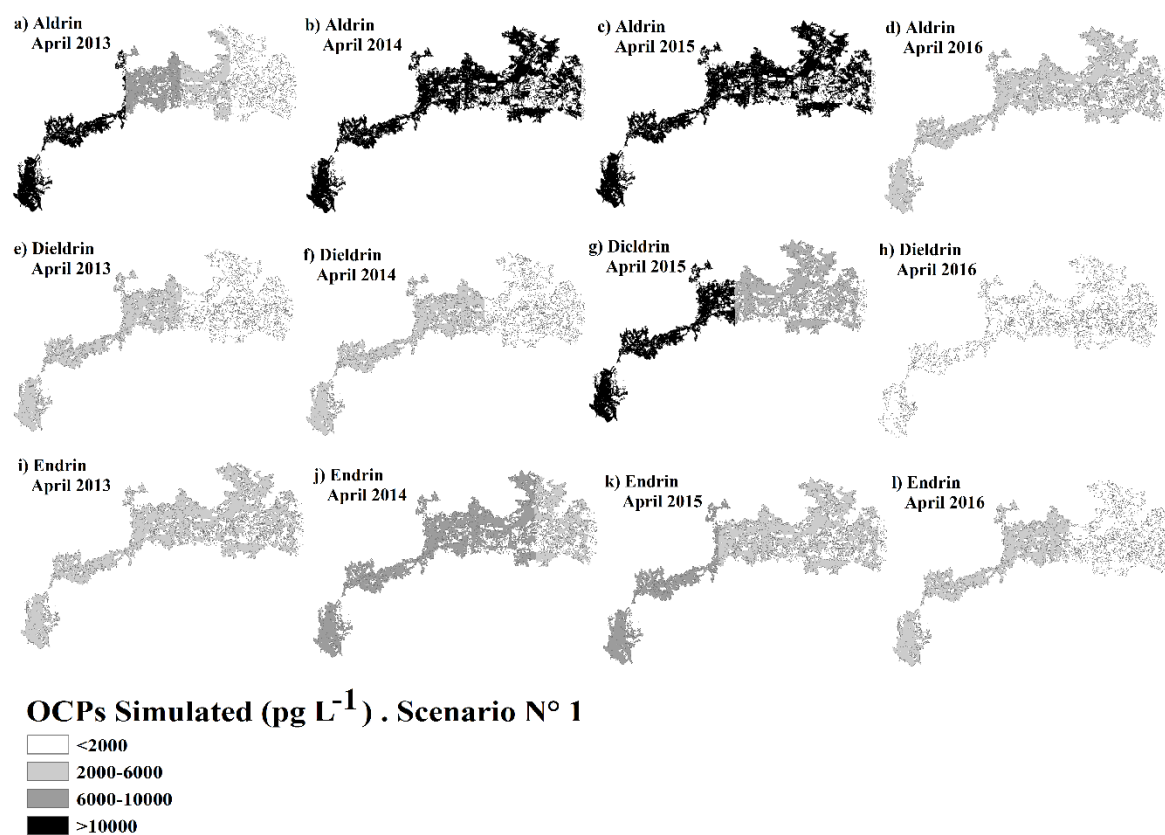


Figure 7. Spatio-temporal distribution of Organochlorine Pesticides (*OCPs*) simulated using Equation 6 for the Scenario 1 in the compounds known as *DRINs* (Aldrin, Dieldrin and Endrin) dissolved in aqueous medium in the agricultural area of a tropical river during period 2013-2016.

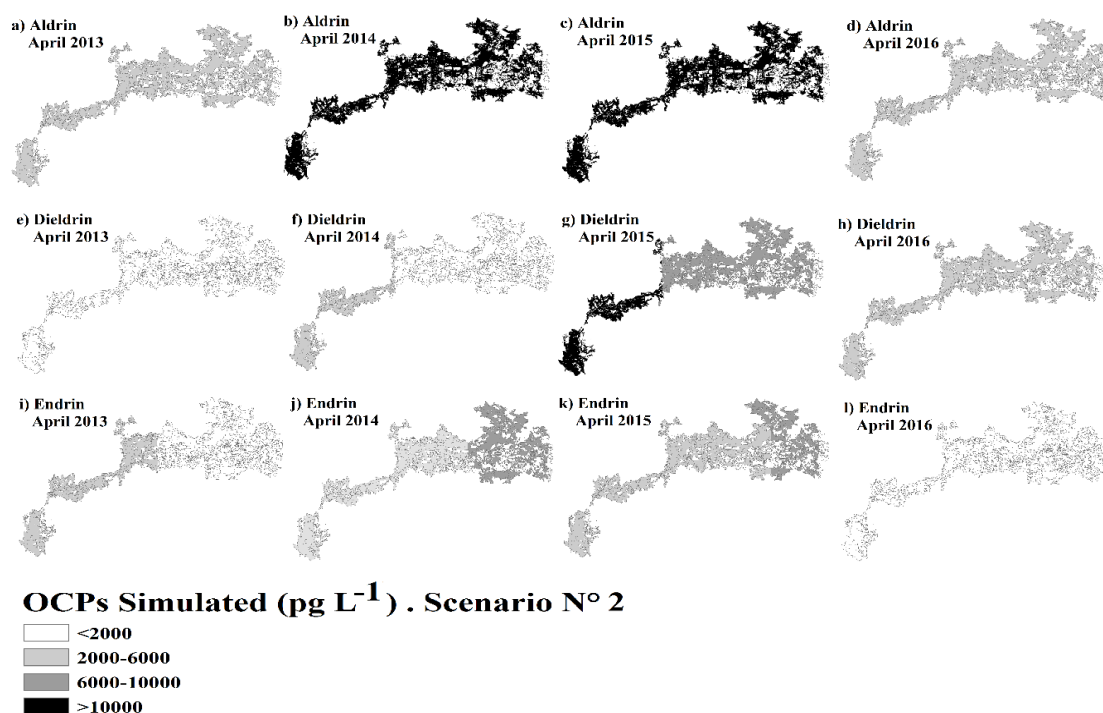


Figure 8 Spatio-temporal distribution of Organochlorine Pesticides (OCP_s) simulated using Equation 16 for the Scenario 2 in the compounds known as DRIN_s (Aldrin, Dieldrin and Endrin) dissolved in aqueous medium in the agricultural area of a tropical river during period 2013-2016.

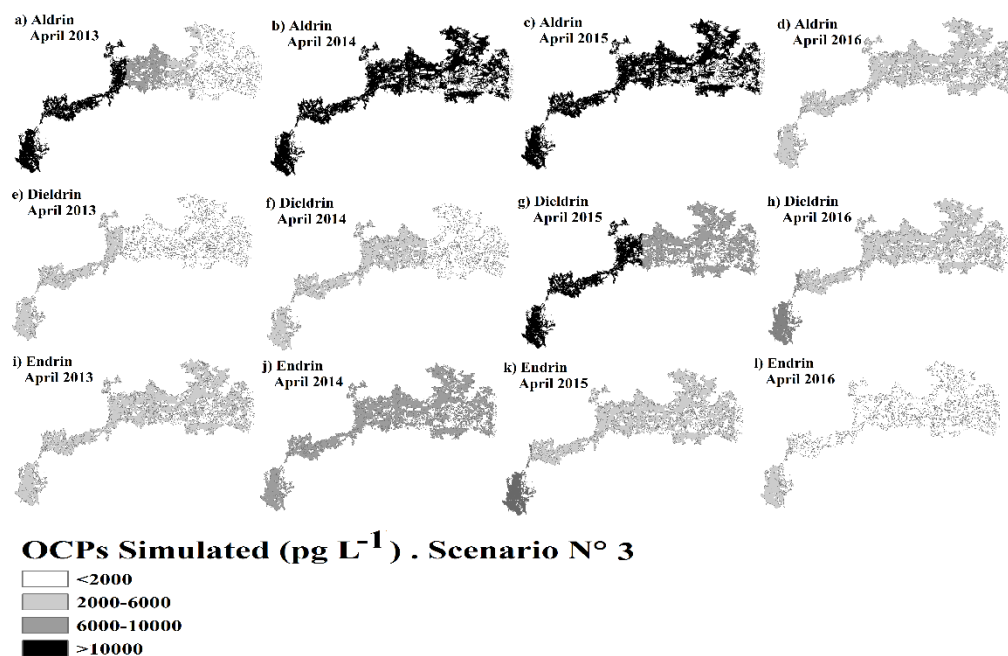


Figure 9 Spatio-temporal distribution of Organochlorine Pesticides (OCP_s) simulated using Equation 17 for the Scenario 3 in the compounds known as DRIN_s (Aldrin, Dieldrin and Endrin) dissolved in aqueous medium in the agricultural area of a tropical river during period 2013-2016.

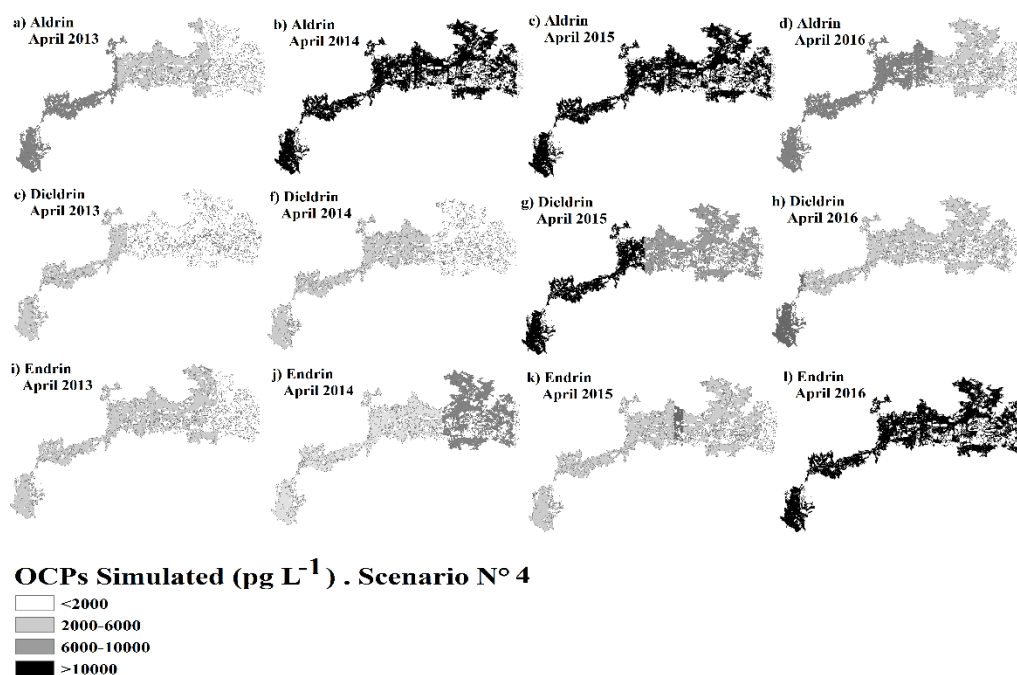


Figure 10 Spatio-temporal distribution of Organochlorine Pesticides (OCP_s) simulated using Equation 18 for the Scenario 4 in the compounds known as $DRIN_s$ (Aldrin, Dieldrin and Endrin) dissolved in aqueous medium in the agricultural area of a tropical river during period 2013-2016.

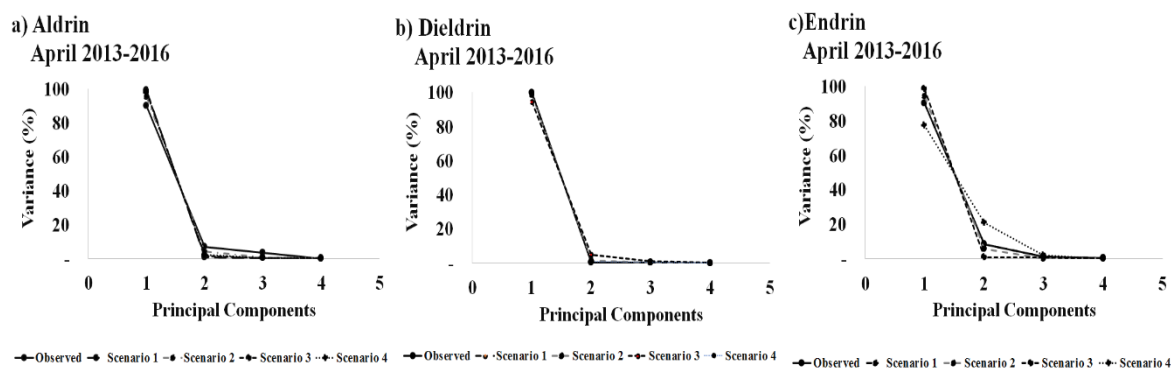


Figure 11 Principal components of $DRIN_s$ dissolved in aqueous medium versus variance of the eigenvalues (percentage fraction of the total population variance in eigenvalues) during period 2013-2016 in the agricultural area of a tropical river.

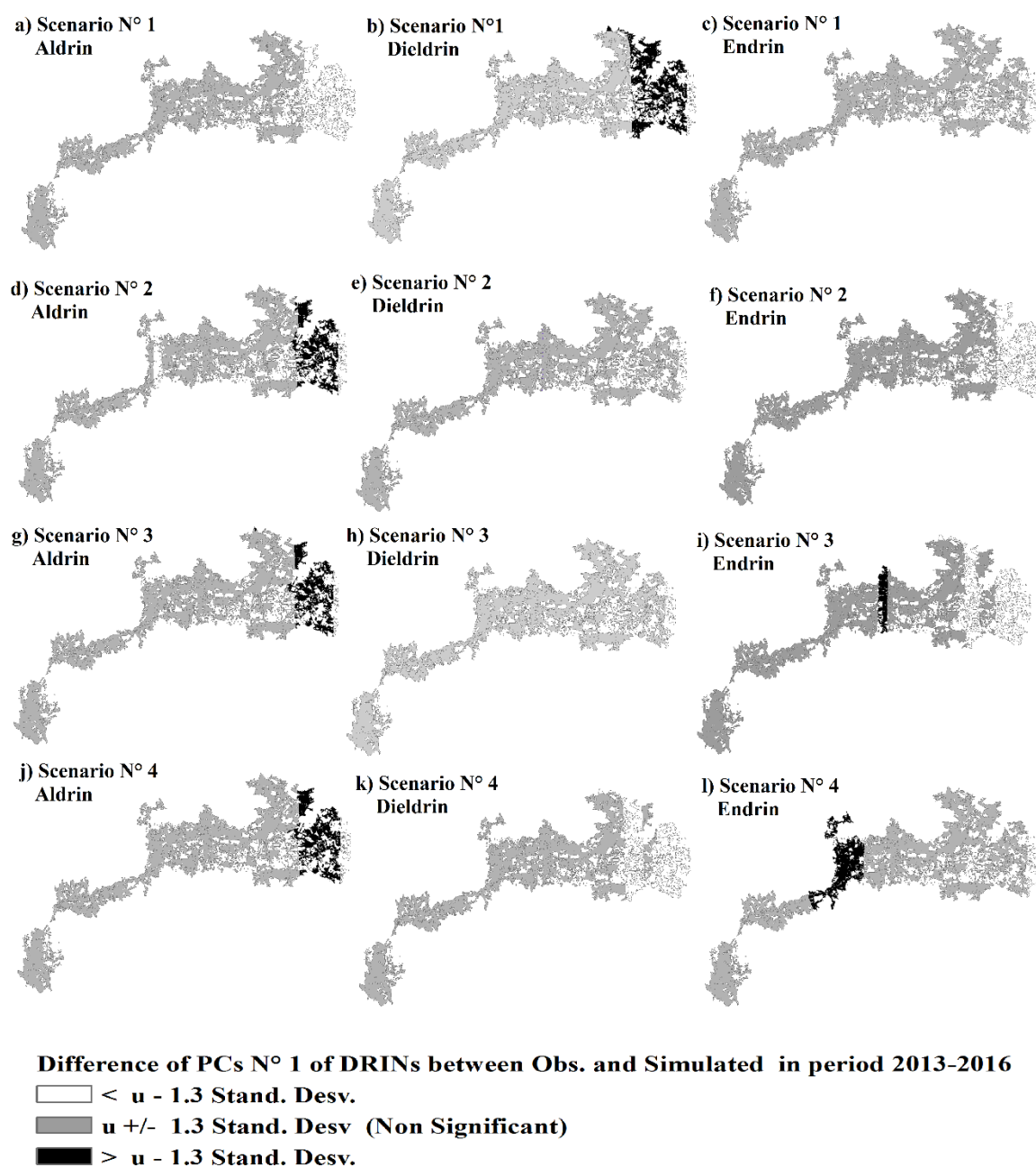


Figure 12 Differences of Principal components N° 1 (PC N° 1) of *DRIN_s* dissolved in aqueous medium observed and simulated by equations of Scenarios 1 to 4 during period 2013-2016 in the agricultural area of a tropical river.

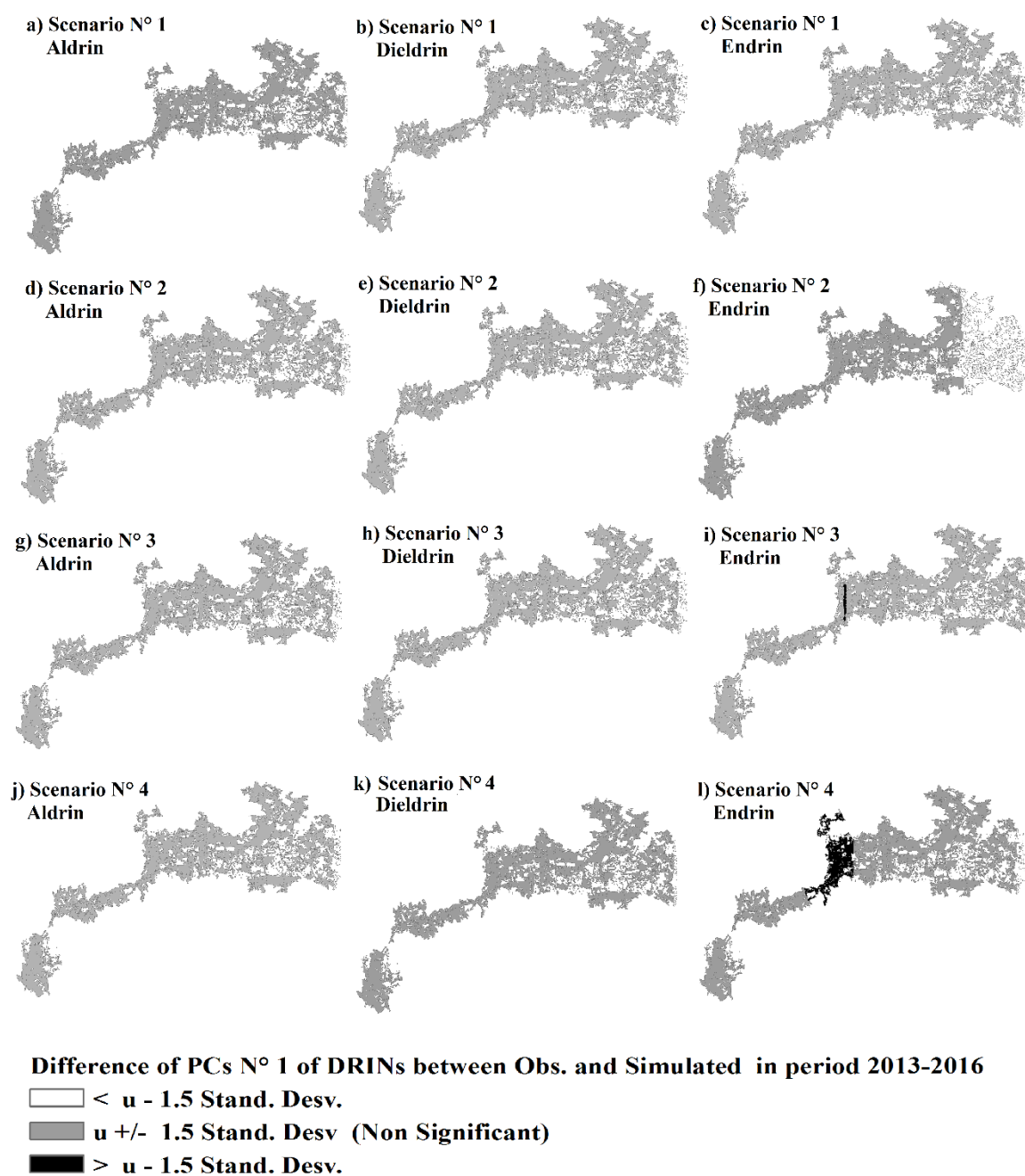


Figure 13 Differences of Principal components N° 1 (PC N° 1) of *DRIN_s* dissolved in aqueous medium observed and simulated by equations of Scenarios 1 to 4 during period 2013-2016 in the agricultural area of a tropical river.

Table 1 Eigenvalues and eigenvectors as elements of application the technique principal components on Aldrin multitemporal maps for rainy and dry seasons during period 2013-2016.

Principal Components (PCs)								
PC Layer	1	2	3	4	5	6	7	8
Eigenvalues	36655270.8	5135730.2	1534253.2	343064.1	95260.5	16571.8	2126.74	199.1
Input Layers	Eigenvectors							
Aldrin _{4,2013}	-0.22	0.43	0.22	-0.45	0.67	-0.27	-0.01	0.01
Aldrin _{10,2013}	0.32	0.03	0.55	0.68	0.37	0.01	-0.04	-0.01
Aldrin _{4,2014}	0.65	0.54	-0.52	0.07	0.07	-0.01	-0.01	0.0002
Aldrin _{10,2014}	0.02	0.04	0.05	0.01	-0.01	0.03	0.99	-0.001
Aldrin _{4,2015}	-0.11	0.18	0.05	-0.10	0.15	0.96	-0.04	0.02
Aldrin _{10,2015}	0.31	0.32	0.61	-0.36	-0.55	-0.01	-0.04	0.01
Aldrin _{4,2016}	0.57	-0.61	0.05	-0.45	0.30	0.08	0.01	0.04
Aldrin _{10,2016}	-0.02	0.01	-0.01	0.03	-0.03	-0.01	0.01	0.99

Table 2. Parameters of molecular diffusion model for organochlorine pesticides (OCPs) by Equation 6, under the following conditions of scenario 1: a) steady state of fluid ($dQ/dt = 0$), b) substrate concentration variation with respect time equal zero ($dC_{OCP}/dt = 0$)

SP	p.p'-DDT D $m^2 day^{-1}$	o.p'-DDT D $m^2 day^{-1}$	p.p'-DDD D $m^2 day^{-1}$	p.p'DDE D $m^2 day^{-1}$
Estimate	36562	36938	31810	36994
Standard Error	2315	4018	1486	6882
Lower Limit	31825	28720	28769	22918
Upper Limit	41298	45156	34851	51071

SP	o.p'-DDE D $m^2 day^{-1}$	Aldrin D $m^2 day^{-1}$	Dieldrin D $m^2 day^{-1}$	Endrin D $m^2 day^{-1}$
Estimate	38558	16437	17173	19299
Standard Error	7858	2432	8924	5970
Lower Limit	22458	11345	-1244	6975
Upper Limit	54630	21529	35592	31622

Table 3. Parameters of model for the biochemical transformation of organochlorine pesticides (OCPs) by Equation 15 under the following conditions of scenario 2: a) static state of fluid ($dQ/dt \neq 0$), b) biochemical transformation $r_{OCP} \neq 0$, c) substrate concentration variation with respect time different of zero ($dC_{OCP}/dt \neq 0$).

SP	p.p'-DDT		o.p'-DDT		p.p'-DDD		p.p'DDE	
	k s^{-1}	n	k s^{-1}	n	k s^{-1}	n	k s^{-1}	n
Estimate	2.94×10^{-4}	-0.36	1.73×10^{-4}	-1.12	5.82×10^{-4}	-0.37	0.8×10^{-5}	-1.08
Standard Error	5.07×10^{-5}	9.37×10^{-7}	9.77×10^{-5}	2.18×10^{-7}	5.07×10^{-5}	1.56×10^{-7}	9.77×10^{-7}	2.53×10^{-7}
Lower Limit	2.94×10^{-4}	-0.36	1.73×10^{-4}	-1.12	5.82×10^{-4}	-0.37	0.8×10^{-5}	-1.08
Upper Limit	2.94×10^{-4}	-0.36	1.73×10^{-4}	-1.12	5.82×10^{-4}	-0.37	0.8×10^{-5}	-1.08

SP	o.p'-DDE		Aldrin		Dieldrin		Endrin	
	k s^{-1}	n	k s^{-1}	n	k s^{-1}	n	k s^{-1}	n
Estimate	2.8×10^{-5}	-0.67	1.5×10^{-5}	-2.74	1.9×10^{-5}	-0.67	3.4×10^{-5}	-0.64
Standard Error	9.77×10^{-7}	3.27×10^{-7}	2.47×10^{-7}	4.18×10^{-9}	2.47×10^{-7}	4.26×10^{-7}	4.88×10^{-7}	5.19×10^{-7}
Lower Limit	2.8×10^{-5}	-0.67	1.5×10^{-5}	-2.74	1.9×10^{-5}	-0.67	3.4×10^{-5}	-0.64
Upper Limit	2.8×10^{-5}	-0.67	1.5×10^{-5}	-2.74	1.9×10^{-5}	-0.67	3.4×10^{-5}	-0.64

Ç

Table 4. Parameters of model for the biochemical transformation of organochlorine pesticides (OCPs) by Equation 16, under the following conditions of scenario 2: a) static state of fluid($dQ/dt \neq 0$), b) substrate concentration variation with respect time different of zero($dC_{OCP}/dt \neq 0$).

SP	p.p'-DDT k s^{-1}	a	n	o.p'-DDT k s^{-1}	a	n
Estimate	1.184	17.574	0.593	0.972	17.859	0.527
Standard Error	0.494	1.8×10^{-7}	1.78×10^{-6}	0.403	2.87×10^{-7}	9.25×10^{-7}
Lower Limit	0.012	17.574	0.593	0.017	17.859	0.527
Upper Limit	2.348	17.574	0.593	1,926	17.859	0.527
SP	p.p'-DDD k s^{-1}	a	n	p.p'DDE k s^{-1}	a	n
Estimate	0.648	18.664	0.369	0.514	18.164	0.273
Standard Error	0.403	2.21×10^{-8}	2.18×10^{-8}	0.403	6.56×10^{-8}	1.44×10^{-7}
Lower Limit	0.017	18.664	0.369	0.017	18.164	0.273
Upper Limit	2.427	18.664	0.369	2.329	18.164	0.273
SP	o.p'DDE k s^{-1}	a	n	Aldrin k s^{-1}	a	n
Estimate	0.385	18.601	0.184	0.294	17.915	0.507
Standard Error	0.403	8.53×10^{-8}	1.16×10^{-7}	0.163	8.30×10^{-8}	2.03×10^{-7}
Lower Limit	0.012	18.601	0.184	0.012	17.915	0.507
Upper Limit	3.612	18.601	0.184	0.91	17.915	0.507
SP	Dieldrin k s^{-1}	a	n	Endrin k s^{-1}	a	n
Estimate	0.467	17.989	0.783	1.170	16.756	0.550
Standard Error	0.122	3.84×10^{-8}	1.95×10^{-7}	0.441	5.57×10^{-8}	4.17×10^{-7}
Lower Limit	0.177	17.989	0.782	0.091	16.756	0.550
Upper Limit	0.757	17.989	0.782	2.245	16.756	0.550

Table 5. Parameters of advection-diffusion model of organochlorine pesticides (OCPs) by Equation 17 under the following conditions of scenario 3: a) fluid in movement($dQ/dt \neq 0$), b) substrate concentration variation with respect time different of zero($dC_{OCP}/dt \neq 0$).

SP	p.p'-DDT D $m^2 \text{ day}^{-1}$	o.p'-DDT D $m^2 \text{ day}^{-1}$	p.p'-DDD D $m^2 \text{ day}^{-1}$	p.p'-DDE D $m^2 \text{ day}^{-1}$
Estimate	17620	14635	16609	14999
Standard Error	1316	1521	1439	548
Lower Limit	14643	11193	13596	13851
Upper Limit	20598	18077	19621	16147
SP	o.p'-DDE D $m^2 \text{ day}^{-1}$	Aldrin D $m^2 \text{ day}^{-1}$	Dieldrin D $m^2 \text{ day}^{-1}$	Endrin D $m^2 \text{ day}^{-1}$
Estimate	15466	22323	13336	13747
Standard Error	763	5250	7413	452
Lower Limit	13742	10445	-3433	12799
Upper Limit	17191	34201	30106	14694

Table 6. Parameters of coupled model of advection-diffusion with biochemical transformation of organochlorine pesticides (OCPs) by Equations 18 under the following conditions of scenario 4: a) fluid in movement($dQ/dt \neq 0$), b) substrate concentration variation with respect time different of zero($dC_{OCP}/dt \neq 0$).

SP	p.p'-DDT				o.p'-DDT			
	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$
Estimate	10468	3.93×10^{-4}	-0.145	1.6×10^{-3}	5659	2.83×10^{-4}	-0.2669	2.72×10^{-6}
Standard Error	1980	1.43×10^{-5}	3.46×10^{-6}	5.47×10^{-6}	977	5.47×10^{-6}	1.31×10^{-6}	5.47×10^{-8}
Lower Limit	5263	3.93×10^{-4}	-0.145	1.6×10^{-3}	2946	2.83×10^{-4}	-0.2669	2.72×10^{-6}
Upper Limit	15313	3.93×10^{-4}	-0.145	1.6×10^{-3}	8372	2.83×10^{-4}	-0.2669	2.72×10^{-6}

SP	p.p'-DDD				p.p'-DDE			
	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$
Estimate	9689	9.60×10^{-4}	-0.587	5.8×10^{-4}	8004	2.50×10^{-4}	-0.501	1.34×10^{-3}
Standard Error	478	2.40×10^{-5}	3.87×10^{-7}	2.73×10^{-6}	1134	6.37×10^{-5}	1.60×10^{-7}	0.46×10^{-6}
Lower Limit	8517	9.60×10^{-4}	-0.587	5.8×10^{-4}	4395	2.50×10^{-4}	-0.501	1.34×10^{-3}
Upper Limit	10860	9.60×10^{-4}	-0.587	5.8×10^{-4}	11613	2.50×10^{-4}	-0.501	1.34×10^{-3}

SP	o.p'-DDE				Aldrin			
	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$
Estimate	10164	3.17×10^{-4}	-0.3173	2.66×10^{-4}	7093	1.98×10^{-4}	-0.367	1.65×10^{-4}
Standard Error	448	8.7×10^{-5}	8.75×10^{-6}	5.71×10^{-6}	521	1.00×10^{-5}	1.47×10^{-5}	0.15×10^{-6}
Lower Limit	9066	3.17×10^{-4}	-0.3173	2.66×10^{-4}	5816	1.98×10^{-4}	-0.367	1.65×10^{-4}
Upper Limit	11262	3.17×10^{-4}	-0.3173	2.66×10^{-4}	8369	1.98×10^{-4}	-0.367	1.65×10^{-4}

SP	Dieldrin				Endrin			
	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$	D $m^2 \text{ day}^{-1}$	k s^{-1}	n	$(1/k_d)$ $kg \text{ L}^{-1}$
Estimate	12337	2.71×10^{-4}	-0.163	5.57×10^{-4}	8915	2.54×10^{-4}	-0.10	5.40×10^{-4}
Standard Error	1188	1.05×10^{-5}	3.48×10^{-6}	4.62×10^{-6}	3112	6.49×10^{-5}	1.47×10^{-7}	0.69×10^{-6}
Lower Limit	9429	2.71×10^{-4}	-0.163	5.57×10^{-4}	1298	2.54×10^{-4}	-0.10	5.40×10^{-4}
Upper Limit	15245	2.71×10^{-4}	-0.163	5.57×10^{-4}	16532	2.54×10^{-4}	-0.10	5.40×10^{-4}