

Reconstrucción paleoambiental y evaluación de la
tendencia histórica de contaminantes en un sistema léntico
de la zona este del Uruguay.

TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA

Departamento de Desarrollo Tecnológico, Centro Universitario Regional del
Este (CURE), Universidad de la República

Facultad de Química, Universidad de la República

PEDECIBA QUÍMICA

Estudiante: Lic. Germán Azcune

Orientadores: Dra. Laura Fornaro (CURE, Udelar), Dr. Andrés Pérez (CURE,
Udelar)

2024

ÍNDICE

ÍNDICE	3
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	6
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	7
AGRADECIMIENTOS	10
RESUMEN	12
ABSTRACT	14
1. INTRODUCCIÓN	17
1.1. Reconstrucciones paleoambientales	17
1.2. Obtención de muestras	18
1.3. Geocronología	19
1.4. Proxies	23
1.5. Contaminantes Orgánicos Persistentes	24
1.6. Hidrocarburos policíclicos aromáticos	25
1.7. Mercurio	26
2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	28
3. OBJETIVOS	31
3.1. Objetivo general	31
3.2. Objetivos específicos	31
4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN	32
5. ÁREA DE ESTUDIO	33
5.1. Lagunas costeras del SE Uruguay	33
5.2. Laguna de Las Nutrias	34
6. RECONSTRUCCIÓN PALEOAMBIENTAL	37
6.1. Materiales y métodos	37
6.1.1. Obtención de muestras	37
6.1.2. Análisis Sedimentológico	37
6.1.3. Geocronología de sedimentos	38
6.1.4. Análisis de proxies biológicos y geoquímicos	40

6.2.	Resultados y discusión	40
7.	CONTAMINANTES ORGÁNICOS	49
7.1.	Materiales y métodos.....	49
7.1.1.	Tratamiento de muestras	49
7.1.2.	Análisis	50
7.2.	Resultados y discusión	55
8.	MERCURIO	63
8.1.	Materiales y métodos.....	63
8.1.1.	Tratamiento de muestras	63
8.1.2.	Análisis y procesamiento de datos.....	63
8.2.	Resultados y discusión	65
9.	CONCLUSIONES	67
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	69
11.	TRABAJOS PUBLICADOS	92
12.	ANEXO.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de toma de testigo de sedimento.....	18
Figura 2 – Serie de desintegración natural del ^{238}U	21
Figura 3 – Diagrama de decaimiento del ^{210}Pb en sedimento	22
Figura 4 – Diagrama de origen de distintos radionucleidos de la serie del ^{238}U , y el ^{137}Cs , en el sedimento.	23
Figura 5 - Área de estudio - Laguna de las Nutrias	35
Figura 6 – Punto de extracción del testigo sedimentario NUT 1.....	37
Figura 7 – Perfil de concentración de actividad de ^{210}Pb y ^{226}Ra respecto a profundidad para el testigo NUT1.....	41
Figura 8 - Modelo de edad-profundidad según el modelo de flujo constante para el testigo NUT1.....	42
Figura 9 – Comparación entre los modelos CF y Plum	42
Figura 10 - Perfil histórico de concentración de actividad de ^{137}Cs para el testigo NUT 1	43
Figura 11 - Tasa de acumulación másica respecto al año CE asignado según modelo CF para el testigo NUT1	44
Figura 12 - Serie de datos de precipitación total anual respecto al tiempo para la zona de la Laguna de las Nutrias.	45
Figura 13 – Distribución granulométrica según profundidad/edad para NUT 1	45
Figura 14 – Triángulo de clasificación granulométrica del sedimento	46
Figura 15 – Perfil de edad/profundidad de proxies biológicos y geoquímicos ..	48
Figura 16 – Evaluación del indicador Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) en el perfil de sedimento	59
Figura 17 – Distribución de concentración de Hg respecto a profundidad de NUT 1	65
Figura 18 - Distribución vertical del FE de Hg en el testigo NUT 1.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Principales características de la Laguna de las Nutrias.....	34
Tabla 2 - Tamaño, expresado en grados ϕ vs % peso de muestra seca.	46
Tabla 3 - Coeficientes estadísticos según Folk y Ward (1957)	47
Tabla 4 – Analitos en cada mezcla de estándares.....	52
Tabla 5 – Programa de temperatura de GC para análisis de PAHs.....	53
Tabla 6 - Programa de temperatura de GC para análisis de PCBs	53
Tabla 7 - Programa de temperatura de GC para análisis de PBDEs.....	54
Tabla 8 - Recuperaciones de PAHs y su desviación estándar relativa	55
Tabla 9 – Distribución de PAHs hallados en el perfil de profundidad de NUT 1 en $\mu\text{g Kg}^{-1}$	56
Tabla 10 – Recuperaciones de PCBs y su desviación estándar relativa	59
Tabla 11 – Detecciones de PCB 52 en los distintos rangos temporales.	60
Tabla 12 - Recuperaciones de PBDEs y su desviación estándar relativa	61

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometría de absorción atómica

AP – Antes del presente

ASTM – Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales

C18 – Octadecil sílica

CA – Modelo de actividad constante

CE – Era común

CF – Modelo de flujo constante

CFCS – Modelo de flujo y sedimentación constante

CI – Ionización química

COPs – Contaminantes orgánicos persistentes

DAD – Detector de arreglo de diodos

DINACEA – Dirección Nacional de Calidad y Evaluación Ambiental (Ministerio de Ambiente, Uruguay – a partir de 2020)

DINAMA – Dirección Nacional de Medio Ambiente (Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, Uruguay – hasta 2020)

DTD – Descomposición térmica directa

ECD – Detector de captura electrónica

EI – Ionización por impacto electrónico

EPA – Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América

FE – Factor de enriquecimiento

FID – Detector de llama

FLD – Detector de fluorescencia

GC – Cromatografía de gases

GCB – Carbono negro grafitizado

HCB – Hexaclorobenceno

Hg – Mercurio

HRMS – Espectrometría de masas de alta resolución

IAEA – Organismo Internacional de Energía Atómica

ICP – Plasma acoplado inductivamente

IT – Trampa de iones

K_{oc} – Coeficiente de partición carbón/agua
 K_{ow} – Coeficiente de partición octanol/agua
LC – Cromatografía líquida
LOD – Límite de detección
LOI – Pérdida por ignición
LOQ – Límite de cuantificación
LRAT – Transporte atmosférico de larga distancia
ME – Efecto matriz
MRM – Modo de monitoreo de múltiples reacciones
MS – Espectrometría de masas
MS/MS – Espectrometría de masas tandem
 m/z – Relación masa-carga
OCs – Pesticidas organoclorados
OES – Detector óptico
PAHs – Hidrocarburos policíclicos aromáticos
PBBs – Bifenilos polibromados
PBDEs – Polibromodifenil éteres
 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ – ^{210}Pb en exceso
 $^{210}\text{Pb}_{\text{S}}$ – ^{210}Pb soportado
 $^{210}\text{Pb}_{\text{T}}$ – ^{210}Pb total
PCBs – Bifenilos policlorados
PCDDs – Dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDFs – Dibenzo-p-furanos policlorados
PEL – Nivel de efecto probable
PFOS – Ácido perfluorooctanosulfónico
PFOSF – Fluoruro de perfluorooctanosulfonilo
PPCPs – Productos farmacéuticos y de cuidado personal
PSA – Amina primaria y secundaria
PTFE - Politetrafluoroetileno
Q – Cuadrupolo

QA/QC – Control y aseguramiento de la calidad

QqQ – Triple cuadrupolo

QuEChERS – Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe

%RSD – Desviación estándar relativa

RT – Tiempo de retención

SE – Sureste

SIM – Modo de monitoreo de ion selectivo

SNAP – Sistema Nacional de Áreas Protegidas

TAM – Tasa de acumulación másica

TEL – Nivel de efecto umbral

TOF – Tiempo de vuelo

TPP – Trifenilfosfato

UE – Unidad estratigráfica

XRD – Difracción de rayos X

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecerle a mi familia por su apoyo constante, principalmente a mis padres, Elizabeth y Carlos por haberme enseñado desde chico que el esfuerzo y el trabajo constante son las claves del éxito. A mi hermana Valentina por su amistad, su cariño, por haber sido siempre esa parte importante de mi vida, incluso desde la distancia. A mis sobrinos, que me alegran la vida, que los extraño por tenerlos lejos, pero los llevo siempre cerca, ellos que entendieron que el tío está lejos, pero siempre está, y cuando ellos lo pidan, va. A mis abuelos, que formaron parte de ese círculo de contención y cuidado por tantos años, principalmente a la abuela Amelia, que se fue en el camino de esta tesis, y cuando estaba muy lejos para despedirla. A mis primos, principalmente a Martín, por haber sido más un hermano que un primo y siempre estar. A mis tíos, tías, y a todos los que de alguna manera estuvieron y están para apoyarme, aún desde la distancia o el silencio. No quiero dejar de agradecer especialmente a quien fue mi núcleo familiar durante la mayor parte de este camino, a Toty, que fue un motor y una guía en mi camino académico. Si bien entendimos hace un tiempo que nuestro futuro no era en pareja, ella es una de las grandes responsables de que esté escribiendo este texto.

Agradecer a mis compañeros del Departamento de Desarrollo Tecnológico por la orientación, la ayuda, las discusiones, los asados, todas herramientas, tanto desde lo profesional como desde lo humano, para alcanzar un nuevo logro. Agradecer también a mis excompañeros de la Cátedra de Farmacognosia y Productos Naturales de Facultad de Química, tanto por la parte académica, donde Naty Gerez, Horacio y Verónica me permitieron utilizar el equipamiento que precisaba para poder cerrar los análisis cromatográficos, como por la parte humana, donde además de ellos, Nacho, Pilar, Álvaro, Eduardo, y más atrás Gabriel, Marcos, Carlos, Natalia Besil, Lucía, Stephanie, Cristina, y otros tantos, me acompañaron desde que empecé mi camino en investigación, allá por 2010...

Agradecer a mis tutores Andrés y Laura por la orientación y por dejarme trabajar como me siento más cómodo, orientándome cuando lo necesité, y dándome espacio para trabajar a mi manera. También agradecer aquí a Felipe, quien fuese mi tutor hasta el año 2019, donde separamos nuestros caminos porque no nos entendimos en nuestra forma de trabajar, pero de quien aprendí mucho, y me orientó en gran parte del camino recorrido. A quienes fueron mis tutoras en la pasantía en el Museo de La Plata, a Adri y Carola, unas divinas, me enseñaron mucho, aprendí con ustedes mucho, pero por sobre todo me traje atesorados momentos de compartir, de trabajar, discusiones, y un vínculo muy lindo, que si bien esporádico, sigue vigente.

A mis compañeros del CURE por fuera del Departamento, en particular a Laura del Puerto por su orientación constante, sus consejos, las discusiones de resultados y el trabajo compartido. A Noe, Ale y Hugo también por el trabajo compartido y las discusiones de resultados. A Laurita Pérez, que transitó parte de este camino conmigo, trabajando con las mismas muestras, y siempre en un ida y vuelta, gracias acompañarme, ayudarme, y de a ratos guiarme en el

camino. A Fabri y Lea que me acompañaron en el muestreo, a Caro Bueno por las discusiones sobre fechado. A mis compañeros antárticos, en particular a JPi, Franco y Gige, que sanamente me presionan cada vez que nos vemos para que termine mi doctorado. A todos mis compañeros del CURE, muchos de ellos amigos, que de alguna manera transitron este camino conmigo.

A mis compañeros de la Red de Investigación de Estresores Marinos – Costeros en Latinoamérica y el Caribe, en particular a Ana Carolina Ruiz-Fernández y a Joan Albert Sánchez-Cabeza, de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su orientación y apoyo en el trabajo con geocronología de núcleos sedimentarios. También a Carlos Alonso-Hernández, de la Organización Internacional de Energía Atómica, y a Roberto Meigikos, de la Universidade Federal Fluminense, por su colaboración en los análisis y las discusiones de algunos de los resultados.

Por último, a mis amigos, empezando por los Deja-Vu, César, Gastón y Francisco, con los que, aunque perdamos contacto, al vernos el tiempo no ha pasado. A la Negra, entrañable amiga de la infancia, que tuve la suerte de volver a encontrar. A Jorge, Guille, Fernando, Fede, Miguel, y todos los que me acompañan semana a semana en La Paloma. A Martín y Miriam por su amistad, si esta tesis la termino varios kilos por encima de mi peso es en parte por su culpa. A Marcelo y Paulo, y en ellos al resto del equipo de Guanaco Aventura, entre los que incluyo también a Helen, por tantas cosas vividas. Y por último a todos los amigos que fueron nombrados anteriormente por su colaboración en sus distintas funciones, pero que su principal incidencia está en la amistad y el cariño, fuerza que me hace querer siempre superarme. Gracias a ustedes, y a todos aquellos que olvidé de nombrar en este breve texto, perdón y gracias.

RESUMEN

El sedimento juega un papel crucial en el estudio de la evolución histórica de los ecosistemas lacustres y terrestres adyacentes, ya que refleja la interacción de gran parte de los procesos que ocurren en estos entornos. A través de los procesos de deposición, se forman estratos sedimentarios en el fondo de los cuerpos de agua, los cuales constituyen una suerte de archivo histórico que documenta el desarrollo y las alteraciones sufridas por el ambiente y sus comunidades a través del tiempo. Además, dado que diversos contaminantes tienen afinidad por el sedimento, y alta persistencia en el mismo, éste se convierte en un componente clave para la evaluación de la contaminación en los ecosistemas acuáticos.

Dada la escasez de información existente sobre contaminantes en los diferentes compartimentos ambientales en Uruguay, que se basa principalmente en datos recientes, resulta de particular importancia realizar estudios de reconstrucción paleoambiental centrados en la contaminación en nuestro país. Estos estudios permiten aclarar la historia de la contaminación en los sedimentos, proporcionando así una visión más completa y detallada de la situación ambiental a lo largo del tiempo. Esta comprensión histórica es fundamental para la planificación de un desarrollo sostenible.

El objetivo del presente trabajo es contribuir al estudio de contaminantes en el medio ambiente uruguayo, desde una perspectiva histórica, con el fin de generar información químico-ambiental de línea de base. Para ello, se propone definir y caracterizar el área de estudio, caracterizar el sedimento física y composicionalmente, determinar la geocronología de la columna de sedimento, así como su tasa de acumulación. Asimismo, propone determinar concentraciones de contaminantes orgánicos y mercurio en el sedimento, correlacionando dichos resultados con los datos de reconstrucción paleoambiental.

En este trabajo, se seleccionó como sistema léntico la Laguna de las Nutrias, ubicada dentro del Paisaje Protegido Laguna de Rocha, Uruguay. Esta selección se realizó tanto por las características morfométricas de dicho sistema, como por la importancia en el marco del área protegida de la que forma parte. Asimismo, su presumible bajo impacto antrópico la convierte en un sistema ideal para la evaluación de líneas de base.

Para la reconstrucción paleoambiental se estudiaron diversos proxies, tanto geocronológicos, como geoquímicos, físicos y biológicos. Para la cronología se utilizaron modelos de $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$, los que fueron intervalados, y validados también por un marcador antrópico, como lo es el ^{137}Cs . Los proxies geoquímicos analizados fueron materia orgánica, carbonatos, y composición de la fracción inorgánica. Los indicadores biológicos fueron distintos indicadores de sílice biogénica, como ser diatomeas, fitolitos, espongiarios, y crisofitas. Por último, el indicador proxy físico analizado fue la sedimentología. El análisis de múltiples proxies ofrece mayor solidez para inferir la evolución histórica de este cuerpo de agua y su cuenca.

El testigo NUT1 fue extraído de la zona más profunda de la Laguna de la Nutrias, mediante el método push corer, presentando una longitud de 65 cm y un diámetro interno de 15 cm. El mismo fue seccionado cada 1 cm desde la superficie y hasta los 30 cm, y cada 2 cm desde los 30 cm hasta la base. El análisis geocronológico determina que en la sección 42-44 cm se alcanzan aproximadamente los 100 años de antigüedad. Se determinó que la acumulación másica de sedimento presenta dos etapas bien diferenciadas, una anterior a 1986 y otra posterior, lo que puede ser atribuido a cambios en las precipitaciones a nivel regional. Asimismo, dicha acumulación másica presenta algunos máximos correspondientes a diversos eventos extremos. Dichos eventos han sido atribuidos a distintos eventos climáticos reportados. Tanto las distintas etapas como los eventos puntuales descritos anteriormente han sido corroborados y complementados mediante el análisis de los distintos proxies evaluados. Además, del análisis de los proxies se desprende también el aumento del estado trófico del sistema en los últimos 30 años.

Diferentes contaminantes han sido estudiados a lo largo del testigo NUT1, entre ellos contaminantes orgánicos persistentes, hidrocarburos policíclicos aromáticos, y mercurio. Para la determinación de contaminantes orgánicos se realizó una extracción del sedimento con un método QuEChERS modificado. Posteriormente se analizaron 18 pesticidas organoclorados, 7 bifenilos policlorados, y 7 polibromodifenil éteres, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem de triple cuadrupolo. Asimismo, 24 hidrocarburos policíclicos aromáticos fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de cuadrupolo sencillo. Finalmente, para el análisis de mercurio se utilizó un analizador directo de mercurio, que implica un paso de descomposición térmica de la muestra en presencia de oxígeno, seguida por amalgamación con oro, posterior desorción térmica y detección por absorción atómica, sobre muestra total.

De los 24 PAHs analizados, solo 9 fueron hallados en el testigo, y de ellos, solo 6 presentan concentraciones superiores al límite de cuantificación. Algunos PAHs de mayor masa molecular aparecen corroborando un posible período de sequía sobre la base del testigo (dibenzo(a,l)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno), lo cual también es inferido por otros proxies analizados. Asimismo, aparece un aumento de concentración de PAHs volátiles (fluoreno, naftaleno, y fenantreno) hacia el presente, con influencia de PAHs asociados a quema de petróleo, lo que se condice con el aumento poblacional de la zona de estudio, y con la construcción de caminería y el puente sobre la Laguna Garzón, en las cercanías. Los PBDEs no presentaron concentraciones detectables a lo largo de todo el testigo. En cambio, los PCBs presentaron concentraciones menores al LOQ para todos los analitos en todo el testigo, pero presentaron valores detectables de PCB 52 a 9 secciones de profundidad, principalmente en los más actuales. Los OCs no pudieron ser determinados en las muestras por problemas asociados a la estabilidad de los estándares adquiridos.

La presente tesis ha contribuido con desarrollos metodológicos y herramientas novedosas para el estudio de diversos cuerpos de agua. Esto, conjugado con la

generación de una línea de base a nivel regional, se constituye un antecedente de importancia para futuros estudios de contaminación

ABSTRACT

Sediment plays a crucial role in the study of the historical evolution of lacustrine and adjacent terrestrial ecosystems, as it reflects the interaction of all processes occurring in these environments. Through deposition processes, sedimentary layers form on the bottom of water bodies, acting as a historical archive that documents the development and alterations experienced by the environment and its communities over time. Additionally, since various pollutants have an affinity for sediment and high persistence within it, sediment becomes a key component for assessing contamination in aquatic ecosystems.

Given the scarcity of literature on contaminants in different environmental compartments in Uruguay, which is primarily based on recent or recent years' data, it is particularly important to conduct paleoenvironmental reconstruction studies focused on contamination in our country. These studies help clarify the history of contamination in sediments, providing a more complete and detailed view of the environmental situation over time. This historical understanding is critical for sustainable development planning.

The objective of this work is to contribute to the study of contaminants in the Uruguayan environment from a historical perspective, in order to generate baseline chemical-environmental information. To achieve this, the proposal is to define and characterize the study area, physically and compositionally characterize the sediment, determine the geochronology of the sediment column, as well as its accumulation rate. Additionally, it proposes to determine concentrations of organic contaminants and mercury in the sediment, correlating these results with paleoenvironmental reconstruction data.

Nutrias lagoon, located within the “Laguna de Rocha” Protected Landscape, was selected as the lentic system for this study. This selection was made based on both the morphometric characteristics of the system and its importance within the protected area it belongs to. Furthermore, its presumably low anthropogenic impact makes it an ideal system for baseline evaluation.

For paleoenvironmental reconstruction, various proxies were studied, including geochronological, geochemical, physical, and biological proxies. Geochronology utilized $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ models, which were cross-validated, and validated by an anthropogenic marker, ^{137}Cs . Geochemical proxies analyzed included organic matter, carbonates, and composition of the inorganic fraction. Biological indicators included different indicators of biogenic silica, such as diatoms, phytoliths, sponges, and cryophytes. Lastly, the physical proxy analyzed was sedimentology. The analysis of multiple proxies provides greater robustness for inferring the historical evolution of this water body and its basin.

Core NUT1 was extracted from the deepest zone of Nutrias lagoon using the push corer method, with a length of 65 cm and an internal diameter of 15 cm. It was sectioned every 1 cm from the surface to 30 cm depth, and every 2 cm from 30 cm to the base. Geochronological analysis determined that the sediment section at 42-44 cm depth reaches approximately 100 years of age. Sediment mass accumulation exhibits two well-defined stages, one before 1986 and another afterward, which can be attributed to changes in regional precipitation. Additionally, this mass accumulation shows some peaks corresponding to various extreme events. These events are attributed in this work to different climate events already recorded and reported, such as the Little Ice Age and El Niño events, among others. This data are further corroborated and supplemented by the analysis of the various proxies evaluated. Furthermore, from the analysis of the proxies, an increase in the trophic state of the system over the last 30 years is also inferred.

Persistent organic pollutants (POPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and mercury were evaluated throughout the core to assess the health of the system and to generate baseline information for regional studies. For the determination of organic contaminants, extraction was performed using a modified QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe) method from the sediment. Subsequently, 18 organochlorine pesticides (OCs), 7 polychlorinated biphenyls (PCBs), and 7 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were analyzed by gas chromatography coupled with triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). Additionally, 24 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analyzed by gas chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry (GC-MS). Finally, for mercury (Hg) analysis, a direct mercury analyzer was used, involving thermal decomposition of the sample in the presence of oxygen, followed by amalgamation with gold, subsequent thermal desorption, and detection by atomic absorption.

Of the 24 PAHs analyzed, only 9 were found in the core, and of these, only 6 presented concentrations above the limit of quantification (LOQ). Some higher molecular weight PAHs appear, corroborating a possible drought period at the base of the core (dibenzo(a,l)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene), which is also inferred by other analyzed proxies. Additionally, there is an increase in the concentration of volatile PAHs (fluorene, naphthalene, and phenanthrene) towards the present, influenced by PAHs associated with petroleum burning, consistent with the population increase in the study area and the construction of roads and the bridge over Laguna Garzón in the vicinity. PBDEs did not present detectable concentrations throughout the core. In contrast, PCBs presented concentrations below the LOQ for all analytes in the entire core but showed detectable values of PCB 52 at 9 depth sections, mainly in the most recent ones. OCs could not be determined in the samples due to issues related to the stability of the acquired standards.

This thesis has contributed to methodological developments and novel tools for the study of various water bodies. This, combined with the generation of a

baseline at the regional level, constitutes a cornerstone for future contamination studies.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Reconstrucciones paleoambientales

Desde que el ser humano comenzó a gestionar el ambiente circundante, utilizó el fuego, comenzó a practicar actividades agrícolas, entre otras, empezó a generar contaminantes y a afectar su transporte y destino (Blais et al., 2015). A pesar de lo anterior y a lo largo de la historia, el ser humano no influenciaba de forma apreciable el ambiente. Sin embargo, a medida que las tecnologías avanzaron y la población mundial se vio incrementada considerablemente, también se incrementó la influencia en los ecosistemas (Benner et al., 2021). En este sentido, visto que la huella del ser humano se ha vuelto ubicua en el planeta, es que algunos autores proponen una nueva era geológica, marcada por un dominio humano de la historia, la que llaman Antropoceno (Crutzen & Stoermer, 2000). Según Crutzen y Stroemer (2000), el Antropoceno daría comienzo a fines del siglo XVIII, aunque discusiones posteriores ubican su comienzo alrededor de 1950, asociado a la Gran Aceleración (período caracterizado por un crecimiento económico y tecnológico sin precedentes, acompañado de un aumento considerable en la emisión de contaminantes) (Syvitski et al., 2020; Waters et al., 2016).

La observación directa, los planes de monitoreo y las reconstrucciones paleoambientales representan enfoques distintos para comprender los entornos naturales. Las observaciones directas se basan en la recopilación de datos actuales o recientes. Por su parte, los planes de monitoreo permiten generar datos a través del tiempo, evaluando cambios en el medio ambiente. En contraste, las reconstrucciones paleoambientales se centran en recrear condiciones ambientales pasadas mediante el análisis de registros geológicos (Cohen, 2003; Last & Smol, 2001). La falta de información histórica extensa sobre los diversos cuerpos de agua y sus entornos hace indispensable el uso de reconstrucciones paleoambientales. Estas son cruciales tanto para construir la totalidad de la historia como para llenar datos faltantes en registros históricos. Además, son valiosas para obtener datos de línea de base de los sistemas, dado que con frecuencia los estudios se inician en sistemas ya afectados, sin conocer los valores originales del ecosistema (Blais et al., 2015). Esto impide una evaluación adecuada de la afectación y el impacto.

El sedimento puede ser considerado como el resultado de la interacción de todos los procesos que ocurren en un ecosistema acuático, siendo de fundamental importancia en el estudio de la evolución histórica de dichos ecosistemas y de los ecosistemas terrestres adyacentes (Esteves & Monteiro Camargo, 2011; Goldberg, 1963). Además, los contaminantes transportados por el aire, como los compuestos orgánicos volátiles, los isótopos radioactivos, y los metales pesados, también llegan a los cuerpos de agua a través de la deposición atmosférica y pueden ser retenidos en los sedimentos. En el fondo del cuerpo de agua, mediante procesos de deposición, se forman capas de sedimento, que pueden explicar el desarrollo histórico y las alteraciones sufridas por el ambiente y sus comunidades, tornándose en un banco de datos históricos (Arocena, 2016). Además, la afinidad de diversos contaminantes por el sedimento permite

que el mismo los acumule, lo que hace del sedimento uno de los compartimentos más importantes para la evaluación de la contaminación en ecosistemas acuáticos (Smol, 2008; Valette-Silver, 1993).

La contaminación de sedimentos puede tener repercusiones negativas tanto en organismos acuáticos como en aquellos que se alimentan de los mismos, incluyendo al ser humano (Adams et al., 1992; Long et al., 1995). Este fenómeno puede originarse por ingesta directa de los contaminantes durante la alimentación, o por biomagnificación en las cadenas tróficas, donde los contaminantes se acumulan de manera progresiva a medida que avanzan a través de los diferentes niveles de la cadena alimentaria (Blais et al., 2015).

1.2. Obtención de muestras

Los sedimentos se muestrean por medio de tubos (testigos, corers), que se entierran de forma perpendicular a la superficie del sedimento, de modo de sacar una muestra de las distintas capas de sedimento (estratos) depositadas a través del tiempo (Figura 1). Es importante que se evalúe muy especialmente el método de muestreo a emplear, de forma de obtener un registro inalterado desde la superficie, y hasta la profundidad que se requiera muestrear (Last & Smol, 2002). Asimismo, debe evaluarse la zona del cuerpo de agua donde se realizará el muestreo, la cual debe constituir idealmente un depocentro, libre de bioturbación, con la superficie libre de material vegetal, y constituida preferencialmente por sedimentos finos (International Atomic Energy Agency, 2024).

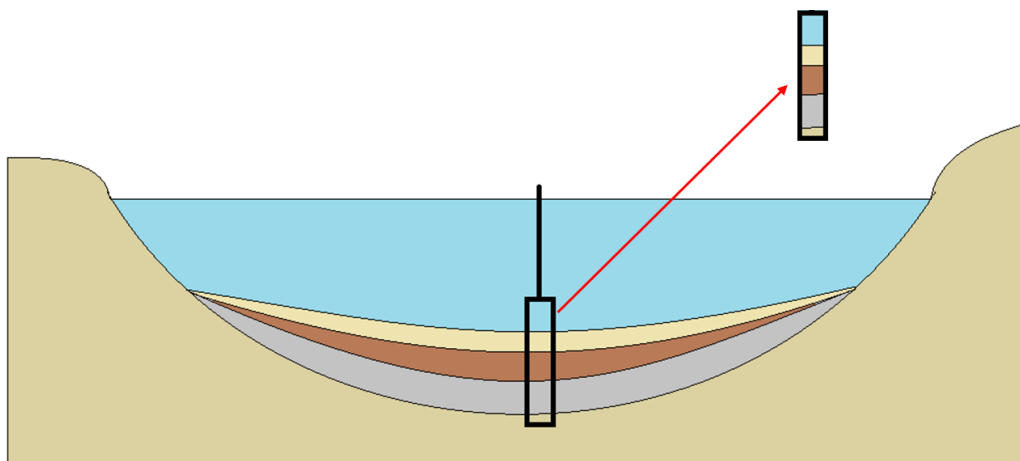


Figura 1 - Diagrama de toma de testigo de sedimento

Existen tres metodologías principales para el muestreo de núcleos sedimentarios. La primera, conocida como push corers, implica la inserción manual de un tubo de muestreo en el lecho del sistema acuático (Sanchez-Cabeza et al., 2012). Esta técnica es especialmente efectiva en testigos superficiales y sedimentos de baja densidad.

Otra técnica es la de corers de pistón, en la cual el tubo de muestreo desciende hasta la interfaz entre el agua y el sedimento. Al bajar una camisa con un pistón

interno mediante un peso, se genera una diferencia de presión que permite elevar el muestreador sin perder la muestra por debajo (Sanchez-Cabeza et al., 2012). Esta metodología es útil para testigos profundos y sedimentos de alta densidad, pero la conservación de la interfase agua-sedimento no es óptima.

Por último, se encuentran los corers de gravedad, que se lanzan en caída libre desde una embarcación y se entierran en el sedimento debido a la energía cinética alcanzada. Entre los corers de gravedad, hay distintos tipos, como los corers simples, los multicorers que permiten recolectar varios núcleos simultáneamente, los corers de caja que recogen un bloque de sedimento para luego insertar diversos sistemas de muestreo (Last & Smol, 2002; Sanchez-Cabeza et al., 2012), y los HAPS corers, que constan de una base que se apoya en el sedimento y optimiza la toma de una muestra perpendicular a la superficie, y con la interfase agua-sedimento inalterada (KC Denmark Research equipment, n.d.).

1.3. Geocronología

La percepción del tiempo se fundamenta en dos conceptos esenciales: la duración y la sucesión. La duración se define como el lapso entre eventos, y la sucesión implica la ordenación de diferentes acontecimientos. En la cultura occidental, el tiempo se concibe como lineal e irreversible. La medida del tiempo se establece a través de su mecanización, lo que sugiere que se divide en fracciones de duración uniforme (Puente, 2005). En este contexto, la geocronología emerge como una herramienta esencial para analizar eventos históricos o secuencias de acontecimientos. Aunque en Uruguay su desarrollo está estrechamente ligado a investigaciones arqueológicas, en las últimas dos décadas, las técnicas de datación se han expandido a diversas disciplinas científicas, como las ciencias ambientales o el estudio del cambio climático (Azcune et al., 2019, 2020; Bueno et al., 2016; García-Rodríguez et al., 2002; Perez et al., 2021). La colaboración interdisciplinaria ha facilitado mejoras metodológicas en las técnicas de datación y la aplicación de nuevos métodos adaptados a diferentes matrices y períodos temporales.

En las décadas de 1970 y 1980, se llevaron a cabo los primeros fechados en muestras de Uruguay mediante la técnica de ^{14}C , fechando carbón vegetal (Baeza, 1985; Baeza et al., 1977), los cuales eran enviados para su análisis fuera del país hasta después del año 2000, cuando la técnica se puso a punto en el país (Bracco Boksar, 2006; Bracco, 2006). Más del 80% de los estudios en Uruguay que involucran geocronología utilizan predominantemente esta metodología (Azcune et al., 2019). Estos estudios, en su mayoría, están vinculados a datos arqueológicos de registros prehispánicos, datando mayoritariamente carbón y restos arqueológicos (Baeza, 2005; Castillo, 2004), aunque también sedimentos (Bracco, 2006; Bracco et al., 2008; Bracco & Ures, 1999; López Mazz & Bracco, 1994).

En la investigación de la cronología de eventos recientes, como el estudio de la influencia antropogénica en cuerpos de agua, el método más empleado es el de

^{210}Pb (Madella et al., 1998). Este método se utiliza para el fechado de sedimentos, con un rango dinámico que abarca los últimos 100 a 150 años (Ivanovich & Harmon, 1992; Krishnaswamy et al., 1971). En Uruguay, se empleó por primera vez en 2002 (García-Rodríguez et al., 2002), aunque las muestras eran enviadas al exterior para su análisis. Desde entonces, y bajo la misma modalidad, esta técnica ha sido utilizada para el análisis de eventos recientes, tanto climáticos como ambientales. Usualmente se emplea en conjunto con el ^{137}Cs , un radionucleido antropogénico, cuya presencia en sedimentos a nivel global se debe a las pruebas nucleares realizadas en todo el mundo, mayormente a finales de la década de 1950 y principios de la década de 1960 (Sanchez-Cabeza et al., 2012).

El ^{210}Pb es un radionucleido perteneciente a la serie natural del ^{238}U (Figura 2), con un decaimiento β^- a ^{210}Bi , de 100% de probabilidad de ocurrencia, con un período de semidesintegración de 22,20 años, y emisión γ de 46.539 keV y probabilidad de ocurrencia 4,25% (Shamsuzzoha Basunia, 2014). Asumiendo que el ^{210}Pb puede ser detectado hasta transcurrido un tiempo de unas 5 a 7 veces su período de semidesintegración, podemos esperar que el ^{210}Pb pueda utilizarse para los últimos 100 a 150 años, aproximadamente. Procede de la desintegración de ^{226}Ra , y si bien en sistemas cerrados ambos radionucleidos se encuentran en equilibrio entre ellos (y por ende con todos los radionucleidos intermedios en la cadena), en sistemas abiertos este equilibrio puede romperse debido a la pérdida de ^{222}Rn , que es gaseoso, a la atmósfera. Una vez en la atmósfera el ^{210}Pb se asocia con aerosoles, depositándose principalmente por vía húmeda en zonas continentales, y alojándose en sistemas acuáticos por precipitación y esorrentía.

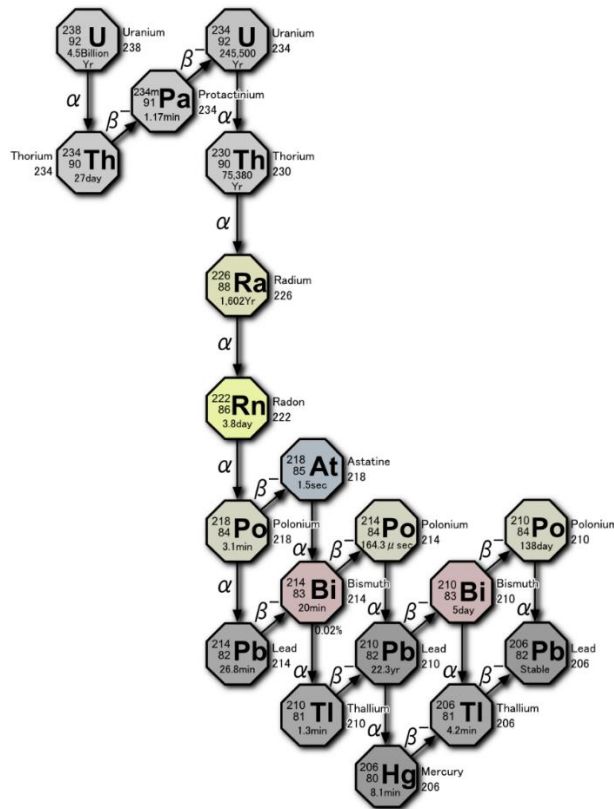


Figura 2 – Serie de desintegración natural del ^{238}U

El ^{210}Pb total del sedimento proviene entonces de dos fuentes, del propio decaimiento del ^{226}Ra en el sedimento ($^{210}\text{Pb}_s$), y de la deposición por precipitación ($^{210}\text{Pb}_{ex}$). Visto que el período de semidesintegración del ^{226}Ra es mucho mayor al del ^{210}Pb (alrededor de 70 veces mayor), el $^{210}\text{Pb}_s$ se encontrará en sedimento en equilibrio secular con el ^{226}Ra , por lo que la concentración de actividad de ^{226}Ra será igual a la de $^{210}\text{Pb}_s$ en el mismo sedimento. De aquí que se pueda determinar la concentración de actividad del $^{210}\text{Pb}_{ex}$ mediante:

$$^{210}\text{Pb}_{ex} = ^{210}\text{Pb}_T - ^{210}\text{Pb}_s (^{226}\text{Ra})$$

El $^{210}\text{Pb}_{ex}$ decaerá por desintegración radiactiva, disminuyendo su actividad con la profundidad, hasta que $^{210}\text{Pb}_T = ^{210}\text{Pb}_s (^{226}\text{Ra})$ (Figura 3). De la evaluación de la desintegración del $^{210}\text{Pb}_{ex}$ en función de la profundidad se puede estimar la fecha de sedimentación, y, por lo tanto, la tasa de sedimentación anual.

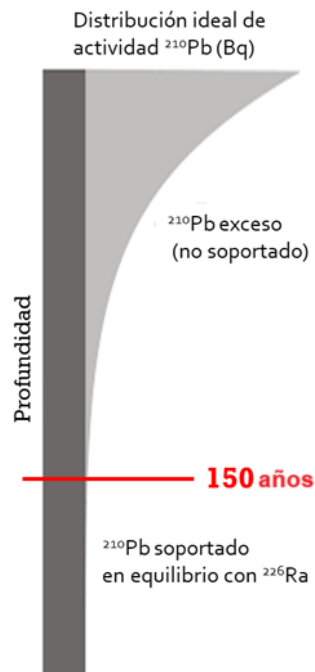


Figura 3 – Diagrama de decaimiento del ^{210}Pb en sedimento

La estimación de la edad de sedimentación a partir de la evaluación del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ en función de la profundidad se realiza mediante modelos matemáticos. Estos modelos deben ser validados para garantizar que las fechas propuestas sean confiables. Para ello, se emplean marcadores temporales independientes, con fechas de aparición conocidas, que permiten corroborar las fechas obtenidas por el modelo. Usualmente, se utilizan trazadores radiactivos como el ^{137}Cs (Sanchez-Cabeza et al., 2012). Además, la comparación entre diferentes modelos matemáticos puede aumentar la robustez del análisis cuando estos son concordantes (Aquino-López et al., 2020).

El ^{137}Cs es un radionucleido de origen antropogénico, producido principalmente por fisión nuclear, con un decaimiento β^- a ^{137}Ba , de 100% de probabilidad de ocurrencia, con un período de semidesintegración de 30,08 años, y emisión γ de 661,657 keV y probabilidad de ocurrencia 85,10% (Browne & Tuli, 2007). Este radionucleido permite, si es detectable, verificar el modelo de edad obtenido mediante el ^{210}Pb , ya que lo encontramos en sedimentos debido al fall-out del planeta, originado por bombas y accidentes nucleares (Sanchez-Cabeza et al., 2012). En la Figura 4 se puede ver un esquema del origen de los distintos radionucleidos en el ambiente.

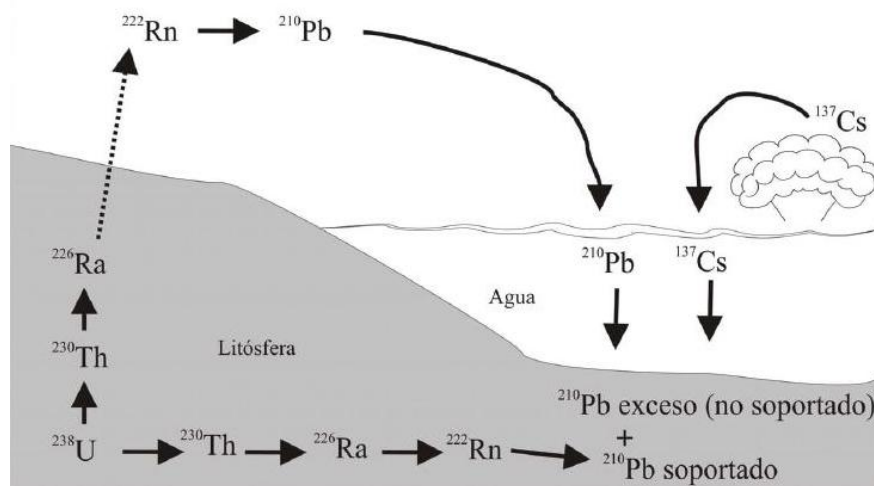


Figura 4 – Diagrama de origen de distintos radionucleidos de la serie del ^{238}U , y el ^{137}Cs , en el sedimento.

Este radionucleido presenta una alta movilidad atmosférica, facilitada principalmente por el transporte a través de vientos, y la difusión atmosférica. A nivel troposférico, los vientos predominantes pueden llevar las partículas de ^{137}Cs desde áreas contaminadas hacia regiones distantes dentro de la banda latitudinal, lo que contribuye a su dispersión (Chaboche et al., 2022; Nakajima et al., 2017). Otro mecanismo importante es la difusión estratosférica. En la estratósfera el tiempo de residencia es considerablemente mayor, lo que permite una mayor distribución del radionucleido, llegando incluso a áreas remotas (Chaboche et al., 2022; Pourchet et al., 1997).

1.4. Proxies

A la hora de realizar una reconstrucción paleoambiental, las condiciones pasadas deben ser inferidas a partir de la utilización de indicadores o registros ambientales específicos, estos indicadores son denominados indicadores “proxy” (Cohen, 2003). Estos proxies son herramientas de fundamental importancia para la reconstrucción de la historia ambiental y climática a lo largo del tiempo, permitiendo comprender mejor la evolución de los ecosistemas acuáticos.

Según Douglas (2013), los proxies pueden dividirse en cuatro categorías, los geocronológicos, los geoquímicos, los físicos y los biológicos. En lo que refiere a la presente tesis, los geocronológicos utilizados fueron el ^{210}Pb , el ^{226}Ra y el ^{137}Cs , los geoquímicos fueron la materia orgánica, los carbonatos, la composición de la fracción inorgánica, y los diversos contaminantes analizados. Respecto a indicadores biológicos, los analizados fueron diatomeas, fitolitos, espongiarios, y crisofitas. Por último, el indicador proxy físico analizado fue la sedimentología. El análisis de múltiples proxies para inferir la evolución del cuerpo de agua y su cuenca ofrece mayor solidez en los resultados obtenidos (Smol, 2008).

Los proxies geocronológicos, como se vio anteriormente, permiten inferir las fechas de deposición de las distintas capas de sedimento (Last & Smol, 2002). La materia orgánica y los carbonatos permiten inferir niveles de agua, salinidad e hidrología del cuerpo de agua, mientras que la composición de la fracción inorgánica permite entender más acerca del origen del sedimento y la química del agua (Last & Smol, 2001). Los contaminantes dan cuenta del grado de contaminación del cuerpo de agua, así como vías de transporte de los mismos (Blais et al., 2015). Las diatomeas reflejan las condiciones de pH, salinidad, nutrientes y temperatura; las crisofitas evidencian ambientes acuáticos oligotróficos; los espongiarios representan las condiciones locales de hábitats acuáticos; y los fitolitos ofrecen información sobre la vegetación terrestre y los procesos de erosión y escorrentía en la cuenca (Smol et al., 2002b). Por último, la sedimentología permite inferir origen, mecanismos de transporte, condiciones de deposición, así como condiciones paleoclimáticas de la cuenca (Last & Smol, 2001).

Además de los proxies utilizados en esta tesis, existen otros que podrían haber sido considerados para la reconstrucción paleoambiental, pero se dejaron fuera del alcance del presente trabajo. Ejemplos de estos incluyen isótopos estables, restos de macrofauna o polen, que podrían proporcionar información complementaria sobre la vegetación, los ciclos biogeoquímicos y la dinámica trófica del ecosistema (P. O'Sullivan, 2004; Smol et al., 2002b, 2002a). De igual manera, la incorporación de otros contaminantes, como microplásticos, y otros metales pesados además del Hg, permitiría evaluar nuevos aspectos de la contaminación histórica, contribuyendo a un análisis más integral de las fuentes y rutas de transporte de contaminantes a lo largo del tiempo, ofreciendo un panorama más completo de los procesos históricos (Chico-Ortiz et al., 2020; Kolarova & Napiórkowski, 2021; Kutralam-Muniasamy et al., 2021).

1.5. Contaminantes Orgánicos Persistentes

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) se definen como sustancias orgánicas con capacidad bioacumulable, alta persistencia y toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos a la salud y/o al medio ambiente (Alharbi et al., 2018; Nadal et al., 2015). Además de lo anterior, presentan la capacidad de ser transportados largas distancias mediante corrientes de aire y océano, en un proceso conocido como transporte atmosférico de larga distancia (LRAT por su sigla en inglés) (Hung et al., 2013).

En 2001, en Estocolmo, Suecia, 127 países adoptaron un tratado de las Naciones Unidas para adoptar medidas con el fin de disminuir la presencia de los COPs en el ambiente mediante acciones de restricción y prohibición de su producción y uso, así como también en la disminución de su generación por fuentes no intencionales. Inicialmente, el tratado abarcaba un grupo de doce compuestos químicos, conocidos como “La docena sucia”. Estos incluían ocho plaguicidas (Aldrina, Clordano, DDT, Dieldrina, Endrina, Heptacloro, Mirex y Toxafeno) dos compuestos químicos industriales (PCBs y HCB) y dos

subproductos de producción no intencionada (PCDDs y PCDFs). El Convenio de Estocolmo previó además procedimientos para considerar regularmente la inclusión de nuevas sustancias en el listado, cualquier gobierno perteneciente a las Naciones Unidas puede, mediante una argumentación adecuada, proponer la adición de uno o más contaminantes (U.S. Environmental Protection Agency, 2009, 2010).

Para el año 2001, las posibles consecuencias de estos pesticidas eran ampliamente conocidas, y su uso estaba disminuyendo. Desafortunadamente, los primeros COPs no representan una lista muy completa de formulaciones problemáticas, y se han realizado varios intentos para ampliar las disposiciones de la Convención de Estocolmo a otros pesticidas. Estos esfuerzos resultaron en la inclusión de pesticidas en 2009 y 2011 (Jennings & Li, 2015). En mayo de 2009, se añadió un nuevo conjunto de sustancias químicas, incluyendo otros pesticidas (clordecona, α -hexaclorociclohexano, β -hexaclorociclohexano, lindano y pentaclorobenceno), PBBs, PBDEs, así como sustancias perfluoroalquiladas (PFOS y sus sales, y PFOSF). Además, el endosulfán y el hexabromociclododecano fueron añadidos en la Quinta y Sexta Conferencia de las Partes, celebradas en 2011 y 2013, respectivamente (Nadal et al., 2015).

1.6. Hidrocarburos policíclicos aromáticos

Los PAHs son un grupo de compuestos hidrofóbicos, que constan de al menos dos anillos aromáticos combinados. Éstos suelen dividirse en subgrupos según la cantidad de anillos que poseen, los que les dan sus características principales (Soursou et al., 2023). Los de bajo peso molecular (dos o tres anillos) son más volátiles, lo que les permite transportarse en fase gaseosa y viajar largas distancias en la atmósfera (Rabani et al., 2020; Wietzoreck et al., 2022). En cambio, los de alto peso molecular (cuatro o más anillos) tienden a adsorberse en partículas sólidas, lo que limita su movilidad a nivel local. Sin embargo, en ciertas condiciones, estos también pueden ser transportados a mayores distancias mediante la resuspensión de partículas (Rabani et al., 2020).

Estos compuestos son proxies valiosos para rastrear cambios en el ambiente, ya sean naturales o antrópicos, debido a sus persistencia, su ubicuidad en diversos medios ambientales -incluyendo ecosistemas acuáticos, terrestres y la atmósfera (Adeniji et al., 2019)-, así como su asociación a fuentes específicas de contaminación. Además de ser contaminantes prioritarios desde lo regulatorio, su potencial para la bioacumulación y biomagnificación los convierte en elementos críticos para las evaluaciones ambientales (Chang et al., 2018; Lourenço et al., 2023; Smol, 2008; Zhan et al., 2019). Los PAHs pueden originarse de fuentes naturales, como incendios forestales, erupciones volcánicas, transformación química/biológica de materia orgánica natural (origen diagenético) y procesos biológicos (fuentes biogénicas), así como de actividades antropogénicas, incluyendo la combustión incompleta de combustibles fósiles, actividades industriales, derrames de petróleo y emisiones vehiculares (Balcioglu et al., 2020; Tobiszewski & Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002). De su estudio

y la evaluación de las distintas proporciones de unos y otros PAHs puede inferirse su origen natural, antropogénico, e incluso dentro de los antropogénicos, si estos provienen de la combustión de derivados de petróleo u otro origen (Tobiszewski & Namieśnik, 2012; Tsibart & Gennadiev, 2013; Yunker et al., 2002).

La presencia y concentración de PAHs varían según la ubicación y las actividades humanas, siendo algunos compuestos capaces de persistir y acumularse en el medio ambiente. Se ha identificado que los PAHs son altamente tóxicos, mutagénicos, cancerígenos, teratogénicos e inmunotóxicos para diversas formas de vida (Chu & Chen, 1985; Patel et al., 2020). Su toxicidad, combinada con el potencial de bioacumulación en sistemas acuáticos, ha llevado a extensos estudios (Chang et al., 2018; Soursou et al., 2023). Presentan también alta persistencia en el ambiente, por lo cual su monitoreo a lo largo del tiempo se hace necesario, y su reconstrucción histórica posible. Se examinan dentro de núcleos de sedimento, sirviendo como proxies para comprender fenómenos naturales pasados, como incendios o erupciones volcánicas, al tiempo que facilitan las evaluaciones de los impactos antropogénicos (Cai et al., 2016; Duodu et al., 2017; Sun et al., 2023; Zhan et al., 2019). No forman parte de los COPs incluidos en el Convenio de Estocolmo, por tratarse de compuestos metabolizables por el ser humano (Soursou et al., 2023).

1.7. Mercurio

El mercurio es un elemento contaminante, persistente y altamente tóxico, que en el ambiente puede transformarse en metilmercurio, un complejo orgánico altamente tóxico, bioacumulable y biomagnificable (United Nations Environment Programme, 2013), que puede causar daños a los organismos, incluido el ser humano por la ingesta de productos pesqueros (Anual et al., 2018). Si bien el Hg tiene diversas fuentes naturales, existen sitios históricamente contaminados, incluso desde la época precolombina debido a actividades antrópicas y la carencia de regulaciones ambientales consistentes (Cook et al., 2022).

Una característica clave del Hg es su capacidad para volatilizarse y ser transportado a grandes distancias a través de la atmósfera, lo que lo convierte en un contaminante global (Campos et al., 2022; Cooke et al., 2020; UN Environment, 2019). Esta movilidad atmosférica permite que el mercurio se deposite en áreas remotas y ecosistemas aislados, como cuerpos de agua lacustres, incluso en regiones sin fuentes locales directas de contaminación (UN Environment, 2019). Este fenómeno subraya la importancia de monitorear sus niveles en todo el mundo, ya que incluso países sin una producción significativa de mercurio pueden verse afectados por sus emisiones provenientes de otras regiones.

En las décadas de los 1940s, 1950s. y hasta los 1960s, diversos pesticidas organomercuriales, principalmente fungicidas, fueron utilizados en diversos lugares del mundo, incluyendo América Latina (García, 2016; Matthews, 2018). En el año 2010, las principales fuentes de emisión de Hg en el continente incluyeron la producción de oro y metales no ferrosos, los desechos de productos

de consumo y la fabricación de cemento. Se subrayó la probabilidad de la presencia de puntos críticos de mercurio, ya que varios países de la región llevan a cabo actividades industriales que contribuyen a la liberación de este elemento y a una gestión inadecuada de dichas emisiones. (United Nations Environment ProgrammeUnited Nations Environment Programme, n.d.).

El Convenio de Minamata, en vigor desde 2017, del que Uruguay es firmante desde octubre de 2013, tiene como objetivo proteger la salud humana y el medio ambiente de las liberaciones antropogénicas de Hg (PNUMA, 2019, 2021). Aunque dicho convenio reconoce la relevancia del monitoreo ambiental a largo plazo, la limitada implementación de programas de monitoreo y el escaso conocimiento de los niveles de mercurio en los principales compartimentos ambientales de América Latina hacen prácticamente imposible evaluar la efectividad del convenio a largo plazo (Bolaños-Alvarez et al., 2024).

2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Los estudios sobre contaminantes orgánicos en matrices ambientales en Uruguay se remontan a 1979-1980, cuando García Fernández y colaboradores publicaron un trabajo sobre pesticidas organoclorados en agua (García Fernández et al., 1979). Paralelamente, O'Shea y colaboradores presentaron un estudio sobre el mismo tipo de contaminantes en fauna marina (O'Shea et al., 1980). Las matrices más estudiadas en este contexto son sedimentos (Levy et al., 2014; Muniz et al., 2002, 2004, 2015), agua (Janiot et al., 1994; Rodríguez-Bolaña et al., 2023; Saizar et al., 2011) y peces (Carriquiriborde, 2019; Ernst et al., 2018; Rodríguez-Bolaña et al., 2023). En el caso del estudio de sedimentos, aunque Muniz y colaboradores han presentado un trabajo de evaluación temporal de los contaminantes, este tiene un carácter de monitoreo (Muniz et al., 2015). Hasta la fecha, no existen trabajos de reconstrucción paleoambiental de estos contaminantes en el país.

El primer estudio de mercurio en matrices ambientales de Uruguay data de 1999, habiendo sido dirigido a Hg atmosférico, midiendo su presencia en fases gaseosa, particulada, y en precipitaciones (Lamborg et al., 1999). Si bien la bibliografía se centra principalmente en biota, con énfasis en peces (Canham et al., 2021; Corrales et al., 2016; Mendez et al., 2001; Viana et al., 2005) y mamíferos marinos (Gerpe et al., 2009; Roselli-Laclau et al., 2024), también se han realizado estudios en sedimentos (Alvareda et al., 2023; Muniz et al., 2004), pero ninguno de ellos ha abordado la reconstrucción paleoambiental.

Entre 1983 y 2015, en la región Este de Uruguay los trabajos de investigación desarrollados para compartimentos ambientales se centraron en estudios de conservación, biodiversidad y ecología, principalmente en la costa atlántica y las lagunas costeras (Díaz et al., 2015). En relación con la contaminación, los trabajos relevados por Díaz y colaboradores (2015) revelan que durante ese período solo se llevaron a cabo investigaciones sobre eutrofización, habiéndose encontrado a posteriori un estudio de metales pesados en peces realizado por Viana y colaboradores (2005). En años posteriores, DINAMA, y posteriormente DINACEA, condujeron diversos estudios, entre ellos de contaminantes, en las diversas lagunas costeras de la región (DINACEA et al., 2022b, 2022a; DINAMA et al., 2018, 2019, 2020, 2021). Asimismo, en 2019, Griffero y colaboradores presentaron el primer estudio sobre contaminantes emergentes en lagunas costeras de la región (Griffero et al., 2019). Este fue seguido por el trabajo de Rodríguez-Bolaña en 2023, que abordó COPs y plaguicidas de uso actual en una laguna de la misma región (Rodríguez-Bolaña et al., 2023). Considerando la escasa bibliografía de contaminación en la región, y que esta información se centra principalmente en datos recientes, es crucial realizar estudios de reconstrucción paleoambiental. Las características particulares de los contaminantes estudiados, como su afinidad por permanecer en sedimento (altos K_{oc} y K_{ow}), y su alta persistencia en dicho sedimento (COPs y PAHs debido a su alta estabilidad, y Hg al ser un elemento), permiten la reconstrucción de su contaminación mediante el análisis directo a lo largo de la columna de sedimento.

Aunque la datación radiométrica se desarrolló en 1907 gracias a Boltwood (Boltwood, 1907), y la datación por ^{14}C se introdujo en 1946 (Libby, 1946), no fue hasta el avance de la datación por ^{210}Pb que se pudo reconstruir la historia de eventos del último siglo con suficiente resolución para evaluar los impactos humanos en el ambiente (Sanchez-Cabeza et al., 2012). Los principios fundamentales del método de datación por ^{210}Pb fueron propuestos en la década del 1960 (Croaz et al., 1964; Goldberg, 1963), para su aplicación en nieves polares, pero en la década del 1970, dichos métodos fueron adaptados para sedimentos de ambientes marinos (Koide et al., 1972, 1973), y lacustres (Krishnaswamy et al., 1971). El rango dinámico de la técnica (desde la actualidad y hasta 100 a 150 años AP) cubre el período de mayor crecimiento demográfico e industrial global, permitiendo reconstruir impactos antrópicos asociados a estos crecimientos (Azcune et al., 2019; Sanchez-Cabeza et al., 2012).

En Uruguay el uso de reconstrucciones paleoambientales recientes comienza en 2002 con el estudio del impacto humano en Laguna Blanca, en el sudeste de Uruguay, donde se estudian principalmente los cambios en el cuerpo de agua respecto al estado trófico y las tasas de sedimentación (García-Rodríguez et al., 2002). La mayor parte de los trabajos realizados en la temática refieren principalmente a reconstrucciones paleoecológicas y paleoclimáticas, estudiando incidencia de aumentos en la eutrofización o cambios climáticos que afectaron al cuerpo de agua (Bueno et al., 2018, 2021; García-Rodríguez et al., 2010; Inda, 2016; Inda et al., 2016; Marrero et al., 2014; Martínez Goicoechea et al., 2024; Perez Becoña, 2021; Perez et al., 2023, 2018, 2021). En cambio, unos pocos trabajos estudian la contaminación producida por metales (Bueno et al., 2016; Burone et al., 2011), no habiéndose encontrado registro, hasta la realización del presente trabajo, de reconstrucciones de contaminantes orgánicos en Uruguay.

La conjugación de geocronología de sedimentos mediante $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$, validada por ^{137}Cs , junto con la utilización de diversos proxies para definir variables climático-ambientales de la laguna, tanto físicos, como geoquímicos y biológicos, así como la determinación de diversos contaminantes persistentes en la columna de sedimento, culmina en una reconstrucción de la historia reciente del cuerpo de agua. Este enfoque no solo permite establecer líneas de base esenciales, sino también generar datos que faltaban, contribuyendo así a la gestión ambiental, tanto presente como futura.

Aunque varias de las metodologías han sido previamente empleadas en entornos uruguayos (Bueno et al., 2018; Burone et al., 2011; García-Rodríguez et al., 2002, 2010; Marrero et al., 2014; Perez Becoña, 2021; Perez et al., 2018, 2021; Venturini et al., 2015), la relevancia significativa de este trabajo radica en el desarrollo e implementación de capacidades metodológicas a nivel local, la integración completa de estas técnicas y su aplicación específica a un cuerpo de agua determinado. Esto no solo contribuye a la generación de datos ambientales faltantes, sino que también abre la posibilidad de aplicar las metodologías en el futuro a otros cuerpos de agua de interés. Estudios similares han sido realizados en otros países, tanto a nivel regional (Alonso-Hernández et al., 2015; Barra et

al., 2001; Bolaños-Alvarez et al., 2024; Ruiz-Fernández et al., 2012), como en el resto del planeta (Mil-Homens et al., 2016; Nipen et al., 2022; Sabatier et al., 2014; Spongberg et al., 2004; Yang et al., 2017; Zhan et al., 2019), siendo de fundamental importancia para la generación de datos faltantes, y con éstos, la correcta gestión del ambiente.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Contribuir al estudio de contaminantes orgánicos y mercurio en el medio ambiente uruguayo para generar información químico-ambiental de línea de base mediante su reconstrucción paleoambiental.

3.2. Objetivos específicos

1. Seleccionar el área de estudio según sus características morfológicas principales, y obtener un registro de sedimento de alta resolución.
2. Caracterizar física y composicionalmente la columna de sedimento.
3. Realizar geocronología, infiriendo tasas de acumulación sedimentaria y de acumulación másica del registro sedimentario.
4. Determinar COPs, PAHs y mercurio a lo largo de la columna de sedimento.
5. Realizar la reconstrucción paleoambiental, y evaluar las correlaciones con los distintos contaminantes estudiados.

4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

¿Qué cuerpo de agua de la Región Este del Uruguay presenta características morfométricas adecuadas para la reconstrucción paleoambiental, considerando la necesidad de desarrollar metodologías específicas?

¿Cuáles son las tasas de acumulación sedimentaria y másica en la columna de sedimento, y qué factores podrían estar influyendo en estas tasas?

¿Qué información sobre cambios paleoambientales se puede obtener a partir de la correlación entre los distintos proxies estudiados?

¿Cuáles son las concentraciones de COPs, PAHs y mercurio en los distintos intervalos de la columna de sedimento y cómo varían a lo largo del tiempo?

¿Cómo se integran los resultados de la reconstrucción paleoambiental, la geocronología y la caracterización de contaminantes para establecer una línea de base químico-ambiental en el medio ambiente de la Región Este del Uruguay?

5. ÁREA DE ESTUDIO

La costa Este de Uruguay presenta particularidades únicas derivadas de su diversidad ambiental, que incluye una variada gama de ecosistemas, paisajes, biodiversidad y elementos culturales. Estas características se atribuyen, entre otros, a sus entornos costeros y lagunares, generando un notorio impulso en sectores económicos como el turismo, el desarrollo urbano y los servicios culturales. Sin embargo, existen en la región desde hace décadas actividades agroindustriales de gran porte, con importante arraigo social y relevancia económica para el país, como la ganadería extensiva y los cultivos de regadío. Además, han surgido en tiempos más recientes actividades en expansión, como la actividad forestal, los cultivos de secano, así como la producción de olivos y viñedos (Rodríguez-Gallego et al., 2003, 2017).

Es particularmente interesante notar que de las 18 Áreas Protegidas existentes en Uruguay bajo el Sistema Nacional de Áreas Protegidas, ocho se encuentran en la Región Este del país siendo cinco de ellas ambientes costeros (Ministerio de Ambiente, n.d.). Además, dos de los tres sitios registrados para el país en la lista de humedales de importancia internacional Ramsar se encuentran en esta región: los Bañados del Este y Franja Costera, así como la Laguna de Rocha (UNESCO, 2001). Todo esto propicia un fuerte involucramiento social y participación ciudadana en aspectos relacionados a la conservación de los recursos naturales, lo que no ha sido acompañado por estudios químicos completos de relevancia ambiental.

Hasta el año 2015, el estudio realizado por Díaz et al. (2015) revisó 185 investigaciones centradas en aspectos ecológicos en la zona. Más de la mitad de estos estudios se enfocaron en cuerpos de agua, abordando parámetros como temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, pH, materia orgánica, sólidos suspendidos, turbidez, nitrógeno, fósforo, silicatos, clorofila y fitoplancton. Sin embargo, no se encontraron investigaciones que abordaran la contaminación de compartimentos ambientales por analitos prioritarios asociados a actividades agroindustriales o de otro tipo. Desde 2017 se comenzaron a hacer monitoreos de la costa Este del Uruguay, coordinados por el Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, y luego por el Ministerio de Ambiente (DINACEA et al., 2022b, 2022a; DINAMA et al., 2018, 2019, 2020, 2021). Asimismo, en 2019 se realizó un estudio en la zona sobre Contaminantes Emergentes (Griffero et al., 2019).

5.1. Lagunas costeras del SE Uruguay

El sureste de Uruguay alberga un sistema de lagunas costeras que desempeñan un papel crucial al sustentar diversos servicios ecosistémicos, como la pesca, la extracción de juncos, valores turísticos, la mitigación del impacto humano, el control hidrológico y la regulación de especies invasoras (Rodríguez Gallego, 2010). Además, las pequeñas lagunas en la región son esenciales tanto para la conservación como para proporcionar agua potable, gracias a su elevada biodiversidad y calidad del agua (Kruk et al., 2006, 2009). En términos generales,

hasta finales de la década de 1980, las cuencas lacustres de la zona mantenían un paisaje natural poco alterado; sin embargo, este escenario cambió con el inicio del desarrollo forestal y la intensificación de las actividades agrícolas y el turismo (Rodríguez-Gallego et al., 2017).

Diferentes estudios (Bonilla et al., 2006; Kruk et al., 2009; Rodríguez-Gallego et al., 2008, 2010) señalan un incremento en los valores máximos de nutrientes, la proliferación de plantas sumergidas y la presencia de floraciones de cianobacterias. Estos indicadores sugieren un proceso de eutrofización posiblemente vinculado a cambios en los usos del suelo, siendo las zonas urbanas y agrícolas las principales fuentes de nutrientes (Hopkinson & Vallino, 1995; Smol, 2008). Los estudios realizados hasta el momento muestran que, en general, las lagunas del SE de Uruguay se encuentran con buena calidad de agua y sedimentos, ya que si bien hay registros de metales y agroquímicos, los mismos se encuentran en su mayoría por debajo de los estándares permitidos (DINAMA et al., 2021).

5.2. Laguna de Las Nutrias

La Laguna de las Nutrias es una laguna costera natural de 33,8 hectáreas de espejo de agua, con una cuenca de drenaje de 44,7 hectáreas, caracterizada principalmente por praderas intercaladas con áreas de bosque nativo. Se trata de un sistema poco profundo y turbio, con una profundidad máxima de 1,5 metros (de Álava et al., 2013; Kruk et al., 2009). Está ubicada dentro de la unidad de suelo de la formación Chuy, y el uso principal de la tierra en el área circundante corresponde a prácticas de agricultura extensiva (de Álava et al., 2013; Freiría & Martín, 2023). Su estado trófico ha sido caracterizado como mesotrófico a hipereutrófico (Kruk et al., 2006, 2009). En la Tabla 1 se listan algunas de las principales características de la laguna.

Tabla 1 - Principales características de la Laguna de las Nutrias (Kruk et al., 2009)

Área espejo	33,8 ha
Área cuenca	44,7 ha
Profundidad máxima	1,5 m
Temperatura promedio	24 °C
pH	6,8
Sólidos suspendidos totales	8,2 µg L ⁻¹
Turbidez (disco de Secchi)	0,5 m
Coefficiente de atenuación de luz	4,32 m ⁻¹
Fósforo reactivo disuelto	16,65 mg L ⁻¹
Fósforo total	99,8 mg L ⁻¹
Nitrato	110,6 mg L ⁻¹
Amonio	12,4 mg L ⁻¹
Nitrógeno total	1136 mg L ⁻¹
Oxígeno disuelto	7,1 mg L ⁻¹
Clorofila A	3,34 mg L ⁻¹

Sílice reactiva	203 mg L ⁻¹
Clasificación	Eutrófica - hipereutrófica

Esta pequeña laguna costera se encuentra al sudeste de Uruguay, en el Departamento de Rocha (Figura 5), dentro del área protegida conocida como "Paisaje Protegido Laguna de Rocha", designada por el SNAP del gobierno uruguayo mediante el decreto 61/010 en 2010 (Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, 2010). Además, la Laguna de las Nutrias ostenta el estatus de Parque Nacional Lacustre, proclamado en 1977 mediante el decreto 260/977 (Ministerio de Agricultura y Pesca et al., 1977). Forma parte de la Reserva de Biosfera Bañados del Este de la UNESCO, designada en 1976, y forma parte del sitio "Laguna de Rocha", en la Lista de Humedales de Importancia Internacional de la Convención de Ramsar desde 2015 (Ministerio de Educación y Cultura, n.d.; UNESCO, 2001).

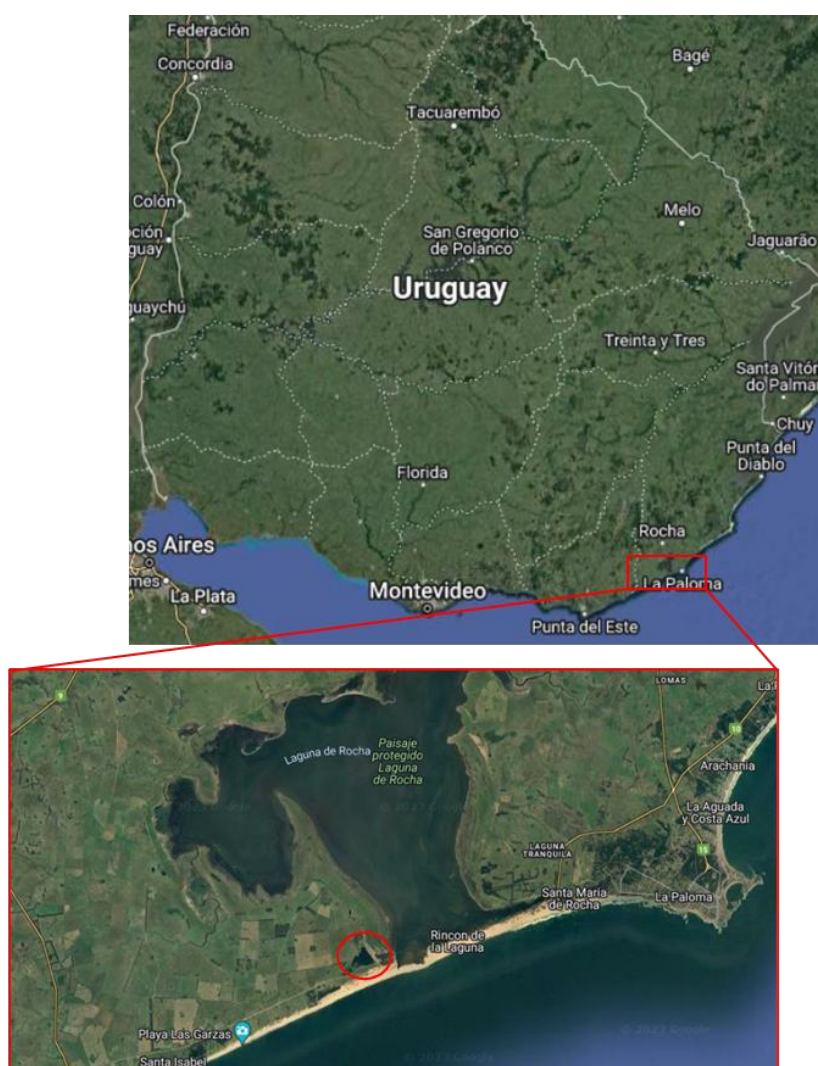


Figura 5 - Área de estudio - Laguna de las Nutrias

Durante el máximo de transgresión hace 5500 años, la Laguna de las Nutrias y la Laguna de Rocha constituían una extensa bahía que mantenía una conexión constante con el océano. Sin embargo, hacia el año 2500 AP, la laguna se convierte en un sistema independiente de la Laguna de Rocha, siendo

actualmente separadas por cordones arenosos (Inda, 2009; Inda et al., 2006; Perez Becoña, 2021). A diferencia de la Laguna de Rocha, que se conecta al océano mediante una barra de arena que se abre periódicamente de manera natural y artificial, la Laguna de las Nutrias no tiene una conexión directa. Por esta razón, actualmente es una laguna de agua dulce (Kruk et al., 2006, 2009). La cuenca de la Laguna de las Nutrias presenta una temperatura anual promedio y una precipitación acumulada de 16,3 °C y 1102 mm año⁻¹, respectivamente (Fick & Hijmans, 2017).

Las características morfométricas distintivas de la laguna, como su reducida cuenca y su pequeño espejo de agua en relación con su profundidad, unidas al hecho de carecer de afluentes, resultan en una tasa de sedimentación que responde de manera casi lineal al entorno. Estas particularidades también contribuyen a la minimización de la resuspensión del sedimento, generando registros de alta calidad que facilitan una datación precisa y posibilitan una efectiva utilización para la reconstrucción paleoambiental (Blais et al., 2015; Last & Smol, 2002; Sanchez-Cabeza et al., 2012).

Además, la limitada extensión de la cuenca y la baja densidad poblacional histórica en la zona sugieren que la principal ruta de entrada de contaminantes a la columna de sedimento es de origen atmosférico o subterráneo (Blais et al., 2015). Esto permite establecer una línea de base valiosa para investigaciones futuras sobre diversos cuerpos de agua en la región.

6. RECONSTRUCCIÓN PALEOAMBIENTAL

6.1. Materiales y métodos

6.1.1. Obtención de muestras

La recopilación de muestras para este estudio se llevó a cabo en febrero de 2018. Se extrajo un núcleo de 65 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno (NUT1) mediante la técnica push corer en la parte más profunda del lago (34° 40' 50,8" S, 54° 17' 42,0" W - Figura 6). Después de su recuperación, el núcleo fue sellado inmediatamente y almacenado en la oscuridad a 4 °C, antes de realizar los análisis de laboratorio (Appleby, 2001; García-Rodríguez, 2002). El testigo se dividió longitudinalmente en dos partes y se describió litológicamente según color, tamaño de grano y textura. A continuación, se tomaron submuestras en intervalos de 1 cm hasta los 30 cm, y en intervalos de 2 cm por debajo de esa profundidad. Estas submuestras se almacenaron a 4 °C, a la espera de los análisis de laboratorio.



Figura 6 – Punto de extracción del testigo sedimentario NUT 1

6.1.2. Análisis Sedimentológico

Para los análisis granulométricos el sedimento fue desagregado mecánicamente, y luego tratado con peróxido de hidrógeno al 6% (20 vol) para eliminar materia orgánica. Los tamaños de grano fueron expresados en grados Φ ($\Phi = \log 2 \times (\text{tamaño de grano, mm})$ - Wentworth, 1922). Se llevó a cabo un tamizado húmedo para separar los sedimentos mayores de 4 grados Φ de los más pequeños. Los sedimentos de grano grueso fueron secados y tamizados en una columna de tamices con una resolución de 1 grado Φ , mientras que los

granos finos fueron defloculados con hexametáfosfato de sodio al 4% y separados por decantación (Carver & Douglas, 1972; Day, 1965). Para el tratamiento de datos, se definen como arenas los granos con valores de Φ entre -1 y 4, como limos los granos con valores de Φ entre 5 y 8, y como arcillas aquellos con valores de Φ superiores a 8. Los datos granulométricos se procesaron estadísticamente siguiendo la metodología de Folk y colaboradores (1970; 1957).

6.1.3. Geocronología de sedimentos

Las submuestras obtenidas de NUT 1 fueron secadas a 60 °C hasta masa constante, luego de retirar piedras y restos de plantas. Tras el secado, las muestras fueron tamizadas utilizando una malla de 2 mm, y luego homogeneizadas. Se colocaron en placas Petri de 30 mm de diámetro y 10 mm de altura, se sellaron herméticamente, y se almacenaron durante al menos cuatro semanas hasta alcanzar el equilibrio secular radiactivo entre el ^{226}Ra y su progenie de vida corta (Noguera et al., 2022).

Las concentraciones de actividad de ^{226}Ra , ^{210}Pb , y ^{137}Cs se midieron mediante un sistema de espectrometría gamma de alta resolución con detector de germanio de alta pureza ORTEC/AMETEK GMS35P4-76-RB, asociado a un analizador multicanal ORTEC Dspec jr 2.0, con un blindaje especialmente diseñado para medida de muestras ambientales, durante 150.000 segundos cada muestra, así como también el background. La eficiencia relativa del detector es del 35%, y la resolución efectiva en energía para el fotopico de 1332 keV del ^{60}Co es de 1.75 keV. Para la calibración de eficiencia, se midió el estándar de sedimento marino Irish Sea Sediment IAEA 385 bajo las mismas condiciones que las muestras del testigo. El ^{226}Ra se estudió mediante el fotopico del ^{214}Bi (609.3 keV), el ^{137}Cs mediante el fotopico del $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (661.7 keV), mientras que el ^{210}Pb se evaluó por su propio fotopico (46.5 keV) (Ribeiro et al., 2017; Santawamaitre et al., 2014). Todos los espectros se analizaron con el software ORTEC Gamma Vision versión 6.09. En la Tabla TA5 del Anexo se presentan las ventanas de medición definidas por la calibración en energías, utilizadas para la detección de radionucleidos mediante espectrometría gamma. Para la determinación del ^{210}Pb , se aplicó una corrección por autoabsorción utilizando una fuente puntual de ^{241}Am y la relación de Cutshall (Cutshall et al., 1983). Los LOQs se determinaron según lo establecido por Currie (1968), siendo de 1.2 Bq kg^{-1} para ^{226}Ra , 4.8 Bq kg^{-1} para ^{210}Pb , y 75 mBq kg^{-1} para ^{137}Cs (Noguera et al., 2022). En la Figura FA1 del Anexo se muestra un ejemplo de uno de los espectros gamma analizados.

El cálculo de edades se realizó mediante el modelo de flujo constante (Appleby & Oldfield, 1978; Sanchez-Cabeza et al., 2012). Para aumentar la confianza en las cronologías, se llevó a cabo una validación utilizando modelos de datación independientes y marcadores estratigráficos (Appleby, 2001; Jupin et al., 2023). El método Bayesiano para datación por ^{210}Pb (Aquino-López et al., 2018), usando el paquete rPlum, se empleó para la comparación con el modelo CF

(Aquino-López et al., 2020). Además, se midió el ^{137}Cs como marcador estratigráfico para identificar períodos máximos de fall-out atmosférico de contaminación nuclear antropogénica.

El modelo de flujo constante se basa en que el inventario de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (actividad acumulada por unidad de área para todo el testigo – $I = A(0)$) depende del flujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ y su decaimiento radiactivo, al ser el flujo constante, también lo es el inventario. Con un razonamiento similar, la actividad acumulada por unidad de área por debajo de una capa i también es constante, por lo tanto:

$$A(i) = A(0) \times e^{-\lambda t}$$

$A(i)$: actividad acumulada debajo de la capa i por unidad de área (Bq m^{-2}) $A(i) = \sum_{j=i+1}^{j=\infty} \Delta A_j$

$A(0)$: inventario total del testigo (I), $A(i)$ con $i=0$

De lo anterior, la edad de la capa i se puede calcular como:

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \times \ln \frac{A(0)}{A(i)}$$

De aquí también se puede calcular la tasa de acumulación másica:

$$r_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta t_i} = \frac{\lambda A(i)}{C_i}$$

C_i : concentración de actividad de la sección i

El método Bayesiano Plum (Aquino-López et al., 2018) se basa en un método Montecarlo con cadenas de Markov, por el cual se estima, mediante iteraciones, el flujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ y el $^{210}\text{Pb}_s$, así como la tasa de acumulación másica, para cada una de las secciones. Las bases matemáticas para la función de verosimilitud del método Plum se basan en aquellas utilizadas para el método Bacon (Blaauw & Christen, 2011).

En cada modelo se utilizó una aproximación distinta para el cálculo de incertidumbres. Para el caso del modelo CF, se utilizó propagación de error, realizando la propagación cuadrática de la incertidumbre. Asimismo, los resultados fueron expresados con su incertidumbre expandida, utilizando un factor de cobertura $k=2$, para una probabilidad de cobertura del 95% (Uribe Ortega et al., 2012). Para el caso del método Bayesiano Plum, las iteraciones del método Montecarlo basado en cadenas Markov no dan un valor y su respectiva incertidumbre, sino un valor máximo y un valor mínimo, para una confianza del 95%. Por lo anterior, se estableció la edad como el promedio entre el máximo y el mínimo presentados por el modelo, y el intervalo de confianza estuvo dado por la distancia entre este promedio y los extremos (Hunter et al., 2023).

6.1.4. *Análisis de proxies biológicos y geoquímicos*

Se llevó a cabo la observación de sedimentos con microscopio de luz polarizada y lupa para determinar la composición de ocho muestras, correspondientes a muestras clave seleccionadas para cada una de las unidades estratigráficas. Las observaciones con microscopio y lupa se realizaron con un Zeiss PHOMI III Pol. y un NIKON SMZ445, respectivamente. Los datos obtenidos fueron contrastados con las mediciones de difracción de rayos X. Los estudios de difracción de rayos X en polvo se realizaron en un difractómetro Empyrean - Panalytical utilizando radiación de Cu K α (K α = 0,15418 nm) y un filtro de níquel.

Se realizó la técnica de pérdida por ignición en mufla, para estimar el contenido de materia orgánica y carbonato de las muestras. Para ello, las muestras se secaron en el horno hasta peso constante a 105 °C durante 24 horas. Luego, la materia orgánica se calcinó a 550 °C durante 4 horas, y finalmente, los carbonatos a 950 °C durante 2 horas (Heiri et al., 2001).

También se realizó un análisis de sílice biogénica, la que fue separada mediante el método reportado por Madella y colaboradores (1998). A continuación, fueron identificadas las estructuras de sílice biogénica entre valvas de diatomeas, cistos de crisofitas, fitolitos y espículas de esponjas, mediante microscopía, determinando abundancias absolutas y ratios.

6.2. **Resultados y discusión**

El testigo NUT 1 presentó 3 unidades estratigráficas diferentes. La primera, desde la superficie hasta los 11 cm, con baja compactación, ausencia de restos vegetales y color 10YR 2/1 (negro), según tabla Munsell. La segunda UE va de 11 a 52 cm, con compactación media, pocos restos vegetales y color 10YR 2/1. La última UE abarca de 52 a 65 cm, con alta compactación, numerosos restos vegetales y color 10YR 2/1. Respecto a los restos vegetales, es de destacar que la laguna no cuenta con vegetación sumergida (Kruk et al., 2006).

En cuanto al estudio composicional realizado mediante microscopía de luz polarizada, y corroborado mediante XRD, se encontró una proporción de aproximadamente 70:30 de cuarzo/feldespato de manera consistente a lo largo de la muestra del núcleo, indicando una fuente principalmente intracuencal. A partir de profundidades de 4-6 cm, también se encuentran vidrios volcánicos de origen andino, principalmente en la fracción de limo. Estos vidrios son angulares y no muestran signos significativos de transporte, sugiriendo la existencia de una entrada extracuencal, probablemente debido al transporte atmosférico, aunque menor en comparación con la composición general. En el Anexo, las Figuras FA4 a FA11 presentan algunos difractogramas de las muestras analizadas mediante XRD, mientras que las Figuras FA12 a FA18 muestran fotografías de su observación mediante microscopio de luz polarizada.

Para la geocronología, se analizaron por espectrometría gamma todas las secciones del testigo NUT 1. Como puede apreciarse en la Figura 7, el mismo presentó concentraciones de actividad de ^{210}Pb en el rango de 2,6 a 51,9 Bq kg⁻¹.

¹, mientras que el perfil de actividad del ²²⁶Ra osciló entre un mínimo de 1,2 y un máximo de 7,5 Bq kg⁻¹, rondando una media de 4,9 Bq kg⁻¹. Los datos de ²¹⁰Pb presentaron una disminución exponencial hasta la profundidad de 50 cm, donde el ²¹⁰Pb alcanza el equilibrio con el ²²⁶Ra.

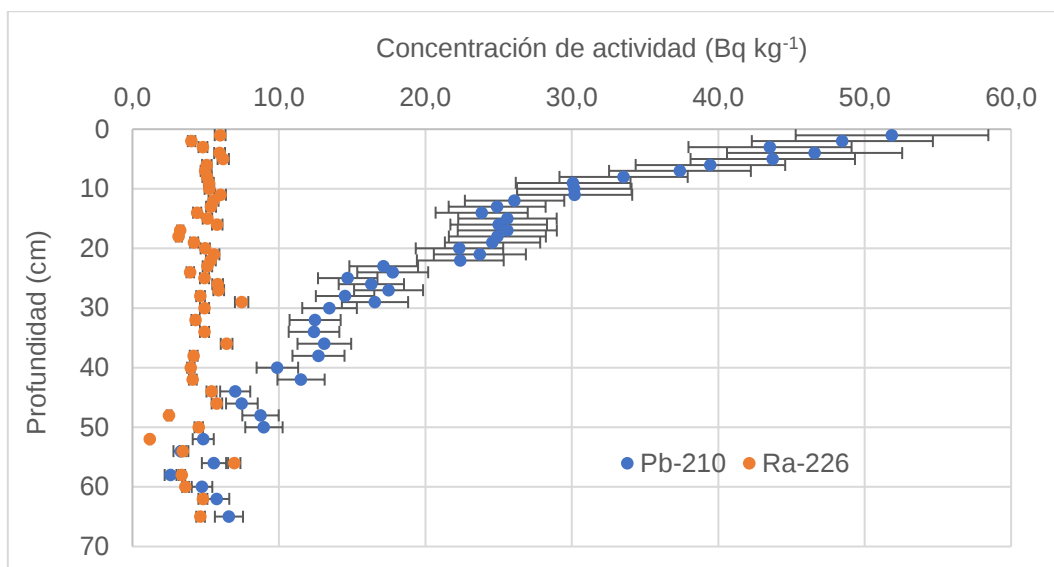


Figura 7 – Perfil de concentración de actividad de ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra respecto a profundidad para el testigo NUT1

El testigo presentó un inventario de ²¹⁰Pb_{ex} completo, lo que permite la utilización del modelo de flujo constante (Appleby & Oldfield, 1978). Este modelo parte del supuesto de que la cantidad de ²¹⁰Pb_{ex} anual por área es la misma, supuesto más sólido que el de los modelos de actividad constante (Robbins & Edgington, 1975) y de flujo y sedimentación constante (Brugam, 1978) para zonas con variabilidad anual de precipitaciones y presencia de otros procesos erosivos (Fernández García, 2012), situaciones típicas de una laguna costera como el área de estudio. Los resultados de dicho modelo edad/profundidad son presentados en la Figura 8. Con un inventario total de ²¹⁰Pb_{ex} de 1841±59 Bq m⁻², el flujo de ²¹⁰Pb calculado para el modelo en cuestión resultó de 57±2 Bq m⁻² a⁻¹, del orden del flujo atmosférico de la banda latitudinal de 30°-50°S, 53 Bq m⁻² a⁻¹ (Preiss et al., 1996).

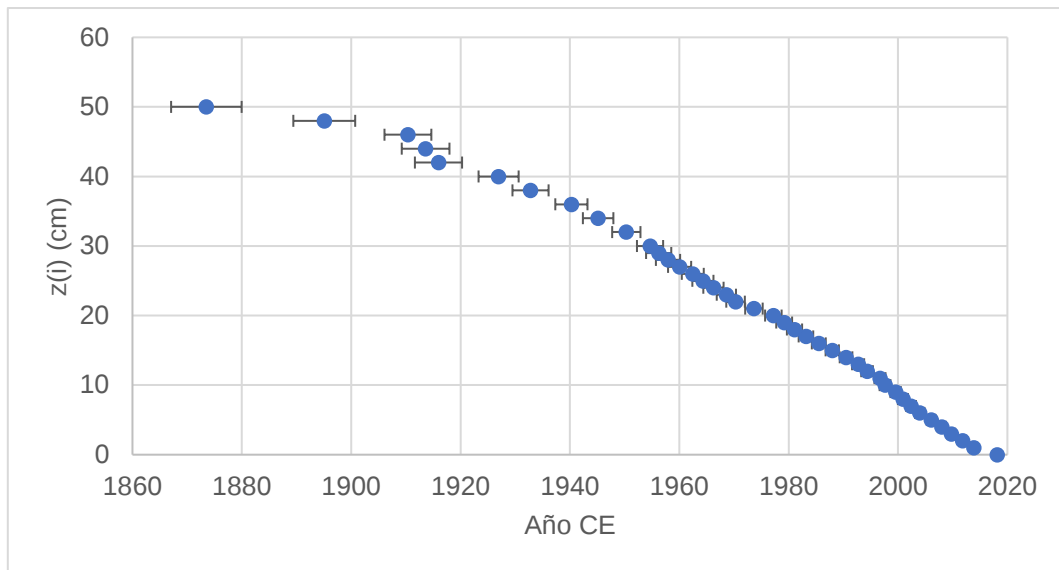


Figura 8 - Modelo de edad-profundidad según el modelo de flujo constante para el testigo NUT1

El modelo CF se comparó con el modelo Bayesiano Plum. Como se observa en la Figura 9, los modelos son comparables, con valores concordantes hasta la profundidad de 48 cm (alrededor del año 1900CE, límite de los métodos de ^{210}Pb). Los intervalos de confianza de los modelos CF y Plum se superponen, siendo ambos similares y a la vez realistas. La separación de ambas curvas con la profundidad puede ser causada debido a la rápida tasa de acumulación del modelo CF al aproximarse al fondo del inventario. Esto es debido a la función logarítmica base para el cálculo edad/profundidad $t_x = \frac{1}{\lambda} \times \ln \frac{A(0)}{A(x)}$, donde cuando $A(x)$ tiende a 0, la función de la edad tiende a infinito, resultando en un aumento en las tasas de acumulación (Aquino-López et al., 2020).

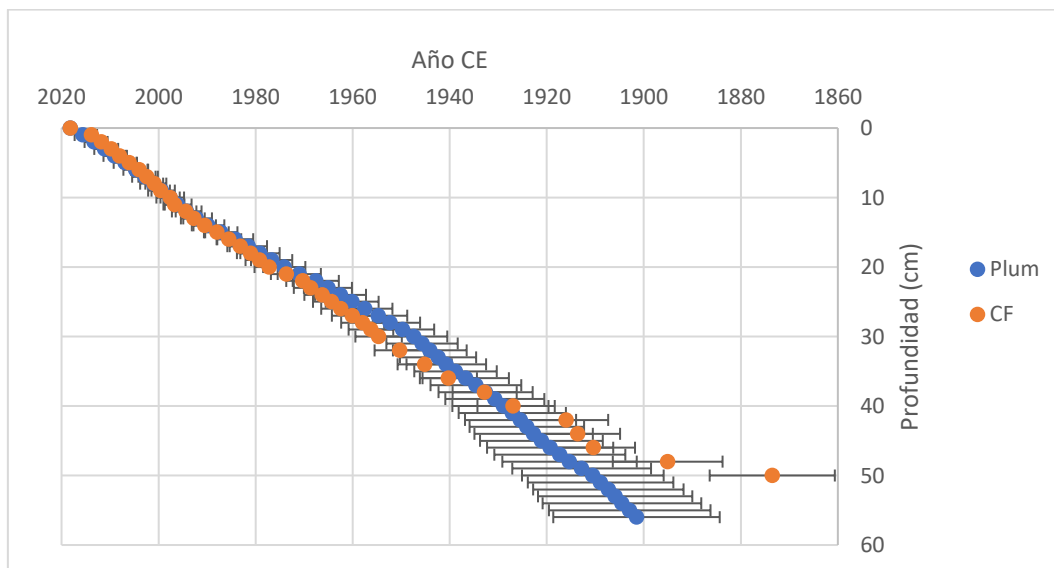


Figura 9 – Comparación entre los modelos CF y Plum

Asimismo, el modelo CF generado fue evaluado según la concentración de actividad de ^{137}Cs . Como se puede observar en la Figura 10, el perfil de ^{137}Cs

presenta un máximo en el año 1967. Visto que la edad graficada es la calculada para el promedio de la sección del testigo, y que el pico de ^{137}Cs corresponde a la sección entre los 23 y 24 cm de profundidad, con los años 1966 ± 2 y 1969 ± 2 CE, el modelo se valida respecto al fall-out de ^{137}Cs de las pruebas nucleares realizadas en el Pacífico Sur, que para la latitud de Uruguay debe aparecer asociado a los años 1964-1965 (Cambray et al., 1989; Turney et al., 2018), o como fuese discutido recientemente por Chaboche y colaboradores (2022), al año 1967. La presencia de valores de ^{137}Cs mayores a cero desde la profundidad máxima datada, y su crecimiento hacia los años donde encontramos los máximos, se puede deber a movilidad vertical post-deposición de dicho radionucleido en el sedimento (Foster et al., 2006). El modelo Bayesiano Plum también fue validado mediante el marcador estratigráfico ^{137}Cs , con su máximo entre los años 1962 ± 5 y 1965 ± 5 CE. A futuro sería interesante realizar nuevas mediciones, aumentando el tiempo de medida, con el objetivo de reducir los rangos de incertidumbre y poder correlacionar rigurosamente otros picos de ^{137}Cs con distintos eventos históricos, como ser las explosiones de las bombas en Hiroshima, Nagasaki, y Trinidad (1945), así como los accidentes de Chernóbil (1986) y Fukushima (2011), que podrían sugerirse a partir de la Figura 10.

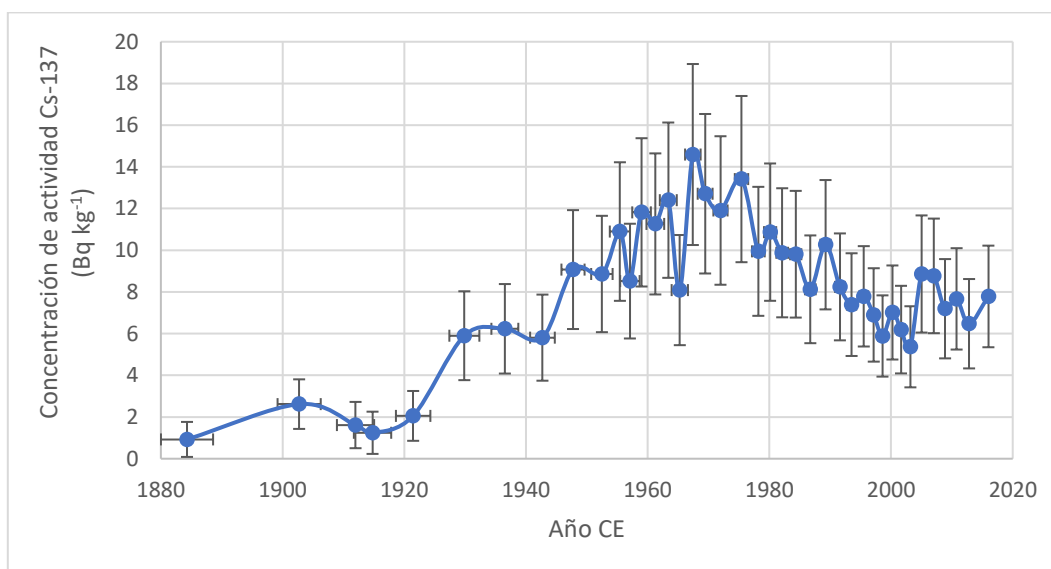


Figura 10 - Perfil histórico de concentración de actividad de ^{137}Cs para el testigo NUT 1

En la Figura 11 se presenta la TAM respecto a las fechas CE calculadas según el modelo CF para el testigo NUT1. En el mismo se pueden observar 3 etapas, una primera de crecimiento desde fechas anteriores al 1900, hasta aproximadamente 1940. Esto puede deberse a la salida del último pico de la pequeña edad del hielo (del Puerto et al., 2011; Piovano et al., 2002), donde se sale de una época de sequía, aumentando las precipitaciones de manera gradual. Luego hay una estabilización en una TAM de aproximadamente $(0,091\pm 0,003)$ g cm⁻² a⁻¹ hasta aproximadamente 1986, donde aumenta a un promedio de aproximadamente $(0,119\pm 0,003)$ g cm⁻² a⁻¹. Este incremento de sedimentación se explica por la tendencia histórica creciente de precipitación total anual, según indican los datos climáticos históricos de la estación

pluviométrica Rocha, donde se observan precipitaciones menores a 900 mm año⁻¹ hasta la década de 1980, y mayores a 1100 mm año⁻¹ a partir de la misma (García-Rodríguez et al., 2002). Esta tendencia también se observó a nivel regional en Argentina, donde se identificó como un cambio hidroclimático que tuvo lugar a fines de la década de 1970 (Córdoba et al., 2014). Asimismo, este aumento de precipitaciones puede apreciarse en los modelos presentados por Harris y colaboradores (2014, 2020), lo que se representa mediante un recuadro azul en la Figura 12.

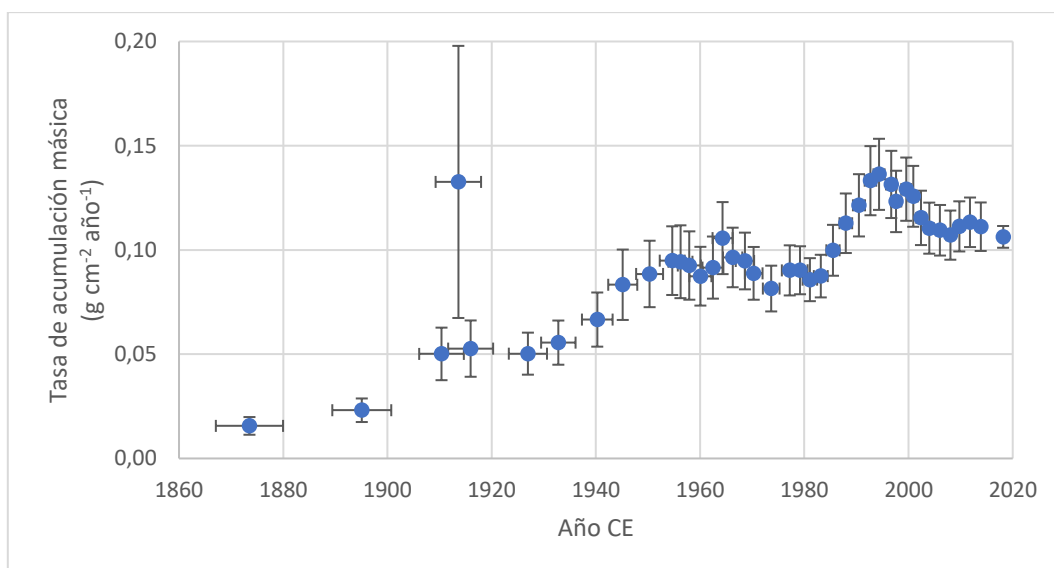


Figura 11 - Tasa de acumulación másica respecto al año CE asignado según modelo CF para el testigo NUT1

Además, se pueden observar cuatro máximos en las TAM, correspondiendo a los años 1914 $\pm$ 4, 1956 $\pm$ 2, 1964 $\pm$ 2 y 1997 $\pm$ 1, el primero y el último de mayor intensidad que los anteriores. El primero, en 1914, se corresponde con un máximo de precipitación en torno a la fecha, como puede verse en la Figura 12, correspondiente a un evento El Niño (University of Illinois, n.d.). Picos menores, pero aún notables, en 1956 y 1964, también se alinean con períodos de El Niño, mientras que el pico significativo de 1997 corresponde a uno de los eventos de El Niño más fuertes del siglo XX (Rein, 2007).

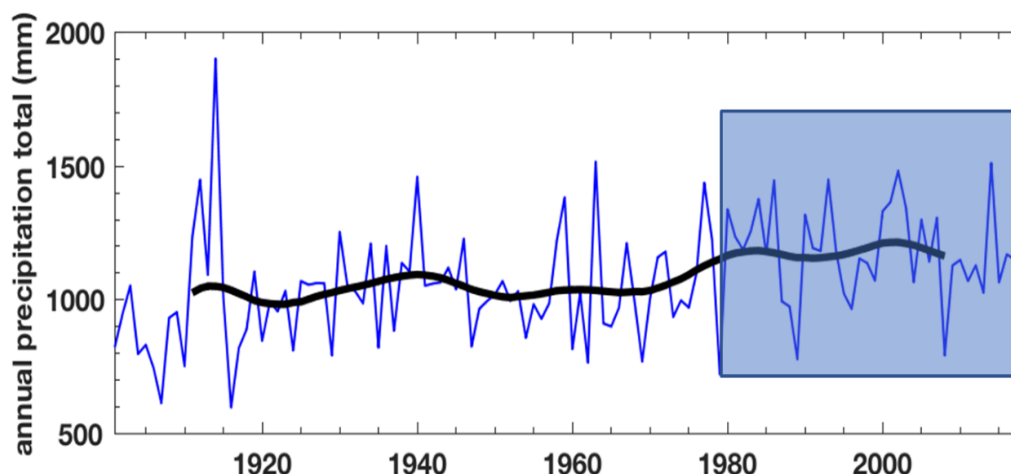


Figura 12 - Serie de datos de precipitación total anual respecto al tiempo para la zona de la Laguna de las Nutrias (Harris et al., 2020). En azul se puede apreciar el aumento en las precipitaciones anuales a partir de la década de 1980.

Esto también puede apreciarse en la variabilidad del tamaño de grano recibido por el cuerpo de agua, ya que, como puede apreciarse en la Figura 13, en las secciones entre los 48 y los 52 cm, se halla un aporte importante de grano grueso, correspondiendo a la salida de un fuerte pulso seco, con un suelo con baja cobertura vegetal, y un evento extremo de lluvias (determinado anteriormente para 1914 ± 4). Más adelante, se encuentra un máximo de ingreso de limos, correspondiente a otro evento de lluvia extrema, pero ya con un suelo con mayor cobertura vegetal, para la sección de 11 a 13 cm (entre 1993 ± 1 y 1997 ± 1), correspondiente al evento El Niño determinado anteriormente para 1997 ± 1 .

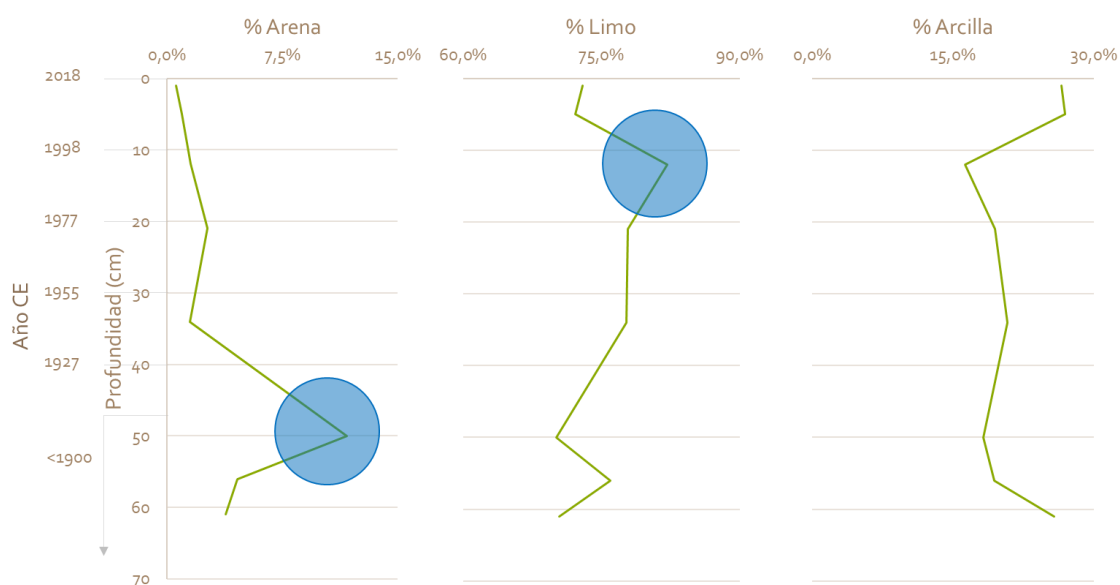


Figura 13 – Distribución granulométrica según profundidad/edad para NUT 1

En la Tabla 2 se resumen los principales resultados del análisis sedimentológico-granulométrico de NUT 1. En la misma, aparecen resaltados los dos principales

eventos anteriormente descritos, el primero, el fuerte influjo de limos alrededor de los 12 cm de profundidad, y el segundo, un fuerte ingreso de grano grueso alrededor de los 50 cm de profundidad. En Anexo, Figuras FA2 y FA3, se pueden apreciar los histogramas de tamaño de grano de las muestras.

Tabla 2 - Tamaño, expresado en grados ϕ vs % peso de muestra seca.

ϕ	A (0-2)	A (4-6)	B (11-13)	B (20-22)	B (32-36)	B (48-52)	C (54-58)	C (60-62)
0	-	-	-	-	-	4,82%	-	0,03%
1	-	0,14%	-	0,05%	-	0,91%	0,27%	0,49%
2	-	0,16%	0,16%	0,41%	0,28%	1,53%	1,40%	1,01%
3	-	0,27%	0,19%	0,73%	0,48%	2,23%	1,44%	1,13%
4	0,57%	0,38%	1,18%	1,44%	0,74%	2,22%	1,46%	1,13%
5	21,40%	20,28%	35,56%	26,34%	21,34%	23,05%	32,83%	26,81%
6	28,15%	24,69%	22,97%	25,88%	28,03%	25,03%	22,19%	21,60%
7	14,21%	15,07%	15,16%	16,89%	17,92%	13,11%	12,41%	13,44%
8	9,16%	12,09%	8,47%	8,74%	10,41%	8,88%	8,56%	8,56%
<8	26,51%	26,91%	16,31%	19,52%	20,81%	18,23%	19,43%	25,79%
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Con base en los datos del análisis granulométrico presentado en la Tabla 2, se realizó el Triángulo de Folk para la clasificación de las muestras según su granulometría predominante (Folk et al., 1970). Como puede verse en la Figura 14, el testigo está compuesto principalmente por sedimento limoso, con la excepción de la muestra entre 48 y 52 cm, donde encontramos un sedimento limo-arenoso.

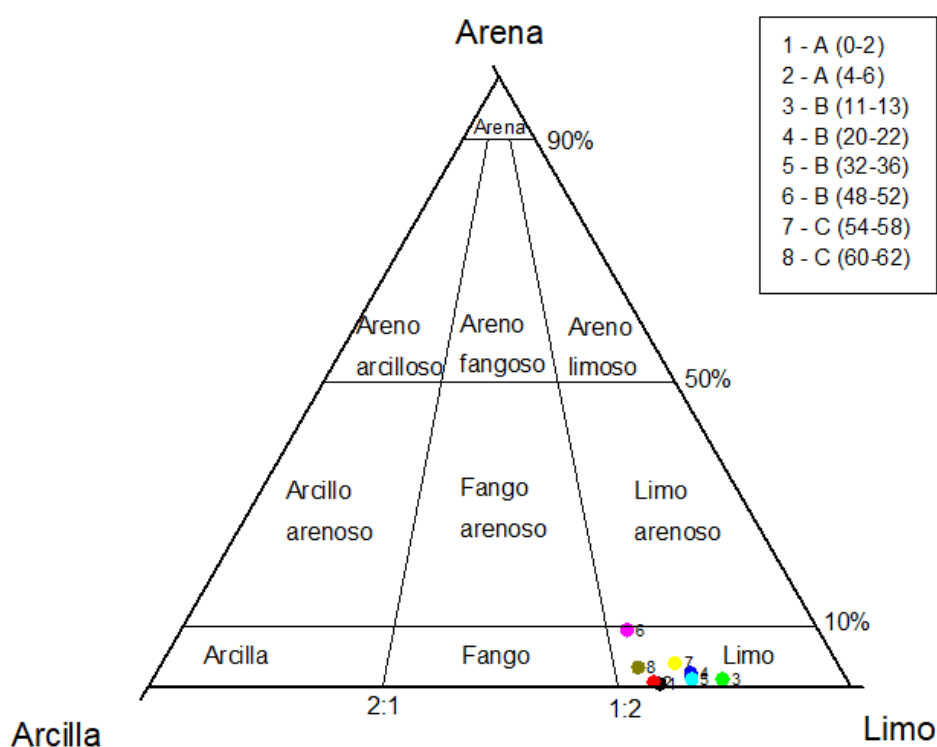


Figura 14 – Triángulo de clasificación granulométrica del sedimento (Folk et al., 1970)

A partir de los resultados del análisis granulométrico fueron calculados los coeficientes estadísticos (Folk & Ward, 1957), que son presentados en la Tabla 3. Del análisis de dichos estadísticos se puede inferir que las distribuciones presentan curtosis negativa y pobre selección de tamaño de grano, con una asimetría positiva. Consecuentemente con lo hallado en el triángulo de Folk y colaboradores (1970) analizado anteriormente, la excepción es la zona alrededor de los 50 cm de profundidad, donde encontramos un tamaño de grano muy pobremente seleccionado, con una distribución simétrica y curtosis positiva. Todo esto reafirma las condiciones que se vienen describiendo anteriormente, un cuerpo de agua con sedimento proveniente de transporte eólico o escorrentía suave, a excepción de un evento de fuerte influjo de material de mayor tamaño, asociado a fuertes lluvias, probablemente en un suelo con poca cobertura vegetal, favoreciendo el transporte de grano grueso.

Tabla 3 - Coeficientes estadísticos según Folk y Ward (1957)

	Mediana	Media	Desviación estándar	Asimetría	Curtosis
A (0-2)	5,99	6,36	1,67	0,29	0,58
A (4-6)	6,27	6,51	1,71	0,19	0,75
B (11-13)	5,56	5,85	1,43	0,29	0,74
B (20-22)	5,81	6,02	1,46	0,20	0,75
B (32-36)	5,97	6,17	1,44	0,17	0,78
B (48-52)	5,61	5,88	2,20	-0,03	1,35
C (54-58)	5,57	5,96	1,64	0,34	0,76
C (60-62)	5,90	6,24	1,76	0,27	0,72

Los análisis de humedad, materia orgánica, sílice biogénica y relación diatomeas/crisofitas (Smol, 1985) son presentados en la Figura 15 con respecto a la profundidad, que además se expresa con su correspondencia geocronológica según el modelo CF. De los mismos se puede desprender que la laguna haya sufrido una significativa reducción en su columna de agua en fechas anteriores al 1900, ya que aumenta la materia orgánica hasta casi un 60%, disminuye la humedad, aparecen abundantes restos vegetales (siendo que la laguna no cuenta con vegetación sumergida - Kruk et al., 2006), predominando además entre las diatomeas las pequeñas fragilaroides, típicas de estos ambientes. Esto, acompañado de la reducción del % de biosílice total, puede indicar una época de sequía, la cual se correspondería con el pulso frío y seco más reciente de la pequeña edad del hielo discutido anteriormente.

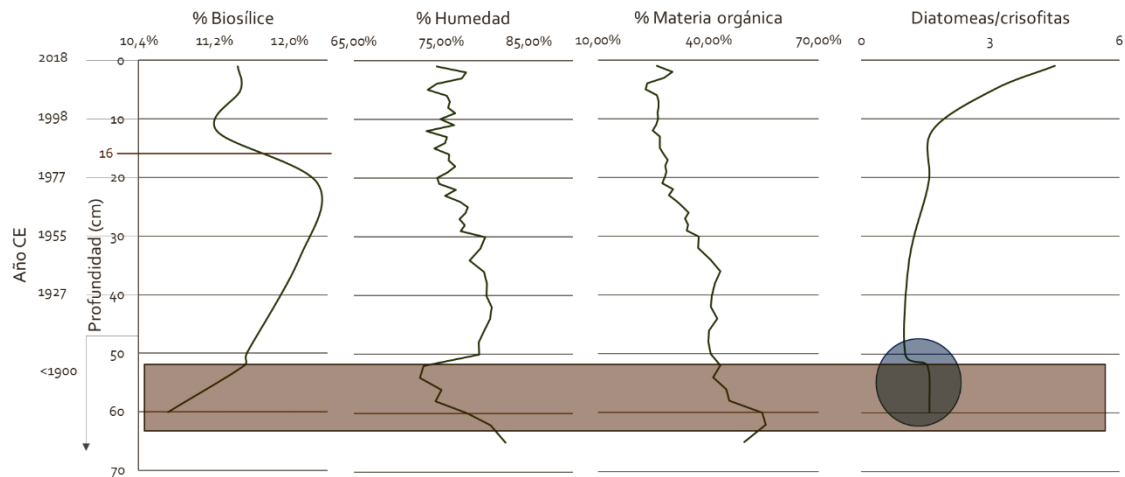


Figura 15 – Perfil de edad/profundidad de proxies biológicos y geoquímicos

Después del período seco, hay un aumento exponencial en la proporción diatomeas/crisofitas, que podría explicarse por un aumento en el estado trófico del sistema. Aunque parece haber un pico en el porcentaje total de biosilíce alrededor de 1975 para ese período, debemos considerar que, según el modelo, la TAM aumenta de $(0,091 \pm 0,003)$ a $(0,119 \pm 0,003)$ $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$ alrededor de 1986. Por lo tanto, con una mayor deposición de material terrígeno, la cantidad de sílice biogénica en el sedimento se diluye. Si corregimos por la tasa de sedimentación, también encontramos un crecimiento sostenido en la sílice biogénica, respaldando la hipótesis de un aumento en el estado trófico del sistema. Un razonamiento similar también se puede aplicar a los niveles de materia orgánica en el sedimento. En las muestras más superficiales encontramos que la tasa de sedimentación acompaña el crecimiento de la sílice biogénica, formando un plateau en el gráfico de % de biosilíce vs. profundidad, el cual cae alrededor de 1998. Esto puede explicarse por un aumento en la entrada terrígena durante ese período, debido al fenómeno de El Niño en 1997-1998 mencionado anteriormente, el cual fuese uno de los más lluviosos en los últimos 1000 años (Rein, 2007).

7. CONTAMINANTES ORGÁNICOS

7.1. Materiales y métodos

7.1.1. Tratamiento de muestras

La determinación de contaminantes orgánicos en muestras de sedimento es un proceso complejo, debido a la complejidad de la matriz en sí misma. Se requiere una preparación de muestras cuidadosa para obtener resultados analíticos óptimos y métodos rápidos, robustos y sensibles. La extracción es la etapa crítica para recuperar eficazmente los compuestos de interés, con la menor cantidad de coextractivos posible (Miossec et al., 2018).

A lo largo del tiempo, se han desarrollado diversas técnicas de extracción para analizar compuestos orgánicos en sedimentos. Tradicionalmente se utilizaba (y en algunos casos aún se utiliza) la extracción Soxhlet con solventes apolares (de Boer & Law, 2003). Debido al tiempo de extracción prolongado y la utilización de grandes volúmenes de solvente que requiere la misma, se han ido desarrollando otras técnicas de extracción, como la asistida por microondas (Errekato et al., 2008; Miyawaki et al., 2018), la asistida por ultrasonido (Deng et al., 2020; Santos et al., 2014), la extracción con fluidos supercríticos (Rezaee et al., 2010), extracción con líquidos presurizados (Massei et al., 2018; Nipen et al., 2022), así como el método QuEChERS (Carmona et al., 2017; Miossec et al., 2018).

El método QuEChERS fue desarrollado por Anastassiades y colaboradores (2003) como un método sencillo y ambientalmente amigable para preparación de muestras con el fin de determinar pesticidas en frutas y verduras. El método fue luego implementado en la determinación de otros contaminantes orgánicos en niveles traza en diferentes matrices ambientalmente relevantes (Kim et al., 2019; Pareja et al., 2022). El método QuEChERS original implica una primera etapa de extracción con acetonitrilo, que se separa de la matriz acuosa utilizando MgSO_4 anhidro y NaCl , seguida de una etapa de limpieza dispersiva en fase sólida con MgSO_4 , octadecil silica, carbono negro grafitizado, y amina primaria y secundaria. Se trata de un método sencillo, y el tiempo necesario para llevar a cabo una extracción es significativamente más corto que con otros métodos. Proporciona buenas recuperaciones, bajo consumo de solvente, se puede aplicar a cualquier tipo de matrices sólidas, y es apropiado para compuestos volátiles (Miossec et al., 2018; Pareja et al., 2022).

El método QuEChERS ha sido modificado a lo largo de los años para ser aplicado a diversas matrices y diversos analitos. Por ejemplo, pese a que el acetonitrilo es un solvente ampliamente utilizado en QuEChERS, otros solventes, o combinaciones de solventes se han utilizado para mejorar los rendimientos de extracción (Lehotay et al., 2010). En el caso de matrices con bajo contenido de agua, el método adiciona agua para mejorar la partición, e incluso disminuye la cantidad de muestra para disminuir la cantidad de coextractivos (Anastassiades et al., 2007). Para muestras con diferentes propiedades ácido-base se introducen distintos buffers en la extracción, para actuar como amortiguadores de dichas propiedades y mejorar la eficiencia en la separación. Los métodos con control de pH más comunes son el buffer acetato

(conocido como QuEChERS acetato), introducido por Lehotay y colaboradores (2005), y el buffer citrato (conocido como QuEChERS citrato), desarrollado por Anastassiades y colaboradores (2007). Estos métodos se caracterizan por mantener el pH en aproximadamente 5 durante la extracción, lo que se considera indispensable para compuestos con pKa menor a 5 (Pareja et al., 2022). También se han modificado los sorbentes utilizados en la fase de limpieza (clean-up), e incluso, se ha omitido esta etapa.

En resumen, según la combinación matriz/analito se debería ajustar la metodología QuEChERS utilizada, variando el tamaño de la muestra, la proporción muestra/solvente, el pH, así como el tipo y cantidad de sales de extracción y sorbentes utilizados. Estos ajustes afectan la eficiencia y el rendimiento de la extracción (Perestrelo et al., 2019). En sedimentos, el método QuEChERS ha sido aplicado por ejemplo para la determinación simultánea de PAHs, PCBs y pesticidas organoclorados (Ben Salem et al., 2016), así como para el análisis de productos farmacéuticos y de cuidado personal (Necibi et al., 2016), y la determinación conjunta de PAHs, PCBs, pesticidas organoclorados y PPCPs (Miossec et al., 2018).

En el presente trabajo se evaluó un método QuEChERS modificado, con un primer paso de extracción asistida por ultrasonido. La muestra (10 g) fue colocada en un tubo de centrifuga de 50 mL junto con 10 mL de acetona:hexano (1:1), y llevada a baño de ultrasonido por 20 minutos. Posteriormente, se añadieron 4 g de MgSO₄ y 1 g de NaCl. El tubo fue agitado manualmente durante 1 minuto y luego centrifugado durante 10 minutos a 4000 rpm. Una alícuota de 1 mL de la capa orgánica fue filtrada mediante un filtro de PTFE de 0,22 µm y colocada en un vial de 2 mL para su posterior análisis cromatográfico.

7.1.2. Análisis y procesamiento de datos

Los métodos de análisis cromatográficos utilizados para la determinación de contaminantes orgánicos en sedimento dependen de las características de los analitos, siendo la cromatografía líquida apropiada para los compuestos de mayor polaridad y menor volatilidad, y la cromatografía de gases para los compuestos de menor polaridad y mayor volatilidad. Si bien muchos artículos aún utilizan métodos tradicionales de detección como captura electrónica (Li et al., 2014), detector de fluorescencia (Vistnes et al., 2022), detector de arreglo de diodos (Al-Khazrajy & Boxall, 2017), espectrometría de masas, tanto en ionización por impacto electrónico como en ionización química (Barón et al., 2014; Naile et al., 2016), el instrumental utilizado para la determinación está migrando hacia la espectrometría de masas en tándem, y espectrometría de masas de alta resolución (Azcune et al., 2022; Lorenzo et al., 2018).

La GC fue por primera vez descrita por James & Martin (1952). Se trata de una técnica de separación donde la muestra es vaporizada en un inyector, luego se mueve mediante un gas transportador por una columna capilar conteniendo una fase estacionaria en su interior. Cada componente de la muestra tendrá un coeficiente de partición particular fase móvil/fase estacionaria, por lo cual al final

de la columna saldrán a distintos tiempos (tiempo de retención). A la salida de la columna de separación se posiciona un detector. Los detectores más comunes en GC son el FID, el ECD, y sistemas MS. Estos equipos de MS, MS/MS, o HRMS utilizan diversas tecnologías para abordar la identificación de cada tipo de compuesto (Davis et al., 1995).

Un MS separa iones en base a las relaciones masa-carga en fase gaseosa en distintos canales, generando un espectro donde se representan las abundancias relativas de cada ión. La separación se da en vacío mediante la aplicación de campos electromagnéticos (Davis et al., 1995).

Los espectrómetros de masas más comunes son los cuadrupolos, los de tiempo de vuelo, y las trampas de iones; los equipos de masa tándem tendrán combinaciones de los anteriores, por ejemplo, triple cuadrupolo, o cuadrupolo y tiempo de vuelo. Por último, los HRMS utilizan tecnologías como TOF u Orbitrap (Nollet & Winkler, 2022).

Para la realización del presente trabajo se utilizaron GC-MS (Q) y GC-MS/MS (QqQ). El GC-MS (Q) utilizado fue operado con la fuente de impacto electrónico operada a 70 eV, de tal forma que, al salir los analitos de la columna, éstos ingresan en la fuente de ionización, son impactados por electrones a alta velocidad, que ionizan y fragmentan. Luego estos iones formados pasan por el campo electromagnético generado por 4 barras paralelas con un canal en el medio, por el que pasa solo cierta m/z seleccionada y alcanza el detector (Davis et al., 1995).

Por otro lado, en GC-MS/MS (QqQ) con posterioridad a la ionización se emplea un arreglo de analizadores que permite aislar y volver a fragmentar los iones. En estos instrumentos donde el primer cuadrupolo funciona de filtro de masas, el segundo como celda de colisión, donde se genera una fragmentación de los iones precursores elegidos, los cuales son separados nuevamente en el tercer cuadrupolo (Silverstein & Webster, 1998).

Para este trabajo fueron adquiridas en AccuStandard las mezclas de analitos: ASM-093(18 OCs), Lote 216111212-01; BDE-CSM (8 PBDEs) Lote 216081212; AE-00059-R1 (7 PCBs), Lote 217121383; y H-QME-01 (24 PAHs, Lote 218051109. En la Tabla 4 se pueden observar los distintos analitos presentes en cada mezcla adquirida. Asimismo, en Anexo, Tablas TA1 a TA4 pueden encontrar las propiedades fisicoquímicas principales de los distintos analitos.

Tabla 4 – Analitos en cada mezcla de estándares.

ASM-093	BDE-CSM	AE-00059-R1	H-QME-01
Aldrin	2,4,4'-tribromodifenileter (PBDE 28)	2,4,4'-triclorobifenilo (PCB 28)	Acenafteno
a-BHC	2,2',4,4'-tetrabromodifenileter (PBDE 47)	2,2',5,5'-tetraclorobifenilo (PCB 52)	Acenaftileno
b-BHC	2,2',4,4',5-pentabromodifenileter (PBDE 99)	2,2',4,5,5'-pentaclorobifenilo (PCB 101)	Antraceno
g-BHC	2,2',4,4',6-pentabromodifenileter (PBDE 100)	2,3',4,4',5-pentaclorobifenilo (PCB 118)	Benzo(a)antraceno
d-BHC	2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenileter (PBDE 153)	2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenilo (PCB 138)	Benzo(b)fluoranteno
p,p'-DDD	2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenileter (PBDE 154)	2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo (PCB 153)	Benzo(j)fluoranteno
p,p'-DDE	2,2',3,4,4',5,6'-heptabromodifenileter (PBDE 183)	2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenilo (PCB 180)	Benzo(k)fluoranteno
p,p'-DDT	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decabromodifenileter (PBDE 209)		Benzo(g,h,i)perileno
Dieldrin			Benzo(c)fenantreno
Endosulfan I			Benzo[a]pireno
Endosulfan II			Benzo[e]pireno
Endosulfan sulfato			Criseno
Endrin			Dibenzo(a,h)antraceno
Endrin aldehído			Dibenzo[a,h]pireno
Endrin cetona			Dibenzo[a,i]pireno
Heptaclor			Dibenzo[a,l]pireno
Heptaclor epoxido (isómero B)			7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno
Metoxiclor			Fluoranteno
			Fluoreno
			Indeno(1,2,3-cd)pireno
			3-Metilcolantreno
			Naftaleno
			Fenantreno
			Pireno

Para la determinación de PAHs las muestras se analizaron en un GC Agilent Technologies 7890B acoplado a un MS Agilent Technologies 5977B, utilizando una columna capilar Thermo Scientific GC TraceGOLD TG-5MS (30 m × 0,25 mm y 0,25 µm). Se inyectaron 2 µL en modo Splitless a 250 °C. Helio fue utilizado como gas portador a un flujo de 1 mL min⁻¹. El programa de temperatura se resume en la Tabla 5, con un tiempo total de ejecución de 89 minutos. El detector de masas operó en modo de ionización de impacto electrónico con una energía de ionización de 70 eV. El GC-MS se utilizó inicialmente en modo fullscan para

la determinación de los tiempos de retención y los iones a ser utilizados posteriormente para la utilización en modo de monitoreo de ion selectivo para la cuantificación. Para todos los análisis, se emplearon una temperatura de fuente de 230 °C y una temperatura de cuadrupolo de 150 °C. En Anexo, Tabla TA6, pueden observarse los tiempos de retención, ventanas, e iones para la determinación de PAHs por GC-MS en modo SIM.

Tabla 5 – Programa de temperatura de GC para análisis de PAHs

Rampa calentamiento (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Mantenimiento (min)
	80	10
10	180	5
10	220	31
10	250	5
10	280	5
10	310	10

Se cotejaron las concentraciones de PAHs en los sedimentos con los valores de referencia para el National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (Buchman, 2008) y el Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999).

Para la determinación de COPs, los límites de cuantificación alcanzados mediante GC-MS eran muy altos para la determinación de concentraciones ambientales, por lo que se optó por la utilización de GC-MS/MS. Las muestras se analizaron entonces en un GC-MS/MS Shimadzu TQ8040. Para ello, se utilizó una columna capilar Restek RXI-5MS (30 m × 0,25 mm y 0,25 µm). Se inyectó 1 µL en modo Splitless a 250 °C. Helio fue utilizado como gas portador a un flujo de 1 mL min⁻¹. El GC-MS/MS se utilizó en modo MRM para la cuantificación. Para todos los análisis, se emplearon una temperatura de fuente de 230 °C y una temperatura de cuadrupolos de 150 °C.

Para el análisis de PCBs, el programa de temperatura se resume en la Tabla 6, con un tiempo total de ejecución de 34 minutos. En Anexo, Tabla TA7, pueden observarse los tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de PCBs por GC-MS/MS en modo MRM.

Tabla 6 - Programa de temperatura de GC para análisis de PCBs

Rampa calentamiento (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Mantenimiento (min)
	80	2
20	180	0
5	300	3

Se cotejaron las concentraciones de PCBs en los sedimentos con los valores de referencia para el National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (Buchman, 2008).

Para el análisis de PBDEs, el programa de temperatura se resume en la Tabla 7, con un tiempo total de ejecución de 45 minutos. En Anexo, Tabla TA8, pueden observarse los tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de PBDEs por GC-MS/MS en modo MRM.

Tabla 7 - Programa de temperatura de GC para análisis de PBDEs

Rampa calentamiento (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Mantenimiento (min)
	80	2
20	180	0
5	300	14

Para el caso de OCs, si bien el método cromatográfico es análogo al de PCBs, las distintas mezclas de analitos adquiridas a AccuStandard presentaban degradación considerable una vez abiertas, en cuestión de días/meses, por lo que los datos de cuantificación obtenidos no fueron fiables y no serán presentados. En Anexo, Tabla TA9, pueden observarse los tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de OCs por GC-MS/MS en modo MRM. Se presenta en Anexo, Figura FA26, una imagen del cromatograma obtenido para uno de estos estándares en febrero y octubre de 2022, notándose claramente el problema anteriormente mencionado. Se presenta asimismo en el Anexo, Figura FA22, el gráfico de la performance del equipo respecto al estándar subrogado para todo el set de muestras, lo que asegura un correcto funcionamiento del equipamiento. Cabe destacar que el mismo comportamiento ocurrió con más de una ampolla de estándar ASM-093 del proveedor.

Para todas las determinaciones de contaminantes orgánicos, se utilizaron los criterios de la Guía SANTE, tanto para la determinación (3 iones para GC-MS y 2 transiciones para GC-MS/MS, $\pm 0,2$ min para el tiempo de retención), como para las recuperaciones (entre 70 y 120% de recuperación, y una %RSD menor o igual a 20%) (European Commission, 2021). La cuantificación se realizó mediante una curva de calibración externa, a 5 niveles, utilizando el criterio de linealidad establecido en la Guía SANTE, donde los residuales son menores a $\pm 20\%$. El límite de cuantificación de los métodos se determinó como el nivel de recuperación más bajo que cumpla los criterios de recuperación especificados en dicha guía. El efecto matriz se evaluó como (Cerqueira et al., 2014):

$$\%ME = 100 \times \frac{Pend_M - Pend_S}{Pend_S}$$

Pend_M: Pendiente de la curva en matriz

Pend_S: Pendiente de la curva en solvente

Dicho efecto matriz se evaluó como suave ($IEMI < 25$), moderado ($25 \leq IEMI \leq 50$), o fuerte ($50 < IEMI$).

Para fines de QA/QC, para todos los análisis se utilizó TPP como estándar subrogado. Asimismo, las secuencias de inyección de las muestras se

realizaron con una curva de calibración en matriz al inicio y al finalizar cada corrida, de modo de evaluar cualquier cambio en la sensibilidad del método. Adicionalmente, cada 10 muestras se inyectó un punto de curva para monitorear cualquier cambio de sensibilidad. Finalmente, se incorporaron inyecciones de solvente luego de cada curva, y luego de cada punto de curva intercalado, de forma de evitar posibles problemas por efecto de arrastre.

7.2. Resultados y discusión

Para el análisis de PAHs, los LOQs fueron de 50 µg kg⁻¹ para naftaleno y acenafteno, y 10 µg kg⁻¹ para todos los demás compuestos. Los picos de 7,12-dimetilbenz(a)antraceno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno y benzo(b)fluoranteno no pudieron separarse entre sí, por lo que se determinaron como un pico de suma, con un LOQ de 10 µg kg⁻¹. Como se puede ver en la Tabla 8, las recuperaciones fueron aceptables en todos los niveles por encima del LOQ determinado. Si bien se utilizó el criterio de nivel de recuperación más bajo para la determinación de los LOQs por ser el más conservador, de haberse utilizado el criterio de (MacDougall et al., 1980):

$$LOQ = 10\sigma_B$$

σ_B : desviación estándar del blanco

los LOQs para benzo(c)fenantreno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno y pireno hubiesen sido de 1 µg kg⁻¹. Por ello, los resultados entre 1 y 10 µg kg⁻¹ para estos compuestos se presentan como semicuantitativos.

Tabla 8 - Recuperaciones de PAHs y su desviación estándar relativa

Analito	10 µg kg ⁻¹		50 µg kg ⁻¹		200 µg kg ⁻¹	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Acenafteno	-	-	95%	7%	106%	9%
Acenaftileno	84%	14%	108%	7%	114%	8%
Antraceno	106%	16%	107%	7%	107%	6%
Benzo(a)antraceno	103%	5%	114%	4%	111%	6%
Benzo(j)fluoranteno	97%	4%	107%	2%	105%	4%
Benzo(k)fluoranteno	104%	10%	120%	3%	118%	5%
Benzo(g,h,i)perileno	85%	6%	94%	3%	96%	4%
Benzo(c)fenantreno	101%	2%	104%	3%	100%	5%
Criseno	110%	5%	117%	5%	119%	7%

Dibenzo(a,h)antraceno	96%	9%	105%	3%	107%	6%
Dibenzo[a,h]pireno	73%	12%	115%	5%	118%	7%
Dibenzo[a,i]pireno	74%	11%	85%	5%	91%	5%
Dibenzo[a,l]pireno	103%	8%	112%	2%	110%	4%
Fluoranteno	96%	3%	108%	2%	104%	5%
Fluoreno	107%	12%	109%	7%	107%	7%
Indeno(1,2,3-cd)pireno	97%	16%	115%	3%	103%	4%
3-Metilcolantreno	110%	9%	118%	1%	117%	4%
Naftaleno	-	-	113%	8%	113%	8%
Fenantreno	104%	14%	116%	6%	114%	6%
Pireno	93%	6%	102%	2%	99%	4%
Pico suma	108%	6%	117%	3%	114%	5%

El estándar subrogado utilizado para QA/QC obtuvo recuperaciones entre 85 y 112% a lo largo del set de muestras. En Anexo, Figura FA19, puede observarse el gráfico de la performance del equipo respecto al estándar subrogado para todo el set de muestras. El efecto matriz evaluado fue suave para dibenzo(a,h)pireno, pireno, fluoranteno, antraceno, fluoreno, acenafteno, y acenaftileno, mientras que fue moderado para benzo(c)fenantreno y fenantreno, y fuerte para el resto de los analitos.

En la Tabla 9 se pueden ver las concentraciones de PAHs halladas a lo largo del testigo de sedimento. Fueron hallados 9 de los 24 compuestos analizados, de los cuales solamente 6 presentan concentraciones por encima del LOQ. Las celdas en amarillo representan los resultados semicuantitativos según lo discutido anteriormente, las celdas rojas representan los resultados cuantitativos hallados. En el Anexo, Figura FA23, se presenta un cromatograma del análisis de PAHs mediante GC-MS, a modo de ejemplo.

Tabla 9 – Distribución de PAHs hallados en el perfil de profundidad de NUT 1 en $\mu\text{g kg}^{-1}$. En amarillo se muestran los resultados semicuantitativos (entre LOD y LOQ), en rojo los resultados cuantitativos (> LOQ)

Profundidad (cm)	Benzo(c)fenantreno	Dibenzo(a,h)antraceno	Dibenzo(a,l)pireno	Fluoranteno	Fluoreno	Indeno(1,2,3-cd)pireno	Naftaleno	Fenantreno	Pireno
0-1	2,7	<LOQ	<LOQ	2,7	15,3	<LOQ	128,9	33,4	2,7
1-2	2,3	<LOQ	<LOQ	2,1	4,2	<LOQ	<LOQ	7,6	2,4
2-3	2,1	<LOQ	<LOQ	1,7	2,3	<LOQ	<LOQ	2,9	1,1

3-4	2,1	<LOQ	<LOQ	1,9	3,2	<LOQ	<LOQ	4,2	1,0
4-5	1,9	<LOQ	<LOQ	1,7	3,9	<LOQ	<LOQ	6,4	1,2
5-6	2,2	<LOQ	<LOQ	1,3	2,9	<LOQ	<LOQ	5,3	1,3
6-7	2,6	<LOQ	<LOQ	2,7	5,8	<LOQ	<LOQ	10,0	1,7
7-8	2,0	<LOQ	<LOQ	2,1	3,4	<LOQ	<LOQ	5,6	1,5
8-9	1,8	<LOQ	<LOQ	1,4	3,9	<LOQ	<LOQ	5,6	1,1
9-10	1,7	<LOQ	<LOQ	1,8	4,7	<LOQ	<LOQ	6,0	1,3
10-11	2,1	<LOQ	<LOQ	2,1	3,0	<LOQ	<LOQ	5,5	1,4
11-12	1,7	<LOQ	<LOQ	1,6	3,8	<LOQ	<LOQ	5,9	1,5
12-13	2,2	<LOQ	<LOQ	4,1	5,4	<LOQ	<LOQ	9,2	2,6
13-14	2,4	<LOQ	<LOQ	2,8	3,7	<LOQ	<LOQ	6,3	1,7
14-15	2,1	<LOQ	<LOQ	2,0	2,1	<LOQ	<LOQ	4,7	1,5
15-16	2,1	<LOQ	<LOQ	1,6	2,8	<LOQ	<LOQ	5,2	1,0
16-17	2,2	<LOQ	<LOQ	2,0	3,4	<LOQ	<LOQ	4,3	1,2
17-18	2,4	<LOQ	<LOQ	2,4	3,7	<LOQ	<LOQ	5,3	1,6
18-19	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	2,5	<LOQ	<LOQ	5,4	1,5
19-20	2,1	<LOQ	<LOQ	2,1	5,8	<LOQ	<LOQ	6,7	1,3
20-21	2,2	<LOQ	<LOQ	2,1	2,0	<LOQ	<LOQ	3,5	1,6
21-22	2,3	<LOQ	<LOQ	1,5	2,8	<LOQ	<LOQ	4,4	1,1
22-23	2,4	<LOQ	<LOQ	3,0	3,6	<LOQ	<LOQ	6,4	1,8
23-24	2,1	<LOQ	<LOQ	1,9	2,4	<LOQ	<LOQ	4,6	1,6
24-25	2,3	<LOQ	<LOQ	1,9	2,9	<LOQ	<LOQ	5,7	1,7
25-26	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	3,1	<LOQ	<LOQ	5,6	1,7
26-27	2,4	<LOQ	<LOQ	2,7	3,9	<LOQ	<LOQ	6,1	1,8
27-28	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	2,9	<LOQ	<LOQ	5,8	1,6
28-29	2,4	<LOQ	<LOQ	3,2	6,6	<LOQ	<LOQ	10,4	3,6
29-30	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	5,2	<LOQ	<LOQ	8,6	2,1
30-32	2,4	<LOQ	<LOQ	2,6	5,6	<LOQ	<LOQ	9,3	2,0
32-34	2,2	<LOQ	<LOQ	3,3	5,9	<LOQ	<LOQ	10,2	2,6
34-36	2,4	<LOQ	<LOQ	2,2	4,9	<LOQ	<LOQ	7,7	1,6
36-38	2,2	<LOQ	<LOQ	2,1	5,4	<LOQ	<LOQ	7,3	1,4
38-40	2,1	<LOQ	<LOQ	1,9	4,9	<LOQ	<LOQ	7,9	1,5
40-42	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	5,3	<LOQ	<LOQ	8,6	1,7
42-44	2,4	<LOQ	<LOQ	2,0	5,9	<LOQ	<LOQ	8,4	1,5
44-46	2,4	<LOQ	<LOQ	2,3	6,2	<LOQ	<LOQ	9,2	2,1
46-48	2,3	<LOQ	<LOQ	3,1	8,1	<LOQ	<LOQ	12,5	1,8
48-50	2,2	<LOQ	<LOQ	3,0	6,6	<LOQ	<LOQ	10,8	1,6
50-52	2,5	<LOQ	<LOQ	2,8	9,4	<LOQ	<LOQ	10,5	1,9
52-54	2,3	<LOQ	<LOQ	3,2	8,0	<LOQ	<LOQ	10,3	1,7
54-56	2,4	<LOQ	<LOQ	3,4	8,6	<LOQ	<LOQ	10,0	1,7
56-58	2,6	<LOQ	<LOQ	2,2	4,6	<LOQ	<LOQ	8,0	1,3
58-60	2,5	<LOQ	<LOQ	3,5	8,1	<LOQ	<LOQ	11,1	2,2
60-62	2,5	26,2	11,4	3,8	8,0	22,3	<LOQ	13,1	2,1
62-65	2,8	633,3	<LOQ	4,2	9,5	569,8	<LOQ	12,7	2,3

La identificación de fluoreno, fenantreno, pireno, fluoranteno y benzo(c)fenantreno a lo largo de todo el testigo se explica principalmente por su

bajo peso molecular, alta volatilidad y movilidad, lo que los hace ubicuos en el ambiente. Se esperaba que el acenafteno y el naftaleno mostraran un comportamiento similar; sin embargo, debido a sus altos LODs y LOQs, no pudieron ser detectados.

El comportamiento superficial de fluoreno, naftaleno y fenantreno, observado entre 2014±1 y 2018, refleja probablemente el impacto de las actividades de construcción del puente sobre la Laguna Garzón, a unos 30 kilómetros de distancia, junto con los trabajos viales asociados (Bremermann, 2018). La detección de estas sustancias subraya la sensibilidad de los métodos analíticos utilizados, así como su relevancia para la contaminación atmosférica.

Asimismo, el fenantreno mostró valores > LOQ en otros niveles de la muestra de control, pero comparables con los semicuantitativos de sus alrededores, con una concentración más alta en la base. Es particularmente notable la presencia de dibenzo(a,l)pireno ($11,4 \mu\text{g kg}^{-1}$) en la base del testigo, junto con altas concentraciones de dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno ($633,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ y $569,8 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente). Estos tres contaminantes, especialmente dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno, tienen masas moleculares más altas y, por lo tanto, una menor volatilidad, y están típicamente asociados con humos. Esto refuerza la teoría de un período seco asociado con el último pulso de la Pequeña Edad de Hielo. Las altas condiciones de sequía pueden haber llevado a incendios locales, generando los contaminantes mencionados a través de la combustión incompleta. Aunque no se han encontrado registros históricos de estos incendios, es importante señalar que la cobertura de prensa y los registros en la región eran prácticamente inexistentes.

La relación de $\frac{\text{Fluoranteno}}{\text{Fluoranteno}+\text{Pireno}}$ fue evaluada como proxy de combustión de biomasa (>0,5), combustión de petróleo (entre 0,4 y 0,5), o vertido de petróleo (<0,4) (Yunker et al., 2002). En la Figura 16 puede apreciarse que el proxy en cuestión indica principalmente una incidencia mayoritaria de combustión de biomasa, encontrándose para 1958±4 y para las fechas más recientes indicios de combustión de petróleo. Esto se corresponde a una mayor incidencia antrópica una vez comenzado el Antropoceno, con un crecimiento en la incidencia de la combustión de petróleo con el tiempo. Cabe destacar que la ausencia en todo el testigo de valores del proxy menores a 0,4, lo cual indicaría residuos de petróleo, es coherente con la historia del sitio de estudio.

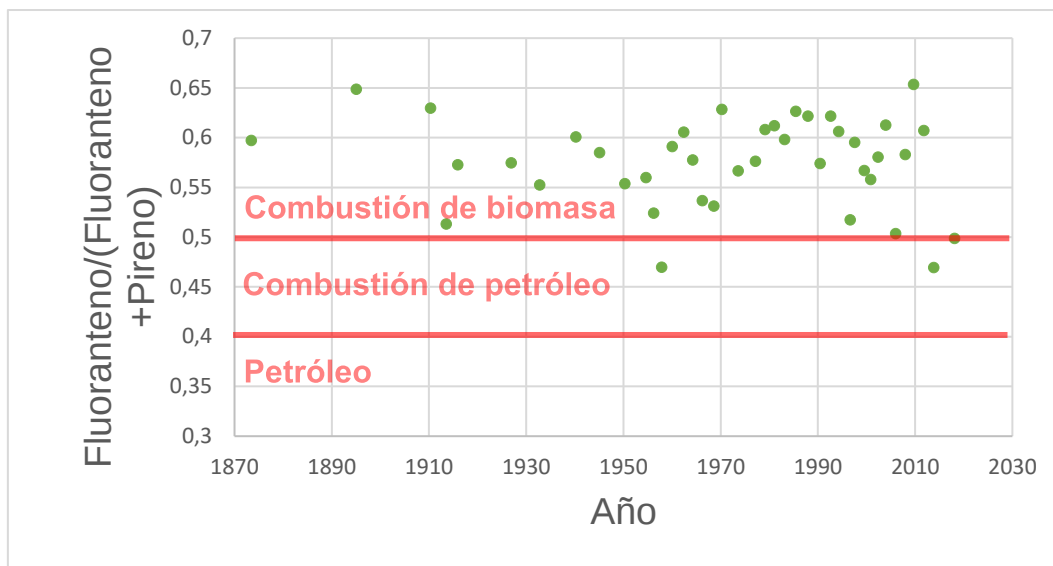


Figura 16 – Evaluación del indicador Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) en el perfil de sedimento

Al comparar los niveles de PAHs con la normativa de la National Oceanic and Atmospheric Administration, se observa que en ninguna sección del testigo la concentración de PAHs totales supera la Concentración de Efecto Umbral (TEC = $1610 \mu\text{g kg}^{-1}$). Sin embargo, en la muestra correspondiente a la base del testigo (sección 62-65 cm), la concentración de Indeno(1,2,3-cd)pireno excede el Nivel de Efecto Más Bajo (LEL = $200 \mu\text{g kg}^{-1}$), lo que sugiere un posible impacto negativo en los organismos acuáticos, aunque aún dentro de un margen de riesgo bajo (Buchman, 2008). Asimismo, al comparar los niveles de PAHs con la normativa del Canadian Council of Ministers of the Environment, en la misma muestra, la concentración de dibenzo(a,h)antraceno supera el Nivel de Efecto Probable (PEL = $135 \mu\text{g kg}^{-1}$), lo que indica una alta probabilidad de efectos adversos sobre la biota (CCME, 1999). Por otro lado, en la muestra superficial (0-1 cm), la concentración de naftaleno supera el Nivel de Efecto Umbral (TEL = $34,1 \mu\text{g kg}^{-1}$), lo que indica un riesgo potencial de efectos adversos en la biota, dado que este umbral marca el punto a partir del cual se han documentado impactos en algunos organismos (Buchman, 2008).

Para el análisis de PCBs, los LOQs determinados como el nivel más bajo de recuperación efectiva fueron de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ para todos los analitos, a excepción del PCB 153, para el cual fue de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$. Como se puede ver en la Tabla 10, las recuperaciones fueron aceptables en todos los niveles por encima del LOQ determinado.

Tabla 10 – Recuperaciones de PCBs y su desviación estándar relativa

Congénere	1 $\mu\text{g kg}^{-1}$		10 $\mu\text{g kg}^{-1}$		100 $\mu\text{g kg}^{-1}$	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
PCB 28	101%	39%	99%	1%	112%	1%

PCB 52	91%	31%	95%	3%	112%	1%
PCB 101	95%	27%	91%	5%	107%	2%
PCB 118	128%	7%	84%	3%	101%	3%
PCB 138	95%	23%	79%	8%	99%	3%
PCB 153	93%	15%	90%	8%	101%	2%
PCB 180	135%	4%	76%	9%	98%	2%

El estándar subrogado (TPP) utilizado para QA/QC obtuvo recuperaciones aceptables a lo largo de la corrida, a excepción de la muestra 48-50 cm, que donde presentó un valor de 0%, descartándose los datos para dicho punto. En Anexo, Figura FA20, puede observarse el gráfico de la performance del equipo respecto al estándar subrogado para todo el set de muestras.

El efecto matriz para todos los analitos fue positivo, siendo moderado para los PCBs 101 y 138, y fuerte para el resto. De la evaluación del posible cambio de sensibilidad del método en las curvas del inicio y finalización de la corrida se puede concluir que el método se desempeñó correctamente durante todo el análisis, presentando recuperaciones entre 87 y 94% de la curva inicial.

Todos los PCBs analizados estuvieron por debajo del límite de cuantificación para todo el testigo. Los niveles de 2-3, 3-4, 4-5, 6-7, 7-8, 11-12, 25-26, 29-30 y 40-42 cm presentaron concentraciones detectables del congénere PCB 52, pero por debajo del LOQ. En la Tabla 11 se pueden observar la cantidad de valores por encima del LOD de PCB 52 según período de tiempo, considerando para ello las edades calculadas por el método CF, con sus respectivas incertidumbres ampliadas. Los rangos temporales son consistentes con datos históricos, ya que los PCBs, descubiertos en 1865 y sintetizados por primera vez en 1881, comenzaron a ser comercializados como mezclas para aceites dieléctricos (Arochlor) en 1930 (Lammel & Stemmler, 2012; Ruiz-Fernández et al., 2012).

Tabla 11 – Detecciones de PCB 52 en los distintos rangos temporales.

Cantidad de positivos	Rango de años CE	
1	1920	1939
1	1952	1962
1	1960	1970
1	1995	2000
5	2001	2015

Si bien estas determinaciones no se ajustan al criterio SANTE (European Commission, 2021) de un máximo de corrimiento de tiempos de retención de 0.2 min, ya que presentan en promedio un corrimiento de (0,209±0,038 min),

igualmente fueron identificadas como PCB 52. En un principio se supuso que se podía tratar de otro PCB tetraclorado, lo que podría explicar el pequeño corrimiento observado. Sin embargo, al confirmarse la presencia de 3 transiciones del PCB 52, y en base a búsqueda bibliográfica donde se halló que los aceites dieléctricos principalmente utilizados en Uruguay han sido los Arocloros 1242, 1254 y 1260 (Geymonat et al., 2017), para los cuales, el PCB tetraclorado mayoritario es el 52 (Faroon & Olson, 2000), se decidió identificar la señal detectada como PCB 52. En Anexo, Figuras FA24 y FA25 se presentan dos cromatogramas, a modo de ejemplo, donde puede apreciarse el PCB 52 con sus 3 transiciones.

Al comparar los niveles de PCBs con la normativa de la National Oceanic and Atmospheric Administration, se observa que en ninguna sección del testigo la concentración de PCBs totales supera el Nivel de Efecto Umbral (TEL = $34,1 \mu\text{g kg}^{-1}$), (Buchman, 2008). Esto sugiere que, según este criterio, la presencia de PCBs en las muestras analizadas no alcanzaría concentraciones asociadas con efectos adversos en organismos acuáticos.

Para el análisis de PBDEs, los LOQs determinados como el nivel más bajo de recuperación efectiva fue de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para todos los analitos, a excepción del PBDE 183, para el cual fue de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. Como se puede ver en la Tabla 12, las recuperaciones fueron aceptables en todos los niveles por encima del LOQ determinado. El PBDE 209 no pudo ser determinado por no lograr observar sus transiciones a ningún nivel.

Tabla 12 - Recuperaciones de PBDEs y su desviación estándar relativa

	$1 \mu\text{g kg}^{-1}$		$10 \mu\text{g kg}^{-1}$		$100 \mu\text{g kg}^{-1}$	
	%Rec	%RSD Rec	%Rec	%RSD Rec	%Rec	%RSD Rec
PBDE 28	120%	2%	92%	0%	102%	3%
PBDE 47	118%	4%	77%	5%	98%	3%
PBDE 99	119%	5%	72%	5%	94%	4%
PBDE 100	114%	12%	74%	3%	100%	2%
PBDE 153	118%	10%	79%	8%	93%	2%
PBDE 154	80%	12%	71%	5%	89%	7%
PBDE 183	40%	138%	70%	5%	102%	5%

El estándar subrogado (TPP) utilizado para QA/QC obtuvo recuperaciones aceptables a lo largo de todo el testigo. En Anexo, Figura FA21, puede observarse el gráfico de la performance del equipo respecto al estándar subrogado para todo el set de muestras.

El efecto matriz para todos los analitos fue positivo, siendo débil para el PBDE 154, y moderado para el resto. De la evaluación del posible cambio de

sensibilidad del método en las curvas del inicio y finalización de la corrida se puede concluir que el método se desempeñó correctamente durante todo el análisis, presentando recuperaciones entre 84 y 100% de la curva inicial.

Ninguno de los PBDEs evaluados en el presente trabajo presentó concentraciones detectables a lo largo del testigo de sedimento.

8. MERCURIO

8.1. Materiales y métodos

8.1.1. Tratamiento de muestras

Las técnicas tradicionales de determinación de Hg, como el plasma acoplado inductivamente, o la absorción atómica en fase gaseosa a temperatura ambiente (vapor frío), se basan en analitos en solución, lo que implica que, si la muestra no es líquida, debe ser digerida para poder ser analizada. Debido a la volatilidad que presenta el mercurio, esto puede implicar la pérdida del analito, con la subsiguiente disminución de la recuperación. Asimismo, el mercurio puede adherirse a los contenedores y a los sistemas de introducción de muestra de equipos como los ICP, lo que lleva a altos tiempos de lavado para evitar efecto de arrastre (Thomas, 2019).

El análisis directo de mercurio emerge como una forma de superar las limitaciones mencionadas anteriormente. Para el análisis directo, también llamado descomposición térmica directa acoplada a espectrometría de absorción atómica, primero se secan las muestras y luego se descomponen térmicamente en un horno enriquecido con oxígeno. El mercurio y otros productos de combustión se liberan y pasan a través de un catalizador, que elimina los óxidos de nitrógeno, azufre, halógenos y otros compuestos interferentes. El mercurio es atrapado en una amalgama de oro en un horno separado, mientras los demás subproductos son eliminados. El horno de la amalgama se calienta y el mercurio se libera transportándolo por un gas portador a un detector de absorción atómica. Esta técnica permite determinar mercurio total directamente en muestras sólidas, líquidas y gaseosas (Thomas, 2019). Esta técnica es ampliamente utilizada para el análisis de mercurio en sedimento, tanto en muestras discretas, como en testigos de reconstrucciones paleoambientales (Bolaños-Alvarez et al., 2024; Liu et al., 2019a; Ubonyaem et al., 2023).

Para el presente trabajo, las submuestras fueron secadas a 60 °C, y luego molidas en mortero de cerámica, siendo almacenadas en tubos de centrifuga hasta su análisis (Bolaños-Alvarez et al., 2024).

8.1.2. Análisis y procesamiento de datos

Varias son las metodologías analíticas disponibles para la determinación de mercurio total en muestras ambientales. Las técnicas tradicionales están basadas en absorción atómica en fase gaseosa a temperatura ambiente, o también denominada vapor frío, aunque también se utiliza el ICP, tanto con detectores ópticos como acoplados a MS (Bank, 2012). El método específico más apropiado es aquel determinado por el tamaño de la muestra, su matriz, la forma química en la que puede encontrarse el mercurio en la muestra, y los límites de detección y cuantificación requeridos.

El análisis directo de mercurio permite determinar mercurio total directamente en diferentes matrices mediante descomposición térmica, amalgamación y absorción atómica, eliminando la necesidad de pasos prolongados de

pretratamiento de muestras (Thomas, 2019). Se trata de una técnica analítica aprobada por organizaciones como la EPA (U.S. EPA, 1998) y ASTM (ASTM, 2020).

En el presente trabajo, las concentraciones totales de Hg se determinaron mediante un analizador directo de mercurio DMA-80T.M Milestone™ en el Radioecology Laboratory, IAEA Environment Laboratories, Department of Nuclear Sciences and Applications, International Atomic Energy Agency. Las concentraciones de aluminio (Al), para el cálculo del factor de enriquecimiento, se determinaron mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en el Laboratório de Radioecologia e Alterações Ambientais, Instituto de física, Universidade Federal Fluminense.

Se cotejaron las concentraciones de mercurio en los sedimentos con los valores de referencia del Nivel de Efecto Probable ($700 \mu\text{g kg}^{-1}$) y Nivel de Efecto Umbral ($130 \mu\text{g kg}^{-1}$) (Buchman, 2008; Long & MacDonald, 1998) con el fin de categorizar los sedimentos como raramente (<TEL), ocasionalmente (>TEL<PEL) o frecuentemente (>PEL) asociados a efectos adversos en la biota bentónica (G. F. Birch, 2011).

Los niveles pre-antropogénicos de mercurio (valor de referencia) en cada núcleo se determinaron a partir del promedio de la concentración de Hg en sedimentos con más de 100 años. Se evaluó el grado de contaminación por Hg utilizando el factor de enriquecimiento (Buat-Menard & Chesselet, 1979).

$$FE = (\text{Hg} / \text{Al})_{\text{sección}} \div (\text{Hg} / \text{Al})_{\text{referencia}}$$

(Hg/Al)_sección: proporción de la concentración de Hg respecto a la de Al en cada sección

(Hg/Al)_referencia: proporción de la concentración de Hg de referencia respecto a la de Al de referencia.

El grado de enriquecimiento se clasificó como (G. Birch, 2003):

- Nulo - $FE \leq 2$
- Menor - $2 < FE \leq 3$
- Moderado - $3 < FE \leq 5$
- Moderadamente severo - $5 < FE \leq 10$
- Severo - $10 < FE \leq 25$
- Muy severo - $25 < FE \leq 50$
- Extremadamente severo si $FE > 50$

Para el control de calidad de las medidas de Hg se procedió a medir el estándar IAEA-456 de sedimento marino por septuplicado. Las medidas presentaron una recuperación de 103%, con una desviación estándar relativa de 1,84%.

8.2. Resultados y discusión

El testigo presentó valores de concentración de Hg entre 56 ± 6 y $85 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$, con una media de $75 \mu\text{g kg}^{-1}$ y una desviación estándar de $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Figura 17). El valor de referencia de concentración de mercurio fue de $64 \pm 6 \mu\text{g kg}^{-1}$. Los valores a lo largo de todo el testigo son comparables a los del valor de referencia, aunque éstos aumentan hasta un valor casi constante de $78 \pm 7 \mu\text{g kg}^{-1}$ por encima de los 36cm (año 1940 ± 3 CE).

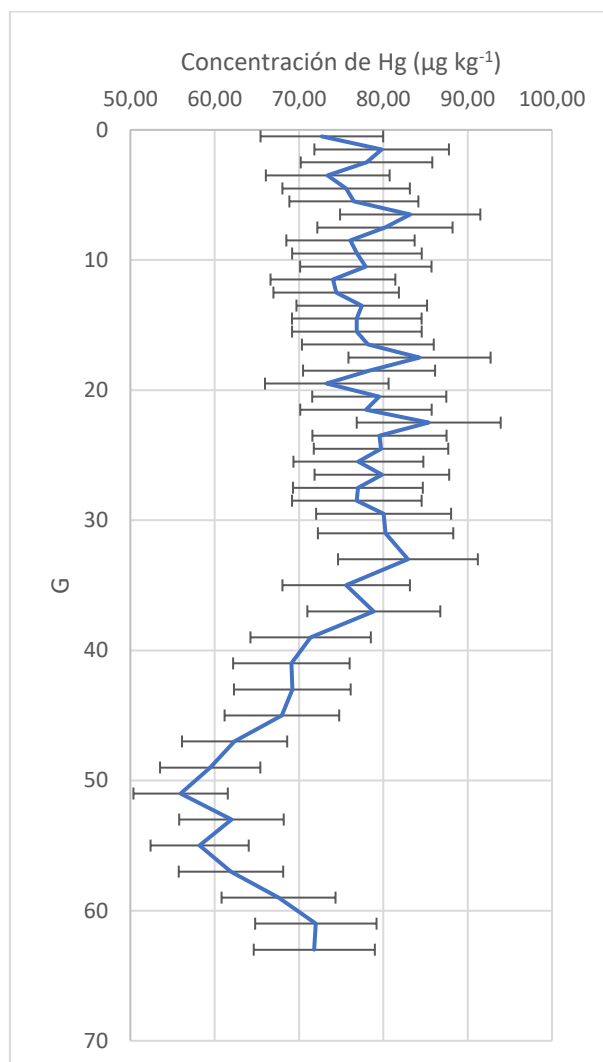


Figura 17 – Distribución de concentración de Hg respecto a profundidad de NUT 1

Las concentraciones de Hg para todo el testigo estuvieron por debajo del valor TEL, lo que implica que estarían raramente asociados a efectos adversos en la biota bentónica. Dichas concentraciones fueron similares a las encontradas en áreas marinas y costeras con baja influencia antropogénica (Liu et al., 2019b; Sanders et al., 2006; Stupar et al., 2014).

En la Figura 18 se puede ver el factor de enriquecimiento para cada sección del testigo. Se representan en dicha figura las secciones hasta los 42 cm, ya que por debajo se superan los 100 años de antigüedad, y dichos valores son tomados

para promediar el valor de referencia. El núcleo sedimentario en su totalidad presentó un $FE \leq 2$, por lo cual se considera que el grado de enriquecimiento de mercurio es nulo (G. Birch, 2003). Esto es indicativo de un suministro limitado a nulo de fuentes no naturales. Además, el aumento en el promedio de concentración de mercurio a partir de 1940, como se mencionó previamente, podría sugerir un incremento en la deposición atmosférica de mercurio debido al inicio del Antropoceno y una mayor actividad humana, aunque esto podría estar compensado por una baja densidad de población y una distancia considerable al centro urbano más cercano.

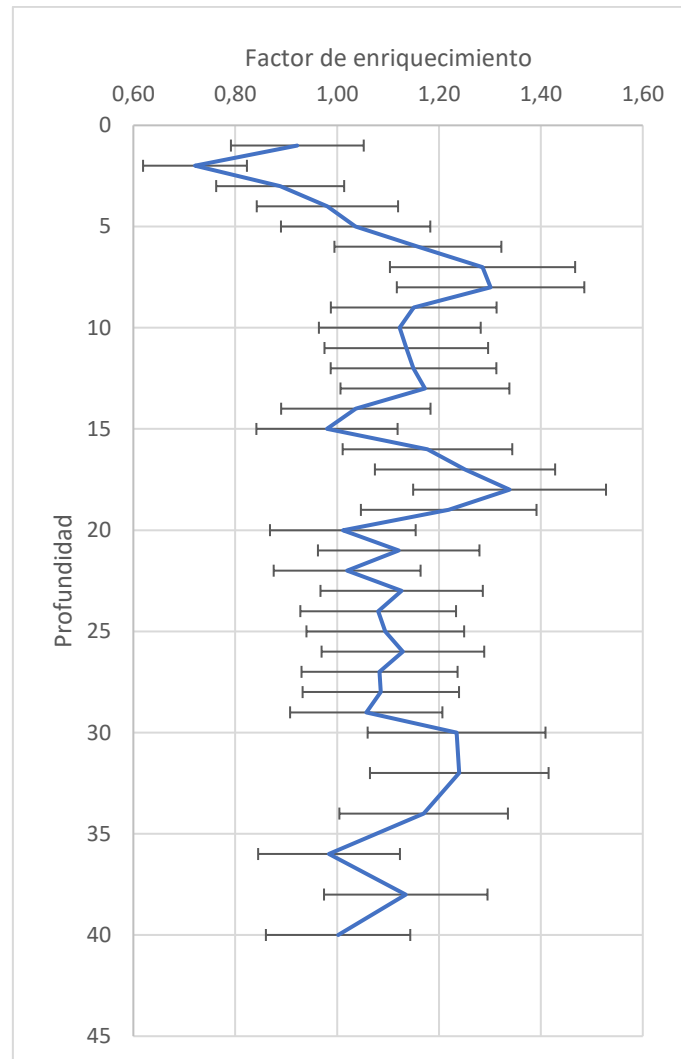


Figura 18 - Distribución vertical del FE de Hg en el testigo NUT 1

9. CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió evaluar la Laguna de las Nutrias, un sistema de bajo impacto antrópico, situado en un área de particular importancia a nivel nacional e internacional. Este estudio se constituye como una línea de base, por presentar solamente indicios de presiones antrópicas difusas, de transporte ambiental. Asimismo, la presencia de un inventario completo, alcanzando edades mayores a 100 años, permite la reconstrucción de cómo era el ambiente antes del impacto antrópico, lo que le da aún mayor valía a su utilización como línea de base. La sensibilidad de los métodos utilizados permitió detectar niveles muy bajos de contaminación, estableciendo una línea de base precisa incluso en una laguna con mínimo impacto antrópico.

Se estudió el inventario de ^{210}Pb y su flujo anual, el que se presentó coincidente con lo reportado para la franja latitudinal de estudio. Asimismo, se realizó la geocronología mediante $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ utilizando modelos matemáticos de resolución directa, y estadísticos Bayesianos por iteración. Ambos modelos fueron concordantes, dando mayor robustez a los análisis realizados. Además, los modelos fueron verificados mediante un marcador antrópico, el ^{137}Cs , lo que confirma su validez.

Mediante la utilización de diversos proxies se reconstruyó la historia reciente del cuerpo de agua, el cual presentó sobre la base del testigo, con más de 100 años de antigüedad, registros de una época de sequía, consecuente con el último pulso frío y seco de la Pequeña Edad del Hielo. Asimismo, al finalizar dicho período, se puede ver el aumento de escorrentía por lluvias, estabilizándose el cuerpo de agua luego de un tiempo. De acuerdo a las estimaciones, en 1986 se ve un incremento del influjo de sedimento al cuerpo de agua, lo que puede deberse a un cambio en el uso del suelo a nivel regional, o al aumento en la tasa anual de lluvias que se registró para la zona. Además de lo anterior, se pueden ver con claridad algunos eventos climáticos extremos estimados en 1914 ± 4 , 1956 ± 2 , 1964 ± 2 y 1997 ± 1 , consecuentes con los registros históricos.

Los registros de contaminación, como era de esperar por tratarse de una laguna con bajo impacto antrópico, de pequeña cuenca, y alejada de grandes centros poblados, son bajos a nulos. Sin desmedro de ello, el aumento de PAHs, así como la detección de PCB 52 en los registros sedimentarios recientes denotan un mayor influjo de contaminantes por transporte atmosférico, lo que sugiere relevar de forma frecuente la evolución de dicha contaminación en el cuerpo de agua. El mercurio se encuentra a niveles de baja a nula toxicidad en todo el testigo, teniendo un nulo factor de enriquecimiento, y no representa riesgo para la biota del medio, así como tampoco para el ser humano. Sin embargo, las relaciones entre las partículas biosilíceas en sedimento dan indicios de un aumento en la eutrofización del sistema, por lo que ésta debería monitorearse para asegurar una buena salud del mismo.

Por último, el desarrollo metodológico generado como producto secundario de la presente tesis servirá para abordar a futuro nuevos cuerpos de agua, utilizando además los datos de línea de base generados en Laguna de las Nutrias.

Asimismo, nuevos contaminantes podrán ser evaluados en conjunto con las herramientas ya utilizadas en el presente trabajo, de forma de seguir contribuyendo a una comprensión holística del medio ambiente, sus cambios, y la influencia del hombre en el mismo.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Adams, W. J., Kimerle, R. A., & Barnett, J. W. (1992). Sediment quality and aquatic life assessment. *Environmental Science & Technology*, 26(10), 1864–1875. <https://doi.org/10.1021/es00034a001>
- Adeniji, A. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2019). Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water and Sediment of Buffalo River Estuary, South Africa and Their Health Risk Assessment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(4), 657–669. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00617-w>
- Al-Khazraji, O. S. A., & Boxall, A. B. A. (2017). Determination of pharmaceuticals in freshwater sediments using ultrasonic-assisted extraction with SPE clean-up and HPLC-DAD or LC-ESI-MS/MS detection. *Analytical Methods*, 9(28), 4190–4200. <https://doi.org/10.1039/C7AY00650K>
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Alonso-Hernández, C. M., Tolosa, I., Mesa-Albernas, M., Díaz-Asencio, M., Corcho-Alvarado, J. A., & Sánchez-Cabeza, J. A. (2015). Historical trends of organochlorine pesticides in a sediment core from the Gulf of Batabanó, Cuba. *Chemosphere*, 137, 95–100. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.044>
- Alvareda, E., Alvarez, J., Rocha, S. Da, Piperno, A., Salvo, M., Gamazo, P., Bühl, V., Suarez, B., Navas, R., & Mello, F. T. de. (2023, March). *Preliminary Screening for Heavy Metals in Sediments of Urban Streams from Uruguay*. <https://doi.org/10.11159/iceptp23.186>
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412–431. <https://doi.org/10.2478/s11687-011-0011-9>
- Anastassiades, M., Scherbaum, E., Taşdelen, B., & Štajnbaher, D. (2007). Recent Developments in QuEChERS Methodology for Pesticide Multiresidue Analysis. In *Pesticide Chemistry* (pp. 439–458). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527611249.ch46>
- Anual, Z. F., Maher, W., Krikowa, F., Hakim, L., Ahmad, N. I., & Foster, S. (2018). Mercury and risk assessment from consumption of crustaceans, cephalopods and fish from West Peninsular Malaysia. *Microchemical Journal*, 140, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.024>
- Appleby, P. G. (2001). Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques. In *Chronostratigraphic Techniques in Recent Sediments* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Appleby, P. G., & Oldfield, F. (1978). The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported 210Pb to the sediment.

- CATENA, 5(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(78\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(78)80002-2)
- Aquino-López, M. A., Blaauw, M., Christen, J. A., & Sanderson, N. K. (2018). Bayesian Analysis of 210 Pb Dating. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*, 23(3), 317–333. <https://doi.org/10.1007/s13253-018-0328-7>
- Aquino-López, M. A., Ruiz-Fernández, A. C., Blaauw, M., & Sanchez-Cabeza, J.-A. (2020). Comparing classical and Bayesian 210Pb dating models in human-impacted aquatic environments. *Quaternary Geochronology*, 60(November 2019), 101106. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2020.101106>
- Arocena, R. (Ed.). (2016). *Principios y métodos de limnología : ejemplos de Uruguay* (2nd ed.). DIRAC – Facultad de Ciencias.
- ASTM. (2020). *D6722-19: Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis*. <https://doi.org/10.1520/D6722-19>
- Azcune, G., Capdepon Caffa, I., & García-Rodríguez, F. (2019). Contextos Geocronológicos de Eventos Naturales y Culturales de Uruguay. *Revista De Geologia (UFC)*, 32(1), 126–146. <http://www.periodicos.ufc.br/index.php/geologia>
- Azcune, G., Griffero, L., Pareja, L., Ríos, J. M., Galbán-Malagón, C., & Pérez-Parada, A. (2022). Trends in the monitoring of legacy and emerging organic pollutants in protected areas. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00165>
- Azcune, G., Pérez Parada, A., & Fornaro, L. (2020). Implementación de la datación mediante 210Pb - 137Cs en Uruguay para el reconocimiento de la variabilidad climático-ambiental del Holoceno superior. Caso de estudio: Laguna de las Nutrias - Rocha - Uruguay. *INNOTECH*, 20(20), 89–105. <https://doi.org/10.26461/20.04>
- Baeza, J. (1985). Los fechados radiocarbónicos de Salto Grande. In *Estado actual de las investigaciones arqueológicas en el Uruguay* (Vol. 1). Centro de Estudios Arqueológicos.
- Baeza, J. (2005). El poblamiento aborigen. *Río Negro-Historia General I*, 59–68.
- Baeza, J., Taddei, A., Femenías, J., Rodríguez, O., Melgar, W., Díaz, A., & Fornaro, M. (1977). Investigaciones Arqueológicas en el Área de Salto Grande: Tres Primeros Radiocarbonos. *V Encuentro de Arqueología Del Litoral*, 67–88.
- Balcioğlu, E. B., Aksu, A., Balkis, N., & Öztürk, B. (2020). Origin and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Mediterranean Mussels (*Mytilus Galloprovincialis* , Lamarck, 1819) of the Turkish Straits System. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 40(1), 50–60. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1354035>
- Bank, M. S. (Ed.). (2012). *Mercury in the environment : pattern and process*. University of California Press.
- Barón, E., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2014). Gas chromatography/tandem mass

- spectrometry method for the simultaneous analysis of 19 brominated compounds in environmental and biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(29), 7667–7676. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8196-7>
- Barra, R., Cisternas, M., Urrutia, R., Pozo, K., Pacheco, P., Parra, O., & Focardi, S. (2001). First report on chlorinated pesticide deposition in a sediment core from a small lake in central Chile. *Chemosphere*, 45(6–7), 749–757. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00146-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00146-1)
- Ben Salem, F., Ben Said, O., Duran, R., & Monperrus, M. (2016). Validation of an Adapted QuEChERS Method for the Simultaneous Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediment by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 96(5), 678–684. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1770-2>
- Benner, S., Lax, G., Crutzen, P. J., Pöschl, U., Lelieveld, J., & Brauch, H. G. (Eds.). (2021). *Paul J. Crutzen and the Anthropocene: A New Epoch in Earth's History* (Vol. 1). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-82202-6>
- Birch, G. (2003). A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In 'Coastal GIS. *Proceedings of a Workshop*, 7–8.
- Birch, G. F. (2011). Indicators of Anthropogenic Change and Biological Risk in Coastal Aquatic Environments. In E. Wolanski & D. McLusky (Eds.), *reatise on estuarine and coastal sciencie, Vol 4: Geochemistry of estuaries and coasts* (pp. 235–270). Elsevier Academic Press Inc.
- Blaauw, M., & Christen, J. A. (2011). Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process. *Bayesian Analysis*, 6(3). <https://doi.org/10.1214/11-BA618>
- Blais, J. M., Rosen, M. R., & Smol, J. P. (Eds.). (2015). *Environmental Contaminants* (Vol. 18). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8>
- Bolaños-Alvarez, Y., Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J.-A., Asencio, M. D., Espinosa, L. F., Parra, J. P., Garay, J., Delanoy, R., Solares, N., Montenegro, K., Peña, A., López, F., Castillo-Navarro, A. C., Batista, M. G., Quejido-Cabezas, A., Metian, M., Pérez-Bernal, L. H., & Alonso-Hernández, C. M. (2024). Regional assessment of the historical trends of mercury in sediment cores from Wider Caribbean coastal environments. *Science of The Total Environment*, 920(December 2023), 170609. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170609>
- Boltwood, B. B. (1907). Ultimate disintegration products of the radioactive elements; Part II, Disintegration products of uranium. *American Journal of Science*, s4-23(134), 78–88. <https://doi.org/10.2475/ajs.s4-23.134.78>
- Bonilla, S., Conde, D., Aubriot, L., Rodríguez-Gallego, L., Piccini, C., Meerhoff, E., Rodríguez-Graña, L., Calliari, D., Gómez, P., & Machado, I. (2006). Procesos estructuradores de las comunidades biológicas en lagunas costeras de Uruguay. *Bases Para La Conservación y El Manejo de La*

- Costa Uruguay, 611–630.
- Bracco Boksar, R. (2006). Mounds from the basin of the Merin Lake: Time, space and society | Montículos de la cuenca de la Laguna Merín: Tiempo, espacio y sociedad. *Latin American Antiquity*, 17(4), 511–540.
- Bracco, R. (2006). Society for American Archaeology Montículos de la Cuenca de la Laguna Merín : Tiempo , Espacio y Sociedad Author (s): Roberto Bracco Boksar Published by : Society for American Archaeology Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/25063070> Your use of the. *Latin American Antiquity*, 17(4), 511–540.
- Bracco, R., del Puerto, L., Inda, H., & Garcia-Rodriguez, F. (2008). Un aporte crítico a partir de “Comentarios sobre Montículos de la Cuenca de la Laguna Merín: Tiempo, Espacio y Sociedad.” *Latin American Antiquity*, 19(3), 325–331.
- Bracco, R., & Ures, C. (1999). Ritmos y dinámicas constructivas de las estructuras monticulares. Sector sur de la cuenca de la laguna Merín, Uruguay. In J. M. López Mazz & M. Sans (Eds.), *Arqueología y Bioantropología de las Tierras Bajas* (pp. 13–33). FHCE, Udelar.
- Bremermann, E. (2018). *Cómo cambió la vida alrededor del puente Garzón tras su construcción*. El Observador. <https://www.elobservador.com.uy/nota/como-cambio-la-vida-alrededor-del-puente-garzon-tras-su-construccion-201816500>
- Browne, E., & Tuli, J. K. (2007). Nuclear Data Sheets for A = 137. *Nuclear Data Sheets*, 108(10), 2173–2318. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2007.09.002>
- Brugam, R. B. (1978). Pollen Indicators of Land-Use Change in Southern Connecticut. *Quaternary Research*, 9(3), 349–362. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(78\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0033-5894(78)90038-8)
- Buat-Menard, P., & Chesselet, R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 42(3), 399–411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)
- Buchman, M. F. (2008). *Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs)*. <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327>
- Bueno, C., Alves, F. L., Pinheiro, L. M., Perez, L., Agostini, V. O., Fernandes, E. H. L., Möller, O. O., Weschenfelder, J., Pinho, G. L. L., Wallner-Kersanach, M., Moura, R. R., Durán, J. M., Etchevers, I., Costa, L. D. F., Werlang, C. C., Bortolin, E., Machado, E., Figueira, R. C. L., Ferreira, P. A. L., ... García-Rodríguez, F. (2021). The effect of agricultural intensification and water-locking on the world's largest coastal lagoonal system. *Science of The Total Environment*, 801, 149664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149664>
- Bueno, C., Brugnoli, E., Bergamino, L., Muniz, P., García-Rodríguez, F., & Figueira, R. (2018). Anthropogenic and natural variability in the composition of sedimentary organic matter of the urbanised coastal zone of Montevideo (Río de la Plata). *Marine Pollution Bulletin*, 126, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.009>

- Bueno, C., Brugnoli, E., Figueira, R. C., Muniz, P., Ferreira, P. A., & Garcia Rodriguez, F. (2016). Historical economic and environmental policies influencing trace metal inputs in Montevideo Bay, Rio de la Plata. *Mar Pollut Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.082>
- Burone, L., Mahiques, M. M., Figueira, R. C. L., García-Rodríguez, F., Sprechmann, P., Alvarez, Y., Muniz, P., Brugnoli, E., Venturini, N., Sousa, S. H., & Centurion, V. (2011). Evolución paleoambiental de la Bahía de Montevideo (Uruguay) – bases para el establecimiento de un modelo ambiental. In F. García-Rodríguez (Ed.), *El holoceno en la zona costera de uruguay* (pp. 197–227). Universidad de la República.
- Cai, Y., Wang, X., Wu, Y., Li, Y., & Ya, M. (2016). Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the continental shelf of the East China Sea. *Environmental Pollution.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.053>
- Cambray, R. S., Playford, K., Lewis, G. N. J., & Carpenter, R. C. (1989). Radioactive Fallout in Air and Rain: Results to the End of 1988; AERE-R 13575. *Atomic Energy Authority: London, UK.*
- Campos, M. D. R., Gonçalves, P. B., & Bizon, L. (2022). Mercury variation over the last century in dated sediment cores across Brazil: a systematic review of literature. *Environmental Forensics*, 0(0), 1–11. <https://doi.org/10.1080/15275922.2022.2047837>
- Canham, R., González-Prieto, A. M., & Elliott, J. E. (2021). Mercury Exposure and Toxicological Consequences in Fish and Fish-Eating Wildlife from Anthropogenic Activity in Latin America. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(1), 13–26. <https://doi.org/10.1002/ieam.4313>
- Carmona, E., Andreu, V., & Picó, Y. (2017). Multi-residue determination of 47 organic compounds in water, soil, sediment and fish—Turia River as case study. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 146, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.08.014>
- Carriquiriborde, P. (2019). *Residuos De Contaminantes En Peces Del Río Uruguay Informe Periodo 2017-2018* (pp. 1–50). Comisión Administradora del Río Uruguay (C.A.R.U.).
- Carver, R. E., & Douglas, L. A. (1972). Procedures in Sedimentary Petrology. *Soil Science*, 114(6), 500. <https://doi.org/10.1097/00010694-197212000-00027>
- Castillo, A. (2004). Excavación y Museo: Profundizando en el conocimiento de los grupos ceramistas del litoral (Río Negro-Uruguay). *La Arqueología Uruguaya Ante Los Desafíos Del Nuevo Siglo. CD-ROM, Montevideo.*
- CCME. (1999). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Canadian Council of Ministers of the Environment*, 1–16. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/243>
- Cerqueira, M. B. R., Guilherme, J. R., Caldas, S. S., Martins, M. L., Zanella, R., & Primel, E. G. (2014). Evaluation of the QuEChERS method for the

- extraction of pharmaceuticals and personal care products from drinking-water treatment sludge with determination by UPLC-ESI-MS/MS. *Chemosphere*, 107, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.026>
- Chaboche, P.-A., Pointurier, F., Sabatier, P., Foucher, A., Tiecher, T., Minella, J. P. G., Tassano, M., Hubert, A., Morera, S., Guédron, S., Ardois, C., Boulet, B., Cossonnet, C., Cabral, P., Cabrera, M., Chalar, G., & Evrard, O. (2022). 240Pu/239Pu signatures allow refining the chronology of radionuclide fallout in South America. *Science of The Total Environment*, 843, 156943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156943>
- Chang, J., Zhang, E., Liu, E., Liu, H., & Yang, X. (2018). A 60-year historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in lake sediment from Guangxi Province, Southern China. *Anthropocene*, 24, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2018.11.003>
- Chico-Ortiz, N., Mahu, E., Crane, R., Gordon, C., & Marchant, R. (2020). Microplastics in Ghanaian coastal lagoon sediments: Their occurrence and spatial distribution. *Regional Studies in Marine Science*, 40, 101509. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101509>
- Chu, M. M. L., & Chen, C. W. (1985). Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. In *Pacific Rim Risk Conference* (EPA/600/D-). US Environmental Protection Agency.
- Cohen, A. S. (2003). Paleolimnology: The History and Evolution of Lake Systems. In *Oxford University Press*.
- Cook, D. E., Beach, T. P., Luzzadder-Beach, S., Dunning, N. P., & Turner, S. D. (2022). Environmental legacy of pre-Columbian Maya mercury. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.986119>
- Cooke, C. A., Martínez-Cortizas, A., Bindler, R., & Sexauer Gustin, M. (2020). Environmental archives of atmospheric Hg deposition – A review. *Science of the Total Environment*, 709, 134800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134800>
- Córdoba, F. E., Guerra, L., Rodríguez, C. C., Sylvestre, F., & Piovano, E. L. (2014). Una visión paleolimnológica de la variabilidad hidroclimática reciente en el centro de Argentina: Desde la pequeña edad de hielo Al Siglo XXI. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 21(2), 139–163.
- Corrales, D., Acuña, A., Salhi, M., Saona, G., & Brugnoli, E. (2016). Copper, zinc, mercury and arsenic content in *Micropogonias furnieri* and *Mugil platanus* of the Montevideo coastal zone, Río de la Plata. *Brazilian Journal of Oceanography*, 64(1), 57–65. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592016105406401>
- Crozaz, G., Picciotto, E., & De Breuck, W. (1964). Antarctic snow chronology with Pb 210. *Journal of Geophysical Research*, 69(12), 2597–2604. <https://doi.org/10.1029/JZ069i012p02597>
- Crutzen, P., & Stoermer, E. (2000). The “Anthropocene.” *Global Change Newsletter*, 41, 17–18.

- Currie, L. A. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, 40(3), 586–593.
- Cutshall, N. H., Larsen, I. L., & Olsen, C. R. (1983). Direct analysis of ²¹⁰Pb in sediment samples: Self-absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 206(1–2), 309–312. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)91273-5](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91273-5)
- Davis, P. D., Parbrook, G. D., & Kenny, G. N. C. (1995). Gas Chromatography and Mass Spectrometry. In *Basic Physics and Measurement in Anaesthesia* (pp. 260–267). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1713-0.50025-1>
- Day, P. R. (1965). Particle Fractionation and Particle-Size Analysis. In *Methods of Soil Analysis* (pp. 545–567). <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.1.c43>
- de Álava, D., Piñeiro, G., & Panario, D. (2013). *Sistema de toma de decisión para apertura artificial de la barra de la Laguna de Rocha. Contribución desde la geomorfología costera. Informe final grupo – GEO. 30.* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19947.13606>
- de Boer, J., & Law, R. J. (2003). Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1000(1–2), 223–251. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00309-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00309-1)
- del Puerto, L., García-Rodríguez, F., Bracco, R., Castiñeira, C., Blasi, A., Inda, H., Mazzeo, N., & Rodríguez, A. (2011). Evolución climática Holocénica para el Sudeste del Uruguay: análisis multi-proxy en testigos de lagunas costeras. *El Holoceno En La Zona Costera Del Uruguay.*, February 2018, 263. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Deng, Z., Han, X., Chen, C., Wang, H., Ma, B., Zhang, D., Zhang, Z., & Zhang, C. (2020). The distribution characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface sediments of Ross Sea and Drake Passage, Antarctica: A 192 congeners analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111043. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111043>
- Díaz, M., Pérez-Parada, A., Azcune, G., Bañobre, C., Rodríguez, M., & Fornaro, L. (2015). Relevamiento y perspectivas de estudios ambientales en la Región Este del Uruguay. *Trabajo Presentado En Formato Póster En El Cuarto Encuentro Nacional de Química (ENAGUI 4) El 4/11/2015.*
- DINACEA, OSE, DINARA, IDR, & CURE. (2022a). *Reporte anual de resultados de las lagunas costeras (José Ignacio, Garzón, de Rocha y de Castillos) y sus principales tributarios. (2021-2022).*
- DINACEA, OSE, DINARA, IDR, & CURE. (2022b). *Reporte anual de resultados de las lagunas costeras (José Ignacio, Garzón, de Rocha y de Castillos) y sus principales tributarios. (2022).*
- DINAMA, OSE, DINARA, IDR, & CURE. (2018). *Estado ambiental de las lagunas costeras de Rocha y Castillos y de sus principales tributarios.*
- DINAMA, OSE, DINARA, IDR, & CURE. (2019). *Monitoreo y Evaluación*

Ambiental de las lagunas costeras (Rocha, Castillos y Garzón) y de sus principales tributarios.

- DINAMA, OSE, DINARA, IDR, & CURE. (2020). *Monitoreo y evaluación ambiental de las lagunas costeras (José Ignacio, Garzón, Rocha y Castillos) y de sus principales tributarios. Reporte resultados 2019*. https://www.google.com/search?q=karina+eirin+lagunas+costeras&rlz=1C1ONGR_esUY1003UY1003&sxsrf=ALiCzsZ0VHcMxqQGb0wqmTe7F9fFznC27w%3A1651501125818&ei=RehvYtnFMZ7g1sQP8f2EoAQ&ved=0ahUK EwiZ_MyPgCH3AhUesJUCHfE-AUQQ4dUDCA4&uact=5&oq=karina+eirin+lagunas+coster
- DINAMA, OSE, DINARA, IDR, & CURE. (2021). *Evaluación ambiental de las lagunas costeras (José Ignacio, Garzón, de Rocha y de Castillos) y de sus principales tributarios. (2017 – 2020)*.
- Douglas, M. S. V. (2013). PALEOLIMNOLOGY | Overview of Paleolimnology. In *Encyclopedia of Quaternary Science* (2nd ed., pp. 259–270). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53643-3.00232-6>
- Duodu, G. O., Ogogo, K. N., Mummullage, S., Harden, F., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2017). Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecological Indicators*, 73, 784–799. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.10.038>
- Ernst, F., Alonso, B., Colazzo, M., Pareja, L., Cesio, V., Pereira, A., Márquez, A., Errico, E., Segura, A. M., Heinzen, H., & Pérez-Parada, A. (2018). Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems. *Science of The Total Environment*, 631–632, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.320>
- Errekato, A., Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., & Fernández, L. A. (2008). Simultaneous extraction of several persistent organic pollutants in sediment using focused ultrasonic solid-liquid extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392(7–8), 1471–1478. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2441-x>
- Esteves, F. de A., & Monteiro Camargo, A. F. (2011). Sedimentos Limnológicos. In F. de A. Esteves (Ed.), *Fundamentos de limnología* (3 ed., pp. 339–354). Editora Interciência.
- European Commission. (2021). *Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE 11312/2021 v2. Implemented by 01/01/2024* (pp. 1–55).
- Faroon, O., & Olson, J. (2000). *Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs)*. U.S. Department of Health & Human Services. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK587429/>
- Fernández García, A. (2012). *Datación de sedimentos y evaluación de tasas de sedimentación mediante el análisis de isótopos radiactivos de origen natural y artificial usados como trazadores*. Universidad de Cantabria.
- Fick, S. E., & Hijmans, R. J. (2017). WorldClim 2: new 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology*, 37(12), 4302–4315. <https://doi.org/10.1002/joc.5086>

- Folk, R. L., Andrews, P. B., & Lewis, D. W. (1970). Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 13(4), 937–968. <https://doi.org/10.1080/00288306.1970.10418211>
- Folk, R. L., & Ward, W. C. (1957). Brazos River bar [Texas]; a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Research*, 27(1), 3–26. <https://doi.org/10.1306/74D70646-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- Foster, I. D. L., Mighall, T. M., Proffitt, H., Walling, D. E., & Owens, P. N. (2006). Post-depositional ¹³⁷Cs mobility in the sediments of three shallow coastal lagoons, SW England. *Journal of Paleolimnology*, 35(4), 881–895. <https://doi.org/10.1007/s10933-005-6187-6>
- Freiría, G., & Martín, D. (Eds.). (2023). *Anuario Estadístico Agropecuario*. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca.
- García-Rodríguez, F. (2002). *Estudio paleolimnológico de lagunas de Rocha, Castillos y Blanca, sudeste del Uruguay*. Universidad de la República.
- García-Rodríguez, F., Hutton, M., Brugnoli, E., Venturini, N., Del Puerto, L., Inda, H., Bracco, R., Burone, L., & Muniz, P. (2010). Assessing the effect of natural variability and human impacts on the environmental quality of a coastal metropolitan area (Montevideo Bay, Uruguay). *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, 5(1), 91–100.
- García-Rodríguez, F., Mazzeo, N., Sprechmann, P., Metzeltin, D., Sosa, F., Treutler, H. C., Renom, M., Scharf, B., & Gaucher, C. (2002). Paleolimnological assessment of human impacts in Lake Blanca, SE Uruguay. *Journal of Paleolimnology*, 28(4), 457–468. <https://doi.org/10.1023/A:1021616811341>
- García Fernández, J. C., Marzi, A. A., Casabella, A. N., Roses, O., Guatelli, M., & Villaamil, E. (1979). Plaguicidas organoclorados en agua de los ríos Paraná y Uruguay. *Ecotoxicología*, 1, 51–78.
- García, S. I. (2016). La vigilancia de las intoxicaciones en Argentina y en América Latina. Notificación, análisis y gestión de eventos. *Acta Toxicológica Argentina*, 24(2). http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S1851-37432016000200006&script=sci_arttext
- Gerpe, M., Ponce de León, A., Bastida, R., Moreno, V., & Rodríguez, D. (2009). Sharp accumulation of heavy metals after weaning in the South American fur seal *Arctocephalus australis*. *Marine Ecology Progress Series*, 375, 239–245. <https://doi.org/10.3354/meps07799>
- Geymonat, E., Mangarelli, A., & Barboza, N. (2017). 8085UY - Determinación de bifenilos policlorados (PCB) en muestras de aceites dieléctricos. In *Manual de procedimientos analíticos para muestras ambientales* (p. 7).
- Goldberg, E. D. (1963). Geochronology with ²¹⁰Pb. In: IAEA (Ed.), *Symposium on Radioactive Dating. International Association of Hydrological Sciences Publication, Vienna, Austria.*, 122–130.
- Griffero, L., Alcántara-Durán, J., Alonso, C., Rodríguez-Gallego, L., Moreno-

- González, D., García-Reyes, J. F., Molina-Díaz, A., & Pérez-Parada, A. (2019). Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons. *Science of The Total Environment*, 697, 134058. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134058>
- Harris, I., Jones, P. D., Osborn, T. J., & Lister, D. H. (2014). Updated high-resolution grids of monthly climatic observations - the CRU TS3.10 Dataset. *International Journal of Climatology*, 34(3), 623–642. <https://doi.org/10.1002/joc.3711>
- Harris, I., Osborn, T. J., Jones, P., & Lister, D. (2020). Version 4 of the CRU TS monthly high-resolution gridded multivariate climate dataset. *Scientific Data*, 7(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0453-3>
- Heiri, O., Lotter, A. F., & Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25(1), 101–110. <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>
- Hopkinson, C. S., & Vallino, J. J. (1995). The Relationships among Man's Activities in Watersheds and Estuaries: A Model of Runoff Effects on Patterns of Estuarine Community Metabolism. *Estuaries*, 18(4), 598. <https://doi.org/10.2307/1352380>
- Hung, H., MacLeod, M., Guardans, R., Scheringer, M., Barra, R., Harner, T., & Zhang, G. (2013). Toward the next generation of air quality monitoring: Persistent organic pollutants. *Atmospheric Environment*, 80, 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.067>
- Hunter, H. N., Gowing, C. J. B., Marriott, A. L., Lacey, J. H., Dowell, S., & Watts, M. J. (2023). Developments in Pb-210 methodologies to provide chronologies for environmental change. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(4), 1173–1181. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01215-x>
- Inda, H. (2009). Paleolimnología de cuerpos de agua someros del sudeste del Uruguay: evolución holocénica e impacto humano. *Unpublished Doctoral Thesis, PEDECIBA-Biología, Universidad de La República, Montevideo*.
- Inda, H. (2016). *El Antropoceno en el sudeste del Uruguay: Causas, indicadores y consecuencias*. Universidad de la República (Uruguay). Facultad de Ciencias - PEDECIBA.
- Inda, H., García-Rodríguez, F., del Puerto, L., Acevedo, V., Metzeltin, D., Castiñeira, C., Bracco, R., & Adams, J. B. (2006). Relationships between Trophic State, Paleosalinity and Climatic Changes during the First Holocene Marine Transgression in Rocha Lagoon, Southern Uruguay. *Journal of Paleolimnology*, 35(4), 699–713. <https://doi.org/10.1007/s10933-005-4841-7>
- Inda, H., García-Rodríguez, F., del Puerto, L., Stutz, S., Lopes Figueira, R. C., de Lima Ferreira, P. A., & Mazzeo, N. (2016). Discriminating between natural and human-induced shifts in a shallow coastal lagoon: A multidisciplinary approach. *Anthropocene*, 16(October), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.09.003>

- International Atomic Energy Agency. (2024). *A Guide to the Use of Sediments in Reconstructing the Pollution History of Coastal Areas*.
- Ivanovich, M., & Harmon, R. S. (1992). *Uranium-series disequilibrium : applications to earth, marine, and environmental sciences*. Clarendon Press. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:25066379
- James, A. T., & Martin, A. J. P. (1952). Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochemical Journal*, 50(5), 679–690. <https://doi.org/10.1042/bj0500679>
- Janiot, L. J., Sericano, J. L., & Roses, O. E. (1994). Chlorinated pesticide occurrence in the Uruguay River (Argentina-Uruguay). *Water, Air, & Soil Pollution*, 76(3–4), 323–331. <https://doi.org/10.1007/BF00482709>
- Jennings, A. A., & Li, Z. (2015). Residential surface soil guidance applied worldwide to the pesticides added to the Stockholm Convention in 2009 and 2011. *Journal of Environmental Management*, 160, 226–240. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.020>
- Jupin, J. L. J., Ruiz-Fernández, A. C., Sifeddine, A., Sanchez-Cabeza, J. A., Pérez-Bernal, L. H., Cardoso-Mohedano, J. G., Gómez-Ponce, M. A., & Flores-Trujillo, J. G. (2023). Anthropogenic drivers of increasing sediment accumulation in contrasting Mexican mangrove ecosystems. *CATENA*, 226(January), 107037. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107037>
- KC Denmark Research equipment. (n.d.). *Haps Core*. Retrieved March 8, 2024, from <https://www.kc-denmark.dk/products/sediment-samplers/haps-corer/haps-core.aspx>
- Kim, L., Lee, D., Cho, H. K., & Choi, S. D. (2019). Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00063>
- Koide, M., Bruland, K. W., & Goldberg, E. D. (1973). Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1171–1187. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90054-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90054-9)
- Koide, M., Soutar, A., & Goldberg, E. D. (1972). Marine geochronology with 210Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3), 442–446. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90146-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90146-X)
- Kolarova, N., & Napiórkowski, P. (2021). Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 21(4), 655–668. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2021.02.002>
- Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J. M., & Meybeck, M. (1971). Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11(1–5), 407–414. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(71\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90202-0)
- Kruk, C., Rodríguez-Gallego, L., Meerhoff, M., Quintans, F., Lacerot, G., Mazzeo, N., Scasso, F., Paggi, J. C., Peeters, E. T. H. M., & Marten, S.

- (2009). Determinants of biodiversity in subtropical shallow lakes (Atlantic coast, Uruguay). *Freshwater Biology*, 54(12), 2628–2641. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02274.x>
- Kruk, C., Rodríguez-Gallego, L., Quintans, F., Lacerot, G., Scasso, F., Mazzeo, N., Meerhoff, M., & Paggi, J. C. (2006). Biodiversidad y calidad de agua de 18 pequeñas lagunas en la costa sureste de Uruguay. In *Bases para la conservación y el manejo de la costa uruguaya*. Montevideo: Vida Silvestre Uruguay, GRAPHIS Ltd (pp. 599–610).
- Kutralam-Muniasamy, G., Pérez-Guevara, F., Elizalde-Martínez, I., & Shruti, V. C. (2021). How well-protected are protected areas from anthropogenic microplastic contamination? Review of analytical methods, current trends, and prospects. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 32(October), e00147. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00147>
- Lamborg, C. H., Rolfhus, K. R., Fitzgerald, W. F., & Kim, G. (1999). The atmospheric cycling and air–sea exchange of mercury species in the South and equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(5), 957–977. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(99\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00011-9)
- Lammel, G., & Stemmler, I. (2012). Fractionation and current time trends of PCB congeners: Evolvment of distributions 1950-2010 studied using a global atmosphere-ocean general circulation model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(15), 7199–7213. <https://doi.org/10.5194/acp-12-7199-2012>
- Last, W. M., & Smol, J. P. (2001). Tracking Enviromental change Using Lake Sediments. Volume 2: Physical and Geochemical Methods. In *Library*.
- Last, W. M., & Smol, J. P. (2002). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.
- Lehotay, S. J., Maštovská, K., & Lightfield, A. R. (2005). Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 88(2), 615–629. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.2.615>
- Lehotay, S. J., Son, K. A., Kwon, H., Koesukwiwat, U., Fu, W., Mastovska, K., Hoh, E., & Leepipatpiboon, N. (2010). Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2548–2560. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.044>
- Levy, W., Brena, B. M., Henkelmann, B., Bernhöft, S., Pirez, M., González-Sapienza, G., & Schramm, K.-W. (2014). Screening of dioxin-like compounds by complementary evaluation strategy utilising ELISA, micro-EROD, and HRGC-HRMS in soil and sediments from Montevideo, Uruguay. *Toxicology in Vitro*, 28(5), 1036–1045. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2014.04.009>
- Li, P., Wang, Y., Huang, W., Yao, H., Xue, B., & Xu, Y. (2014). Sixty-Year Sedimentary Record of DDTs, HCHs, CHLs and Endosulfan from Emerging

- Development Gulfs: A Case Study in the Beibu Gulf, South China Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(1), 23–29. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1130-4>
- Libby, W. F. (1946). Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review*, 69(11–12), 671–672. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.671.2>
- Liu, L., Wang, J., Wang, L., Hu, Y., & Ma, X. (2019a). Vertical distributions of mercury in marine sediment cores from central and southern part of Bohai Sea, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.003>
- Liu, L., Wang, J., Wang, L., Hu, Y., & Ma, X. (2019b). Vertical distributions of mercury in marine sediment cores from central and southern part of Bohai Sea, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170(November 2018), 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.003>
- Long, E. R., & MacDonald, D. D. (1998). Recommended Uses of Empirically Derived, Sediment Quality Guidelines for Marine and Estuarine Ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 4(5), 1019–1039. <https://doi.org/10.1080/10807039891284956>
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81–97. <https://doi.org/10.1007/BF02472006>
- López Mazz, J. M., & Bracco, R. (1994). Cazadores-Recolectores de la Cuenca de la laguna Merín: aproximaciones teóricas y modelos arqueológicos. In J. Lanata & L. Borrero (Eds.), *Arqueología de Cazadores-Recolectores, Límites, Casos y Aperturas* (pp. 51–64). Arqueología Contemporánea.
- Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 103, 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003>
- Lourenço, R. A., Lube, G. V., Jarcovis, R. D. L. M., da Silva, J., & de Souza, A. C. (2023). Navigating the PAH maze: Bioaccumulation, risks, and review of the quality guidelines in marine ecosystems with a spotlight on the Brazilian coastline. *Marine Pollution Bulletin*, 197, 115764. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115764>
- MacDougall, D., Crummett, W. B., & et al., . (1980). Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Analytical Chemistry*, 52(14), 2242–2249. <https://doi.org/10.1021/ac50064a004>
- Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006a). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In *Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry* (Vol. 1). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420044393>
- Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006b). Handbook of

- Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In *Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry* (Vol. 2). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>
- Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006c). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In *Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry* (Vol. 3). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>
- Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006d). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In *Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry* (Vol. 4). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>
- Madella, M., Powers-Jones, A. H., & Jones, M. K. (1998). A simple method of extraction of opal phytoliths from sediments using a non-toxic heavy liquid. *Journal of Archaeological Science*, 25(8), 801–803.
<https://doi.org/10.1006/jasc.1997.0226>
- Marrero, A., Tudurí, A., Pérez, L., Cuña, C., Muniz, P., Figueira, R. C. L. C. L., De Mahiques, M. M. M., De Lima Ferreira, P. A. A., Pittauerová, D., Hanebuth, T., & García-Rodríguez, F. (2014). Historical changes in terrigenous river supply from the Rio de la Plata basin to the inner shelf of Uruguay [Cambios históricos en el aporte terrígeno de la cuenca del Río de la Plata sobre la plataforma interna uruguaya]. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 21(2), 165–179.
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84943546818&partnerID=40&md5=70e2703725db0889d491f68c6cee79d4>
- Martínez Goicoechea, A., Pérez, L., & García-Rodríguez, F. (2024). Influence of hydrological changes on the composition of phytoplankton and sediment diatoms in the Rio de la Plata estuary. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 1–23.
<https://doi.org/10.1080/00288330.2024.2307939>
- Massei, R., Busch, W., Wolschke, H., Schinkel, L., Bitsch, M., Schulze, T., Krauss, M., & Brack, W. (2018). Screening of Pesticide and Biocide Patterns As Risk Drivers in Sediments of Major European River Mouths: Ubiquitous or River Basin-Specific Contamination? *Environmental Science and Technology*, 52(4), 2251–2260.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04355>
- Matthews, G. A. (2018). *A history of pesticides* (G. A. Matthews (Ed.)). CAB International.
- Mendez, E., Giudice, H., Pereira, A., Inocente, G., & Medina, D. (2001). Total Mercury Content—Fish Weight Relationship in Swordfish (*Xiphias gladius*) Caught in the Southwest Atlantic Ocean. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(5), 453–460. <https://doi.org/10.1006/jfca.2001.1005>
- Mil-Homens, M., Vicente, M., Grimalt, J. O., Micaelo, C., & Abrantes, F. (2016). Reconstruction of organochlorine compound inputs in the Tagus Prodelta.

- Science of The Total Environment*, 540, 231–240.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.009>
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Ministerio de Economía y Finanzas, Ministerio de Transporte y Obras Públicas, & Ministerio de Industria y Energía. (1977). *Decreto 260/977 - Declaración de parque nacional lacustre y área de uso múltiple, a la zona de las lagunas José Ignacio, Garzón y Rocha*. <https://www.impo.com.uy/bases/decretos/260-1977/1>
- Ministerio de Ambiente. (n.d.). *Nuestras Áreas Protegidas*. Retrieved March 7, 2024, from <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/nuestras-areas-protegidas>
- Ministerio de Educación y Cultura. (n.d.). *Bañados del Este*. Retrieved August 4, 2024, from <https://comisionunesco.org.uy/rutas-unesco/banados-del-este/>
- Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente. (2010). *Decreto 61/010 - Aprobación de la selección y delimitación del área natural protegida “Laguna de Rocha.”*
<https://www.impo.com.uy/bases/decretos/61-2010>
- Miossec, C., Lancelot, L., & Monperrus, M. (2018). Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography—mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(8), 695–708. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1496245>
- Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S., & Kadokami, K. (2018). A Rapid Method, Combining Microwave-Assisted Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry with a Database, for Determining Organochlorine Pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 27(1), 31–45. <https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1360245>
- Muniz, P., Danulat, E., Yannicelli, B., García-Alonso, J., Medina, G., & Biacego, M. C. (2004). Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment International*, 29(8), 1019–1028. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00096-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00096-5)
- Muniz, P., Venturini, N., Martins, C. C., Munshi, A. B., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., Dauner, A. L. L., Bicego, M. C., & García-Alonso, J. (2015). Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): A 12-year comparison. *Brazilian Journal of Oceanography*, 63(3), 311–330. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592015088506303>
- Muniz, P., Venturini, N., & Martínez, A. (2002). Physico-chemical characteristics and pollutants of the benthic environment in the Montevideo coastal zone, Uruguay. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 962–968.
[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00111-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00111-X)
- Nadal, M., Marquès, M., Mari, M., & Domingo, J. L. (2015). Climate change and environmental concentrations of POPs: A review. *Environmental Research*, 143, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.10.012>

- Naile, J. E., Garrison, A. W., Avants, J. K., & Washington, J. W. (2016). Isomers/enantiomers of perfluorocarboxylic acids: Method development and detection in environmental samples. *Chemosphere*, 144, 1722–1728. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.075>
- Nakajima, T., Misawa, S., Morino, Y., Tsuruta, H., Goto, D., Uchida, J., Takemura, T., Ohara, T., Oura, Y., Ebihara, M., & Satoh, M. (2017). Model depiction of the atmospheric flows of radioactive cesium emitted from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident. *Progress in Earth and Planetary Science*, 4(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s40645-017-0117-x>
- National Center for Biotechnology Information. (2024a). *PubChem Compound Summary for CID 522524, Endrin aldehyde*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Endrin-aldehyde>.
- National Center for Biotechnology Information. (2024b). *PubChem Compound Summary for CID 97299269, Endrin-ketone*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/97299269>
- Necibi, M., Lancelleur, L., Mzoughi, N., & Monperrus, M. (2016). Determination of Synthetic Musks in Surface Sediment from the Bizerte Lagoon by QuEChERS Extraction Followed by GC-MS. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 97(5), 659–669. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1935-z>
- Nipen, M., Vogt, R. D., Bohlin-Nizzetto, P., Borgå, K., Mwakalapa, E. B., Borgen, A. R., Schlabach, M., Christensen, G., Mmochi, A. J., & Breivik, K. (2022). Increasing Trends of Legacy and Emerging Organic Contaminants in a Dated Sediment Core From East-Africa. *Frontiers in Environmental Science*, 9(January), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.805544>
- Noguera, A., Azcune, G., Bentos Pereira, H., & Fornaro, L. (2022). Radionuclide distribution in the Barra de Valizas—Aguas Dulces Region, Uruguay. *Environmental Earth Sciences*, 81(7), 195. <https://doi.org/10.1007/s12665-022-10318-8>
- Nollet, L., & Winkler, R. (2022). *Mass Spectrometry in Food Analysis*. CRC Press.
- O'Shea, T. J., Brownell, R. L., Clark, D. R., Walker, W. A., Gay, M. L., & Lamont, T. G. (1980). Organochlorine pollutants in small cetaceans from the Pacific and south Atlantic Oceans, November 1968-June 1976. *Pesticides Monitoring Journal*, 14(2), 35–46. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6785716>
- O'Sullivan, P. (2004). Palaeolimnology. In P. E. O'Sullivan & C. S. Reynolds (Eds.), *The Lakes Handbook, Volume 1* (pp. 609–666). Blackwell Science Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470999271.ch18>
- Pareja, L., Pérez-Parada, A., Azcune, G., Muela, A., & Colazzo, M. (2022). Determination of multiclass emerging contaminants using QuEChERS method. In *Emerging Contaminants in the Environment* (pp. 335–380). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85160-2.00003-2>
- Patel, A. B., Shaikh, S., Jain, K. R., Desai, C., & Madamwar, D. (2020). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation

- Approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>
- Perestrelo, R., Silva, P., Porto-Figueira, P., Pereira, J. A. M., Silva, C., Medina, S., & Câmara, J. S. (2019). QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends. *Analytica Chimica Acta*, 1070, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.036>
- Perez Becoña, L. (2021). *Variabilidad del aporte continental y la productividad de la plataforma del Océano Atlántico Sudoccidental en el último milenio y su relación frente a los cambios hidroclimáticos*. Universidad de la República, Uruguay.
- Perez, L., Barreiro, M., Etchevers, I., Crisci, C., & García-Rodríguez, F. (2021). Centennial hydroclimatic and anthropogenic processes of South East South America modulate interannual and decadal river discharge. *Science of The Total Environment*, 781, 146733.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146733>
- Perez, L., Crisci, C., Hanebuth, T. J. J., Lantzsich, H., Perera, G., Rodríguez, M., Pérez, A., Fornaro, L., & García-Rodríguez, F. (2018). CLIMATIC OSCILLATIONS MODULATING THE LATE HOLOCENE FLUVIAL DISCHARGE AND TERRIGENOUS MATERIAL SUPPLY FROM THE RÍO DE LA PLATA INTO THE SOUTHWESTERN ATLANTIC OCEAN / INFLUÊNCIA DE OSCILAÇÕES CLIMÁTICAS DO HOLOCÊNICO TERMINAL NA DESCARGA FLUVIAL DO RIO DE L. *Journal of Sedimentary Environments*, 3(4), 205–219.
<https://doi.org/10.12957/jse.2018.38983>
- Perez, L., Crisci, C., Medina-Elizalde, M., & García-Rodríguez, F. (2023). Tracing last millennium cycles of Río de la Plata Plume Water input into the Southwestern Atlantic Ocean. *Science of The Total Environment*, 904, 166680. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166680>
- Piovano, E. L., Ariztegui, D., & Moreira, S. D. (2002). Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake. *Sedimentology*, 49(6), 1371–1384.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00503.x>
- PNUMA, P. D. L. N. U. P. E. M. A. (2019). *Convenio de Minamata sobre Mercurio - Texto y Anexos* (p. 73).
- PNUMA, P. D. L. N. U. P. E. M. A. (2021). *Convenio de Minamata sobre el Mercurio - Perfiles de Parte*.
<https://minamataconvention.org/es/parties/profiles>
- Pourchet, M., Bartarya, S. K., Maignan, M., Jouzel, J., Pinglot, J. F., Aristarain, A. J., Furdada, G., Kotlyakov, V. M., Mosley-Thompson, E., Preiss, N., & Young, N. W. (1997). Distribution and fall-out of 137 Cs and other radionuclides over Antarctica. *Journal of Glaciology*, 43(145), 435–445.
<https://doi.org/10.3189/S0022143000035024>
- Preiss, N., Mélières, M.-A., & Pourchet, M. (1996). A compilation of data on lead 210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D22), 28847–28862. <https://doi.org/10.1029/96JD01836>

- Puente, I. (2005). *La historia de la medición del tiempo y la noción de tiempo* (p. 13).
https://www.academia.edu/5198951/LA_HISTORIA_DE_LA_MEDICIÓN_DE_EL_TIEMPO_Y_LA_NOCIÓN_DE_TIEMPO
- Rabani, M. S., Habib, A., & Gupta, M. K. (2020). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Toxic Effects and Their Bioremediation Strategies. In *Bioremediation and Biotechnology, Vol 4* (pp. 65–105). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48690-7_4
- Rein, B. (2007). How do the 1982/83 and 1997/98 El Niños rank in a geological record from Peru? *Quaternary International*, 161(1), 56–66.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.10.023>
- Rezaee, M., Yamini, Y., Moradi, M., Saleh, A., Faraji, M., & Naeeni, M. H. (2010). Supercritical fluid extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction as a sensitive and efficient sample preparation method for determination of organic compounds in solid samples. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 161–168.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.008>
- Ribeiro, F. C. A., da C. Lauria, D., do Rio, M. A. P., da Cunha, F. G., de Oliveira Sousa, W., de Albuquerque Medeiros Lima, E., & Franzen, M. (2017). Mapping soil radioactivity in the Fernando de Noronha archipelago, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311(1), 577–587.
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-5059-z>
- Robbins, J. A., & Edgington, D. N. (1975). Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(3), 285–304.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90198-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2)
- Rodríguez-Bolaña, C., Pérez-Parada, A., Tesitore, G., Goyenola, G., Kröger, A., Pacheco, M., Gérez, N., Berton, A., Zinola, G., Gil, G., Mangarelli, A., Pequeño, F., Besil, N., Niell, S., Heinzen, H., & Teixeira de Mello, F. (2023). Multicompartmental monitoring of legacy and currently used pesticides in a subtropical lake used as a drinking water source (Laguna del Cisne, Uruguay). *Science of The Total Environment*, 874, 162310.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162310>
- Rodríguez-Gallego, L., Achkar, M., Defeo, O., Vidal, L., Meerhoff, E., & Conde, D. (2017). Effects of land use changes on eutrophication indicators in five coastal lagoons of the Southwestern Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 188, 116–126.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.02.010>
- Rodríguez-Gallego, L., Conde, D., & Rodríguez-Graña, L. (2003). Las lagunas costeras de Uruguay: estado actual del conocimiento. *Simposio CAPR-COFREMAR (V Jornadas Nacionales de Ciencia Del Mar), Mar Del Plata*.
- Rodríguez-Gallego, L., Meerhoff, E., Clemente, J. M., & Conde, D. (2010). Can ephemeral proliferations of submerged macrophytes influence zoobenthos and water quality in coastal lagoons? *Hydrobiologia*, 646(1), 253–269.
<https://doi.org/10.1007/s10750-010-0185-z>
- Rodríguez-Gallego, L., Meerhoff, E., Poersch, L., Aubriot, L., Fagetti, C.,

- Vitancurt, J., & Conde, D. (2008). Establishing limits to aquaculture in a protected coastal lagoon: Impact of *Farfantepenaeus paulensis* pens on water quality, sediment and benthic biota. *Aquaculture*, 277(1–2), 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2007.12.003>
- Rodríguez Gallego, L. (2010). Eutrofización de lagunas costeras en el Uruguay: impacto y optimización de usos del suelo. In *Sección Limnología, IECA, Facultad de Ciencias, Udelar*. PEDECIBA.
- Roselli-Laclau, A., García-Alonso, J., Valdés-Gómez, A. E., Freitas-Souza, M., de Rezende, C. E., & Franco-Trecu, V. (2024). *Unveiling Mercury Levels: Dietary Influence on Bioaccumulation in Two Otariid Species*. Preprint. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4843711>
- Ruiz-Fernández, A. C., Sprovieri, M., Piazza, R., Frignani, M., Sanchez-Cabeza, J. A., Feo, M. L., Bellucci, L. G., Vecchiato, M., Pérez-Bernal, L. H., & Páez-Osuna, F. (2012). 210Pb-derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.041>
- Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., & Arnaud, F. (2014). Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(44), 15647–15652. <https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111>
- Saizar, C., Boccardi, L., Clemente, J., Dabezies, M., Ferrari, G., Míguez Caramés, D., Teixeira de Mello, F., & Tana, J. (2011). Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. *INNOTECH*, 5, 11–22. <https://doi.org/10.26461/05.02>
- Sanchez-Cabeza, J.-A., Díaz-Asencio, M., & Ruiz-Fernández, A. C. (2012). Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando 210Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones. In J.-A. Sanchez-Cabeza, M. Díaz-Asencio, & A. C. Ruiz-Fernández (Eds.), *Organismo Internacional de Energía Atómica, Centro Internacional de Viena*. International Atomic Energy Agency.
- Sanders, C. J., Santos, I. R., Silva-Filho, E. V., & Patchineelam, S. R. (2006). Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 52(9), 1085–1089. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.06.004>
- Santawamaitre, T., Malain, D., Al-Sulaiti, H. A., Bradley, D. A., Matthews, M. C., & Regan, P. H. (2014). Determination of 238U, 232Th and 40K activity concentrations in riverbank soil along the Chao Phraya river basin in Thailand. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.017>
- Santos, M. D. R., Cerqueira, M. R. F., de Oliveira, M. A. L., Matos, R. C., & Matos, M. A. C. (2014). Box–Behnken design applied to ultrasound-assisted extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Methods*, 6(6), 1650–1656.

- <https://doi.org/10.1039/C3AY41857J>
- Shamsuzzoha Basunia, M. (2014). Nuclear Data Sheets for A = 210. *Nuclear Data Sheets*, 121, 561–694. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2014.09.004>
- Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley.
- Smol, J. P. (1985). The ratio of diatom frustules to chrysophycean statospores: A useful paleolimnological index. *Hydrobiologia*, 123(3), 199–208. <https://doi.org/10.1007/BF00034378>
- Smol, J. P. (2008). Pollution of lakes and rivers: a paleoenvironmental perspective. In *Library*. Blackwell Pub. <https://books.google.com.uy/books?id=A2rxAAAAMAAJ>
- Smol, J. P., Birks, H. J. B., & Last, W. M. (2002a). Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 4: Zoological Indicators. In *Developments in Paleoenvironmental Research* (Vol. 4). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Smol, J. P., Birks, H. J. B., & Last, W. M. (2002b). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments Volume 3: Terrestrial, Algal, and Siliceous Indicators*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.
- Soursou, V., Campo, J., & Picó, Y. (2023). Revisiting the analytical determination of PAHs in environmental samples: An update on recent advances. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 37(December 2022), e00195. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00195>
- Spongberg, A. L., Gottgens, J. F., & Muller, B. E. (2004). Pesticide Accumulation Rates in a Managed Marsh along Lake Erie. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1), 387–404. <https://doi.org/10.1023/b:wate.0000015370.62419.14>
- Stupar, Y. V., Schäfer, J., García, M. G., Schmidt, S., Piovano, E., Blanc, G., Huneau, F., & Le Coustumer, P. (2014). Historical mercury trends recorded in sediments from the Laguna del Plata, Córdoba, Argentina. *Geochemistry*, 74(3), 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2013.11.002>
- Sun, W., Niu, X., Yin, X., Duan, Z., Xing, L., Liu, A., Ma, Y., & Gao, P. (2023). Historical evolution of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in Chaihe Reservoir from 1863 to 2018. *Journal of Environmental Management*, 328(September 2022), 116944. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116944>
- Syvitski, J., Waters, C. N., Day, J., Milliman, J. D., Summerhayes, C., Steffen, W., Zalasiewicz, J., Cearreta, A., Gałuszka, A., Hajdas, I., Head, M. J., Leinfelder, R., McNeill, J. R., Poirier, C., Rose, N. L., Shotyk, W., Wagreich, M., & Williams, M. (2020). Extraordinary human energy consumption and resultant geological impacts beginning around 1950 CE initiated the proposed Anthropocene Epoch. *Communications Earth & Environment*, 1(1), 32. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00029-y>
- Thomas, R. (2019). *Delivering Fast and Accurate Results with Direct Mercury Analysis*. Milestone.

- Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tsibart, A. S., & Gennadiev, A. N. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review). *Eurasian Soil Science*, 46(7), 728–741. <https://doi.org/10.1134/S1064229313070090>
- Turney, C. S. M., Palmer, J., Maslin, M. A., Hogg, A., Fogwill, C. J., Southon, J., Fenwick, P., Helle, G., Wilmshurst, J. M., McGlone, M., Bronk Ramsey, C., Thomas, Z., Lipson, M., Beaven, B., Jones, R. T., Andrews, O., & Hua, Q. (2018). Global Peak in Atmospheric Radiocarbon Provides a Potential Definition for the Onset of the Anthropocene Epoch in 1965. *Scientific Reports*, 8(1), 3293. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20970-5>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2009). Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response. *Washington, DC*. <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2010). An Exposure Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbde) (Final). *Washington, DC*, EPA/600/R-.
- U.S. EPA. (1998). *Method 7473 (SW-846): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry*.
- Ubonyaem, T., Bureekul, S., Charoenpong, C., Luadnakrob, P., & Sompongchaiyakul, P. (2023). Preindustrial levels and temporal enrichment trends of mercury in sediment cores from the Gulf of Thailand. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(7), 4243–4256. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01465-9>
- UN Environment. (2019). *Global Mercury Assessment 2018*. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva. <http://www.unep.org/gc/gc22/Document/UNEP-GC22-INF3.pdf>
- UNESCO. (2001). *Ramsar Sites Information Service - Bañados del Este y Franja Costera*. <https://rsis.ramsar.org/ris/290>
- United Nations Environment Programme. (2013). *Global Mercury Assessment: Sources, emissions, releases, and environmental transport* (p. 44). UNEP Chemicals Branch. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/7984>
- United Nations Environment ProgrammeUnited Nations Environment Programme, C. E. P. (n.d.). *State Of the Cartagena Convention Area: An Assessment of Marine Pollution from Land-Based Sources and Activities in the Wider Caribbean Region*. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/36346>
- University of Illinois. (n.d.). *El Niño - a warm current of water*. [http://ww2010.atmos.uiuc.edu/\(Gh\)/wwhlpr/el_nino.rxml](http://ww2010.atmos.uiuc.edu/(Gh)/wwhlpr/el_nino.rxml)
- Uribe Ortega, B., Montes Bneitez, N., & Quintana San José, M. J. (2012). NTP 930:Toma de muestras personal : determinación de la incertidumbre del volumen de aire muestreado. *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene En El Trabajo*, 1–6.

- Valette-Silver, N. J. (1993). The Use of Sediment Cores to Reconstruct Historical Trends in Contamination of Estuarine and Coastal Sediments. *Estuaries*, 16(3), 577. <https://doi.org/10.2307/1352796>
- Venturini, N., Bicego, M. C., Taniguchi, S., Sasaki, S. T., Garcia-Rodriguez, F., Brugnoli, E., & Muniz, P. (2015). A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Rio de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Mar Pollut Bull*, 91(2), 461–475. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.056>
- Viana, F., Huertas, R., & Danulat, E. (2005). Heavy Metal Levels in Fish from Coastal Waters of Uruguay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48(4), 530–537. <https://doi.org/10.1007/s00244-004-0100-6>
- Vistnes, H., Sossalla, N. A., Røsvik, A., Gonzalez, S. V., Zhang, J., Meyn, T., & Asimakopoulou, A. G. (2022). The Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with HPLC-DAD-FLD and GC-MS Techniques in the Dissolved and Particulate Phase of Road-Tunnel Wash Water: A Case Study for Cross-Array Comparisons and Applications. *Toxics*, 10(7), 399. <https://doi.org/10.3390/toxics10070399>
- Waters, C. N., Zalasiewicz, J., Summerhayes, C., Barnosky, A. D., Poirier, C., Gałuszka, A., Cearreta, A., Edgeworth, M., Ellis, E. C., Ellis, M., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J. R., Richter, D. deB., Steffen, W., Syvitski, J., Vidas, D., Waple, M., Williams, M., ... Wolfe, A. P. (2016). The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science*, 351(6269). <https://doi.org/10.1126/science.aad2622>
- Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377–392. <https://doi.org/10.1086/622910>
- Wietzorek, M., Kyprianou, M., Musa Bandowe, B. A., Celik, S., Crowley, J. N., Drewnick, F., Eger, P., Friedrich, N., Iakovides, M., Kukučka, P., Kuta, J., Nežiková, B., Pokorná, P., Přibyllová, P., Prokeš, R., Rohloff, R., Tadic, I., Tauer, S., Wilson, J., ... Lammel, G. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their alkylated, nitrated and oxygenated derivatives in the atmosphere over the Mediterranean and Middle East seas. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(13), 8739–8766. <https://doi.org/10.5194/acp-22-8739-2022>
- Wu, L., Sun, R., Li, Y., & Sun, C. (2019). Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 24, e00074. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00074>
- Yang, R., Xie, T., Yang, H., Turner, S., & Wu, G. (2017). Historical trends of organochlorine pesticides (OCPs) recorded in sediments across the Tibetan Plateau. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9908-7>
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S., Brewer, R., Sylvestre, S., Tuominen, T., Sekela, M., Mitchell, R. H., Paton, D. W., Fowler, B. R., Gray, C., Goyette, D., Sullivan, D. E. T.-F. R., Snowdon, L. R., Macdonald, R. W., Smith, J. N., ... Ivanov, G. I.

(2002). Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the beaufort and barents seas. *Environmental Science and Technology*, 30(4), 1310–1320.
<https://doi.org/10.1021/es950523k>

Zhan, C., Wan, D., Han, Y., & Zhang, J. (2019). Historical variation of black carbon and PAHs over the last ~200 years in central North China: Evidence from lake sediment records. *Science of The Total Environment*, 690, 891–899. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.008>

11. TRABAJOS PUBLICADOS

- Azcune, G., Puerto, L. del, Blasi, A., Castiñeira, C., Pérez, L., Inda, H., Parada, A. P., & Fornaro, L. (2024). Paleoenvironmental characterization and historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of Nutrias Lagoon, Uruguay. *Chemosphere*, 53, 143617.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143617>
- Azcune, G., Griffero, L., Pareja, L., Ríos, J. M., Galbán-Malagón, C., & Pérez-Parada, A. (2022). Trends in the monitoring of legacy and emerging organic pollutants in protected areas. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00165>
- Pareja, L., Pérez-Parada, A., Azcune, G., Muela, A., & Colazzo, M. (2022). Determination of multiclass emerging contaminants using QuEChERS method. In *Emerging Contaminants in the Environment* (pp. 335–380). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85160-2.00003-2>
- Azcune, G., Pérez Parada, A., & Fornaro, L. (2020). Implementación de la datación mediante ^{210}Pb - ^{137}Cs en Uruguay para el reconocimiento de la variabilidad climático-ambiental del Holoceno superior. Caso de estudio: Laguna de las Nutrias - Rocha - Uruguay. *INNOTEC*, 20(20), 89–105.
<https://doi.org/10.26461/20.04>
- Azcune, G., Capdepon Caffa, I., & García-Rodríguez, F. (2019). Contextos Geocronológicos de Eventos Naturales y Culturales de Uruguay. *Revista De Geología (UFC)*, 32(1), 126–146.
<http://www.periodicos.ufc.br/index.php/geologia>

12. ANEXO

Contenido:

- Tablas Anexas
 - TA1. Propiedades fisicoquímicas principales de PAHs estudiados
 - TA2. Propiedades fisicoquímicas principales de PCBs estudiados
 - TA3. Propiedades fisicoquímicas principales de PBDEs estudiados
 - TA4. Propiedades fisicoquímicas principales de OCs estudiados
 - TA5. Ventanas de medida según calibración en energías para medición de radionucleidos por espectrometría gamma
 - TA6. Tiempos de retención, ventanas, e iones para determinación de PAHs por GC-MS en modo SIM. Los iones resaltados en **negrita** y *cursiva* corresponden a los iones de cuantificación
 - TA7. Tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de PCBs por GC-MS/MS en modo MRM. La primera transición presentada es la de cuantificación, y la segunda de cualificación.
 - TA8. Tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de PBDEs por GC-MS/MS en modo MRM. La primera transición presentada es la de cuantificación, y la segunda de cualificación.
 - TA9. Ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de OCs por GC-MS/MS en modo MRM. La primera transición presentada es la de cuantificación, y la segunda de cualificación. No se presentan tiempos de retención porque no pudieron ser ajustadas condiciones de medida por la degradación de los estándares.
- Figuras Anexas
 - FA1. Espectro gamma de muestra NUT1 – (23-24)
 - FA2. Histograma de tamaño de grano en grados Φ por muestra
 - FA3. Histograma agrupado de tamaño de grano en grados Φ por muestra
 - FA4. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (0-1)
 - FA5. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (5-6)
 - FA6. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (11-12)
 - FA7. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (20-21)

- FA8. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (32-34)
- FA9. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (48-50)
- FA10. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (54-56)
- FA11. Difracción de Rayos X de muestra NUT1 – (60-62)
- FA12. Fotos de muestra NUT1 – (4-6) en microscopio de luz polarizada
- FA13. Fotos de muestra NUT1 – (11-13) en microscopio de luz polarizada
- FA14. Fotos de muestra NUT1 – (20-22) en microscopio de luz polarizada
- FA15. Fotos de muestra NUT1 – (32-36) en microscopio de luz polarizada
- FA16. Fotos de muestra NUT1 – (48-52) en microscopio de luz polarizada
- FA17. Fotos de muestra NUT1 – (54-58) en microscopio de luz polarizada
- FA18. Fotos de muestra NUT1 – (60-62) en microscopio de luz polarizada
- FA19. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de PAHs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.
- FA20. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de PCBs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.
- FA21. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de PBDEs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.
- FA22. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de OCs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.
- FA23. Cromatograma PAHs de muestra NUT1 – (62-64)
- FA24. Cromatograma PCBs de muestra NU1 – (1-2) con pico de PCB52
- FA25. Cromatograma PCBs de muestra NU1 – (5-6) con pico de PCB52
- FA26. Comparación de cromatogramas del estándar de ASM-093 de AccuStandard a $100 \mu\text{g Kg}^{-1}$ inyectado en febrero (arriba) y octubre (abajo) de 2022, donde puede apreciarse la degradación del mismo.

TA1. Propiedades fisicoquímicas principales de PAHs estudiados

Analito	Número CAS	Fórmula molecular	Masa molar molecular (g mol ⁻¹)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Cociente de fugacidad F a 25°C	Presión de vapor (Pa)	Solubilidad (g m ⁻³)	Log K _{ow}	Constante de la ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	Referencia
Acenaphthene	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,207	93,4	279	0,213	0,3	3,80	3,92	12,17	(Mackay et al., 2006a)
Acenaphthylene	208-96-8	C ₁₂ H ₈	150,192	91,8	280	0,221	0,9	16,1	4,00	8,396	(Mackay et al., 2006a)
Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,229	215,76	339,9	0,0134	0,001	0,045	4,54	3,961	(Mackay et al., 2006a)
Benz(a)anthracene	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,288	160,5	438	0,0468	2,80 x 10 ⁻⁵	0,011	5,91	0,581	(Mackay et al., 2006a)
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,309	168	481	0,0395	-	0,0015	5,80	-	(Mackay et al., 2006a)
Benzo(j)fluoranthene	205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252,309	166	480	0,0414	-	0,0025	-	-	(Mackay et al., 2006a)
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,309	217	480	0,0131	5,20 x 10 ⁻⁸	0,0008	6,00	0,016	(Mackay et al., 2006a)
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,330	272,5	-	0,00373	-	0,00026	6,50	-	(Mackay et al., 2006a)
Benzo(c)phenanthrene	195-19-7	C ₁₈ H ₁₂	228,293	68	436	-	-	0,00345	5,52	-	(Wu et al., 2019)
Benz[a]pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,309	181,1	495	0,0294	7,00 x 10 ⁻⁷	0,0038	6,04	0,046	(Mackay et al., 2006a)
Benz[e]pyrene	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252,309	181,4	311	0,0292	7,40 x 10 ⁻⁷	0,004	-	0,047	(Mackay et al., 2006a)
Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,288	255,5	448	0,00548	5,70 x 10 ⁻⁷	0,002	5,60	0,065	(Mackay et al., 2006a)
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,346	269,5	524	0,00399	3,70 x 10 ⁻¹⁰	0,0006	6,75	1,72 x 10 ⁻⁴	(Mackay et al., 2006a)
Dibenz[a,h]pyrene	189-64-0	C ₂₄ H ₁₄	302,376	318	527	-	-	3,50 x 10 ⁻⁵	7,28	-	(Wu et al., 2019)
Dibenz[a,i]pyrene	189-55-9	C ₂₄ H ₁₄	302,376	283,6	527	-	-	7,4 x 10 ⁻⁵	7,28	-	(Wu et al., 2019)
Dibenz[a,l]pyrene	191-30-0	C ₂₄ H ₁₄	302,376	164,5	630,6	-	-	insoluble	7,71	-	(Wu et al., 2019)
7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	57-97-6	C ₂₀ H ₁₆	256,341	122,5	-	0,111	3,84 x 10 ⁻⁸	0,0500	6,00	1,97 x 10 ⁻⁴	(Mackay et al., 2006a)

Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,250	110,19	384	0,146	0,00123	0,26	5,22	0,957	(Mackay et al., 2006a)
Fluorene	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,218	114,77	295	0,132	0,09	1,90	4,18	7,873	(Mackay et al., 2006a)
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,330	162	536	0,0453	-	6,2 x 10 ⁻²	6,70	-	(Mackay et al., 2006a; Wu et al., 2019)
3-Methylcholanthrene	56-49-5	C ₂₁ H ₁₆	268,352	180	-	0,0301	1,03 x 10 ⁻⁹	0,0019	6,42	0,145	(Mackay et al., 2006a)
Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,171	80,26	217,9	0,287	10,4	31	3,37	43,00	(Mackay et al., 2006a)
Phenanthrene	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,229	99,24	340	0,187	0,02	1,10	4,57	3,240	(Mackay et al., 2006a)
Pyrene	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,250	150,62	404	0,0585	0,0006	0,132	5,18	0,919	(Mackay et al., 2006a)

Log K_{ow} – logaritmo de la partición octanol/agua

Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006a). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry (Vol. 1). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>

Wu, L., Sun, R., Li, Y., & Sun, C. (2019). Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 24, e00074. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00074>

TA2. Propiedades fisicoquímicas principales de PCBs estudiados (Mackay et al., 2006b)

Analito	Número CAS	Congénere	Masa molar molecular (g mol ⁻¹)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Cociente de fugacidad F a 25°C	Presión de vapor (Pa)	Solubilidad (g m ⁻³)	Log K _{ow}	Constante de la ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	7012-37-5	28	257,543	57	-	0,485	-	0,16	5,80	-
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	35693-99-3	52	291,988	87	-	0,246	0,0049	0,03	6,10	47,69
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	37680-73-2	101	326,433	78,5	-	0,299	0,00109	0,01	6,40	35,58
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	31508-00-6	118	326,433	107	-	0,309	-	-	-	-
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	35065-28-2	138	360,878	80	-	0,289	-	-	-	-
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	35065-27-1	153	360,878	103,5	-	0,170	0,000119	0,001	6,90	42,94
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	35065-29-3	180	395,323	110	-	0,147	-	-	-	-

Log K_{ow} – logaritmo de la partición octanol/agua

Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006b). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry (Vol. 2). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>

TA3. Propiedades fisicoquímicas principales de PBDEs estudiados (Mackay et al., 2006c)

Analito	Número CAS	Congénere	Masa molar molecular (g mol ⁻¹)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Cociente de fugacidad F a 25°C	Presión de vapor (Pa)	Solubilidad (g m ⁻³)	Log K _{ow}	Constante de la ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	41318-75-6	28	406,895	64,25	-	0,409	2,19 x 10 ⁻³	0,070	5,53	1,924
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	5436-43-1	47	485,791	84	-	0,261	2,66 x 10 ⁻⁴	0,015	6,11	1,107
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	60348-60-9	99	564,687	92,5	-	0,215	4,57 x 10 ⁻⁵	0,0094	6,61	0,53
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	189084-64-8	100	564,687	110	-	0,179	3,99 x 10 ⁻⁵	0,0499	6,51	0,384
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	68631-49-2	153	643,583	161,5	-	0,045	7,58 x 10 ⁻⁶	0,0195	7,13	0,342
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	207122-15-4	154	643,583	131	-	-	3,80 x 10 ⁻⁶	8,70 x 10 ⁻⁷	7,39	0,24
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether	207122-16-5	183	722,479	171	-	0,035	4,68 x 10 ⁻⁷	1,50 x 10 ⁻⁶	7,14	0,0074
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether	1163-19-5	209	959,167	302,5	-	-	2,95 x 10 ⁻⁹	4,17 x 10 ⁻⁹	9,97	-

Log K_{ow} – logaritmo de la partición octanol/agua

Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006c). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry (Vol. 3). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>

TA4. Propiedades fisicoquímicas principales de OCs estudiados

Analito	Número CAS	Masa molar molecular (g mol ⁻¹)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Cociente de fugacidad F a 25°C	Presión de vapor (Pa)	Solubilidad (g m ⁻³)	Log K _{ow}	Constante de la ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	Referencia
Aldrin	309-00-2	364,910	104	145	0,168	0,005	0,02	3,01	91,23	(Mackay et al., 2006d)
a-BHC	319-84-6	290,830	158	288	0,0496	0,003	1	3,81	0,872	(Mackay et al., 2006d)
b-BHC	319-85-7	290,830	309	-	0,00164	4,0 x 10 ⁻⁵	0,1	3,80	0,116	(Mackay et al., 2006d)
g-BHC	58-89-9	290,830	112,5	323,4	0,139	0,00374	7,3	3,70	0,149	(Mackay et al., 2006d)
d-BHC	319-86-8	290,830	141,5	-	0,0719	0,002	8	4,14	0,0727	(Mackay et al., 2006d)
p,p'-DDD	72-54-8	320,041	109,5	-	0,148	1,30 x 10 ⁻⁴	0,05	5,50	0,64	(Mackay et al., 2006d)
p,p'-DDE	72-55-9	318,026	89	-	0,236	8,66 x 10 ⁻⁴	0,04	5,70	7,95	(Mackay et al., 2006d)
p,p'-DDT	50-29-3	354,486	108,5	260	0,152	2,0 x 10 ⁻⁵	0,0055	6,19	2,36	(Mackay et al., 2006d)
Dieldrin	60-57-1	380,909	175,5	265,3	0,0334	0,0005	0,17	5,20	1,12	(Mackay et al., 2006d)
Endosulfan I	959-98-8	406,925	106	-	0,160	0,0013	0,5	3,62	-	(Mackay et al., 2006d)
Endosulfan II	33213-65-9	406,925	207-209	-	0,0160	0,0061	0,45	3,83	-	(Mackay et al., 2006d)
Endosulfan sulfate	1031-07-8	422,925	181	-	0,0295	-	-	-	-	(Mackay et al., 2006d)

Endrin	72-20-8	380,909	245		0,00694	$2,0 \times 10^{-5}$	0,23	5,20	0,0331	(Mackay et al., 2006d)
Endrin aldehyde	7421-93-4	380,909	235	-	-	$2,0 \times 10^{-7}$	0,024	4,80	0,426	(National Center for Biotechnology Information, 2024a)
Endrin ketone	53494-70-5	380,909	-	-	-	-	-	-	-	(National Center for Biotechnology Information, 2024b)
Heptachlor	76-44-8	373,318	95,5	135	0,203	0,053	0,056	5,27	353,4	(Mackay et al., 2006d)
Heptachlor epoxide (Isomer B)	1024-57-3	389,317	160	-	0,0474	-	0,3500	5,00	-	(Mackay et al., 2006d)
Methoxychlor	72-43-5	345,648	87	-	0,246	0,00013	0,045	5,08	0,999	(Mackay et al., 2006d)

Log K_{ow} – logaritmo de la partición octanol/agua

Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., & Lee, S. C. (2006d). Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. In Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry (Vol. 4). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420044393>

National Center for Biotechnology Information. (2024a). PubChem Compound Summary for CID 522524, Endrin aldehyde.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Endrin-aldehyde>.

National Center for Biotechnology Information. (2024b). PubChem Compound Summary for CID 97299269, Endrin-ketone.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/97299269>

TA5. Ventanas de medida según calibración en energías para medición de radionucleidos por espectrometría gamma

ROI	Radionucleido	Energía inicial	Energía final	Canal inicial	Canal final
ROI 1	²¹⁰ Pb	44.63 KeV	48.29 KeV	121	131
ROI 2	²⁴¹ Am	57.43 KeV	61.08 KeV	156	166
ROI 3	²³⁴ Th	61.81 KeV	65.47 KeV	168	178
ROI 4	²²⁶ Ra (²¹⁴ Pb)	349.9 KeV	351.78 KeV	956	967
ROI 5	¹³⁷ Cs (¹³⁷ Ba)	659.60 KeV	663.63 KeV	1803	1814
ROI 6	⁴⁰ K	1457.65 KeV	1463.5 KeV	3985	4001

TA6. Tiempos de retención, ventanas, e iones para determinación de PAHs por GC-MS en modo SIM. Los iones resaltados en negrita y cursiva corresponden a los iones de cuantificación

T _R (min)	# CAS	Nombre del compuesto	Ventana	Comienzo	Final	Iones (m/z)		
12,83	91-20-3	Naphthalene	1	10,00	15,00	127,00	<i>128,00</i>	129,00
18,37	208-96-8	Acenaphthylene	2	15,00	21,50	151,00	<i>152,00</i>	153,00
18,89	83-32-9	Acenaphthene	2	15,00	21,50	152,00	<i>153,00</i>	154,00
20,24	86-73-7	Fluorene	2	15,00	21,50	<i>165,00</i>	166,00	167,00
23,62	85-01-8	Phenanthrene	3	21,50	26,50	176,00	<i>178,00</i>	179,00
23,84	120-12-7	Anthracene	3	21,50	26,50	176,00	<i>178,00</i>	179,00
29,14	206-44-0	Fluoranthene	4	26,50	33,00	200,00	<i>202,00</i>	203,00
29,95	129-00-0	Pyrene	4	26,50	33,00	200,00	201,00	<i>202,00</i>
34,88	115-86-6	Triphenylphosphate	5	33,00	45,00	77,00	325,00	<i>326,00</i>
35,99	195-19-7	Benzo[c]phenanthrene	5	33,00	45,00	226,00	227,00	<i>228,00</i>
37,77	56-55-3	Benz[a]anthracene	5	33,00	45,00	226,00	<i>228,00</i>	229,00
38,15	218-01-9	Chrysene	5	33,00	45,00	226,00	<i>228,00</i>	229,00
58,77	205-82-3	Benzo[j]fluoranthene	6	45,00	62,40	250,00	<i>252,00</i>	253,00
59,88	207-08-9	Benzo[k]fluoranthene	6	45,00	62,40	250,00	<i>252,00</i>	253,00
65,35	56-49-5	3-Methylcholanthrene	7	62,40	68,40	252,00	267,00	<i>268,00</i>
71,53	193-39-5	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	8	68,40	76,00	274,00	<i>276,00</i>	277,00

71,94	53-70-3	Dibenz[a,h]anthracene	8	68,40	76,00	276,00	278,00	279,00
72,93	191-24-2	Benzo[ghi]perylene	8	68,40	76,00	137,00	276,00	277,00
79,58	191-30-0	1,2,9,10-Dibenzopyrene	9	76,00	85,00	151,00	302,00	303,00
81,47	189-55-9	Dibenzo(a,i)pyrene	9	76,00	85,00	151,00	302,00	303,00
81,76	189-64-0	3,4:8,9-Dibenzopyrene	9	76,00	85,00	150,00	300,00	302,00

TA7. Tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de PCBs por GC-MS/MS en modo MRM. La primera transición presentada es la de cuantificación, y la segunda de cualificación.

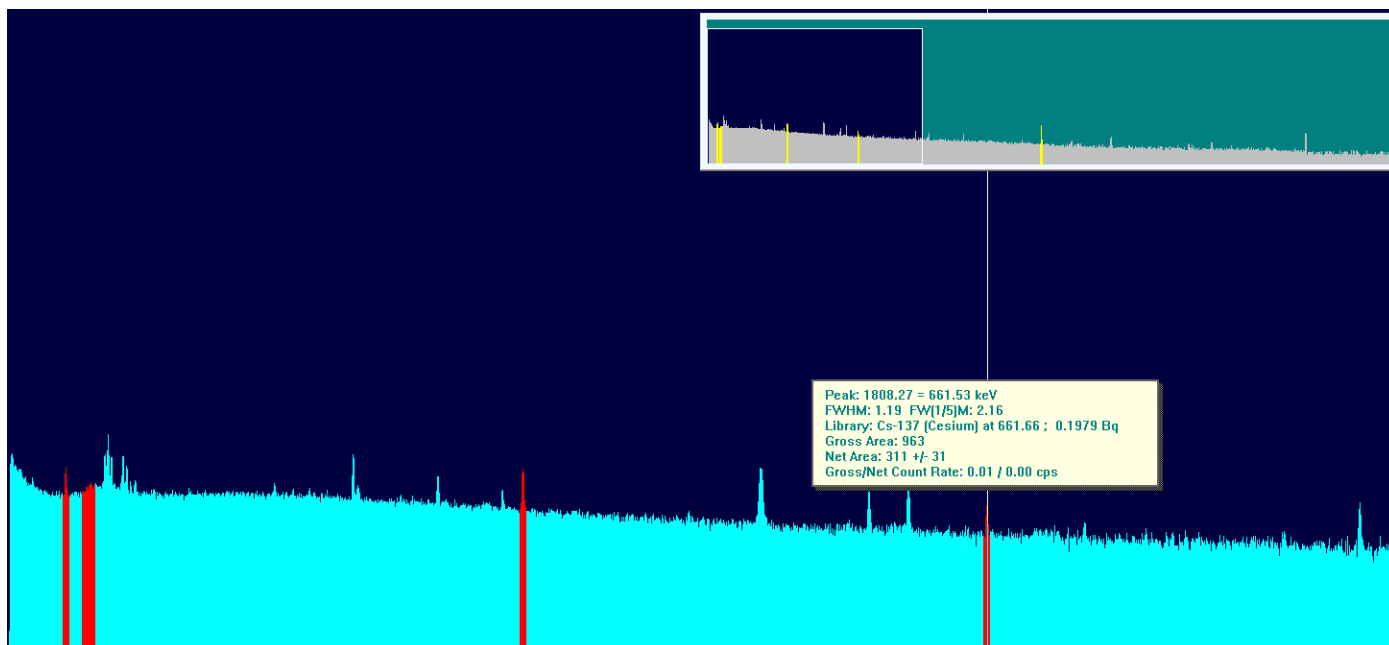
T _R (min)	# CAS	Congénere	Nombre del compuesto	Ventana	Comienzo	Final	Transiciones y energías de colisión (eV)			
12,34	7012-37-5	PCB 28	1,1'-Biphenyl, 2,4,4'-trichloro-	1	11,00	12,80	255,90>186,00	26,00	257,90>186,00	26,00
13,24	35693-99-3	PCB 52	1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetrachloro-	2	12,80	15,00	289,90>219,90	26,00	291,90>221,90	26,00
15,79	37680-73-2	PCB 101	1,1'-Biphenyl, 2,2',4,5,5'-pentachloro-	3	15,00	17,00	323,90>253,90	26,00	325,90>255,90	26,00
17,79	31508-00-6	PCB 118	1,1'-Biphenyl, 2,3',4,4',5-pentachloro-	4	17,00	18,30	323,90>253,90	26,00	325,90>255,90	26,00
18,50	35065-28-2	PCB 138	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,4',5'-hexachloro-	5	18,30	21,50	359,90>289,90	28,00	361,90>291,90	28,00
19,42	35065-27-1	PCB 153	1,1'-Biphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachloro-	5	18,30	21,50	359,90>289,90	28,00	361,90>291,90	28,00
19,90	115-86-6	-	Triphenylphosphate	5	18,30	21,50	326,00>169,10	25,00	326,00>233,00	10,00
21,66	35065-29-3	PCB 180	1,1'-Biphenyl, 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloro-	6	21,50	24,00	393,80>323,90	28,00	395,80>325,90	28,00

TA8. Tiempos de retención, ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de PBDEs por GC-MS/MS en modo MRM. La primera transición presentada es la de cuantificación, y la segunda de cualificación.

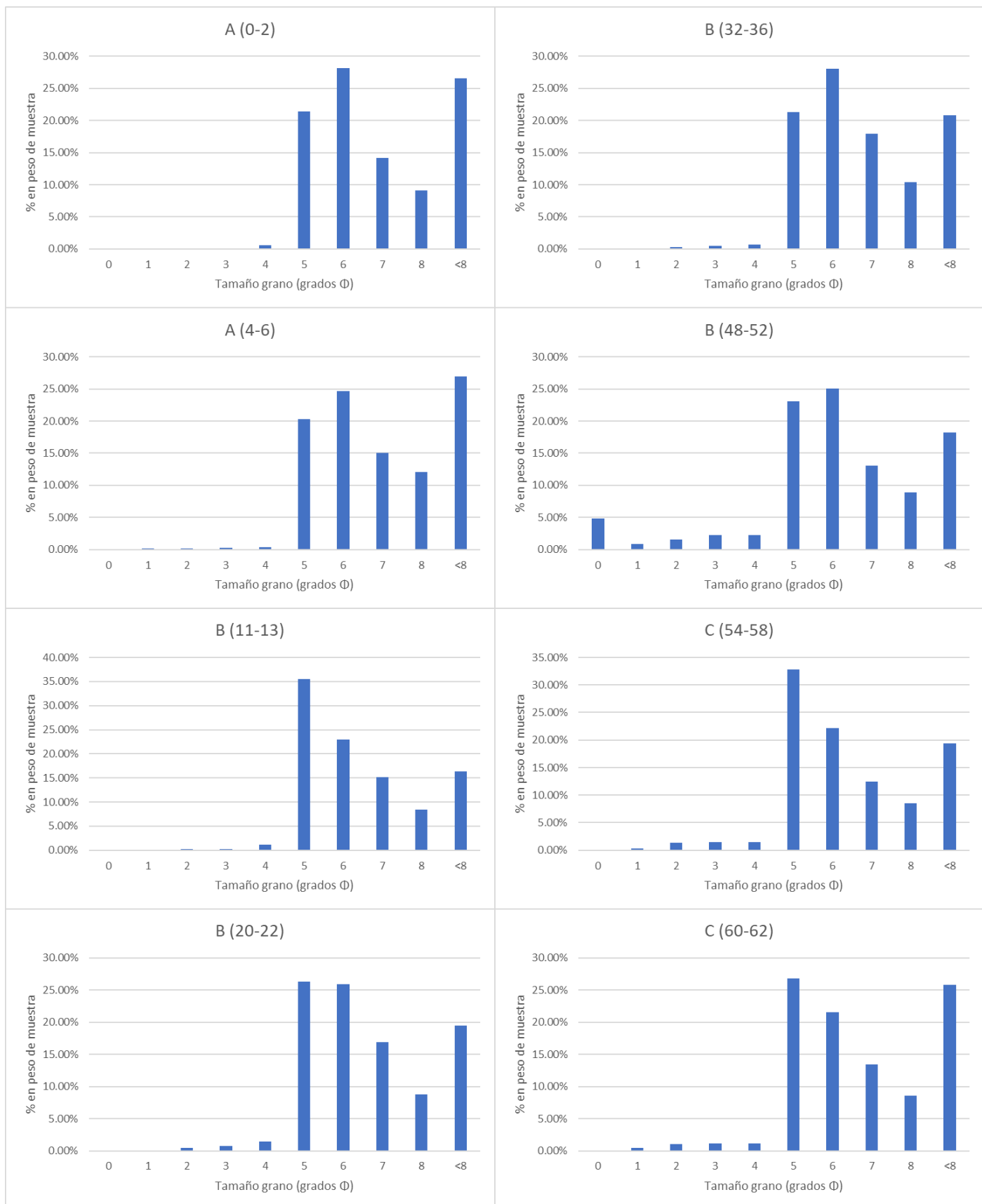
T _R (min)	# CAS	Nombre del compuesto	Ventana	Comienzo	Final	Transiciones y energías de colisión (eV)			
17,81	41318-75-6	PBDE 28	1	17,30	20,00	405,80>245,90	20,00	407,80>247,90	20,00
19,88	115-86-6	Triphenylphosphate	1	17,30	20,00	326,00>169,10	25,00	326,00>233,00	10,00
21,73	5436-43-1	PBDE 47	2	20,00	23,50	485,70>325,70	24,00	487,70>327,70	24,00
24,68	60348-60-9	PBDE 99	3	23,50	27,00	563,60>403,70	26,00	565,60>405,70	26,00
25,52	189084-64-8	PBDE 100	3	23,50	27,00	563,60>403,70	26,00	565,60>405,70	26,00
27,87	68631-49-2	PBDE 153	4	27,00	31,00	643,60>483,70	26,00	645,60>485,70	26,00
29,04	207122-15-4	PBDE 154	4	27,00	31,00	643,60>483,70	26,00	645,60>485,70	26,00
32,53	207122-16-5	PBDE 183	5	31,00	45,00	721,40>561,60	30,00	723,40>563,60	30,00

TA9. Ventanas, transiciones de iones con su respectiva energía de colisión, para la determinación de OCs por GC-MS/MS en modo MRM. La primera transición presentada es la de cuantificación, y la segunda de cualificación. No se presentan tiempos de retención porque no pudieron ser ajustadas condiciones de medida por la degradación de los estándares.

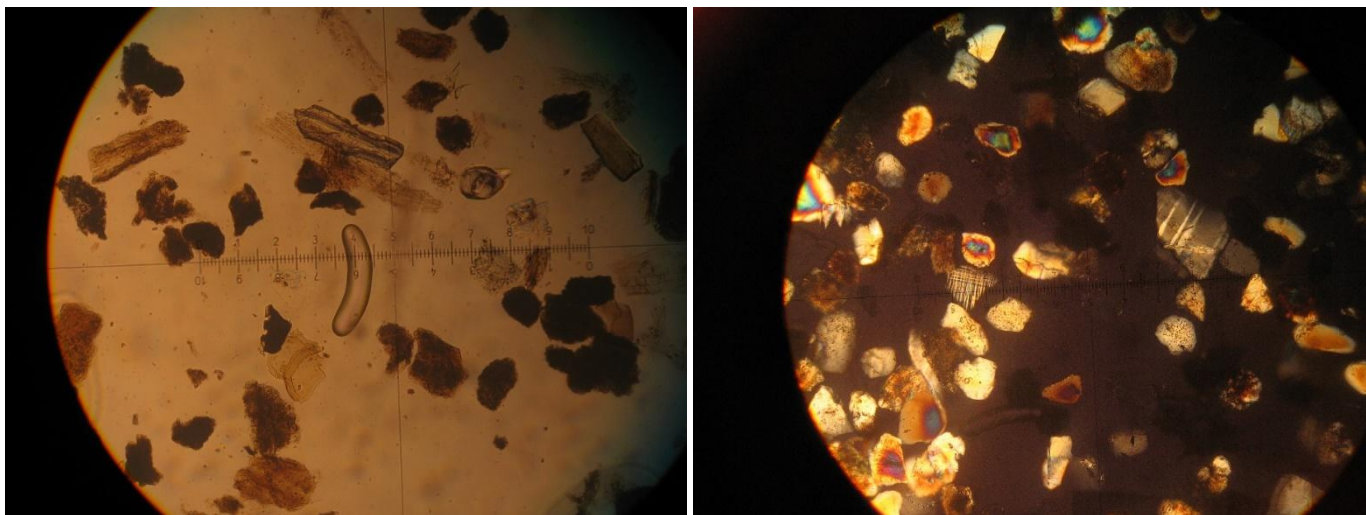
# CAS	Nombre del compuesto	Ventana	Comienzo	Final	Transiciones y energías de colisión (eV)			
319-84-6	.alpha.-Lindane	1	9,50	12,00	218,90>182,90	8,00	218,90>144,90	20,00
319-85-7	.beta.-Lindane	1	9,50	12,00	218,90>182,90	8,00	218,90>144,90	20,00
58-89-9	.gamma.-Lindane	1	9,50	12,00	218,90>182,90	8,00	218,90>144,90	20,00
319-86-8	.delta.-Lindane	1	9,50	12,00	218,90>182,90	10,00	218,90>144,90	20,00
76-44-8	Heptachlor	2	12,00	13,10	271,80>236,90	20,00	271,80>117,00	32,00
309-00-2	Aldrin	3	13,10	14,10	262,90>191,00	34,00	262,90>193,00	28,00
1024-57-3	Heptachlor epoxide	4	14,10	15,30	352,80>262,90	14,00	352,80>281,90	12,00
959-98-8	.alpha.-Endosulfan	5	15,30	18,80	338,90>160,00	18,00	338,90>266,90	8,00
33213-65-9	.beta.-Endosulfan	5	15,30	18,80	338,90>160,00	18,00	338,90>266,90	8,00
72-55-9	p,p'-DDE	5	15,30	18,80	246,00>176,00	30,00	246,00>211,00	22,00
60-57-1	Dieldrin	5	15,30	18,80	276,90>241,00	8,00	276,90>170,00	38,00
72-20-8	Endrin	5	15,30	18,80	262,90>191,00	30,00	262,90>193,00	28,00
72-54-8	p,p'-DDD	5	15,30	18,80	235,00>165,00	24,00	235,00>199,00	14,00
7421-93-4	Endrin aldehyde	5	15,30	18,80	278,90>209,00	25,00	249,90>214,90	30,00
1031-07-8	Endosulfan sulfate	6	18,80	22,50	386,80>288,80	10,00	386,80>252,90	16,00
50-29-3	p,p'-DDT	6	18,80	22,50	235,00>165,00	24,00	235,00>199,00	16,00
53494-70-5	Endrin ketone	6	18,80	22,50	316,80>280,70	5,00	316,80>100,80	10,00
72-43-5	Metoxichlor	6	18,80	22,50	227,10>169,10	24,00	227,10>212,10	14,00
115-86-6	Triphenylphosphate	6	18,80	22,50	326,00>169,10	25,00	326,00>233,00	10,00



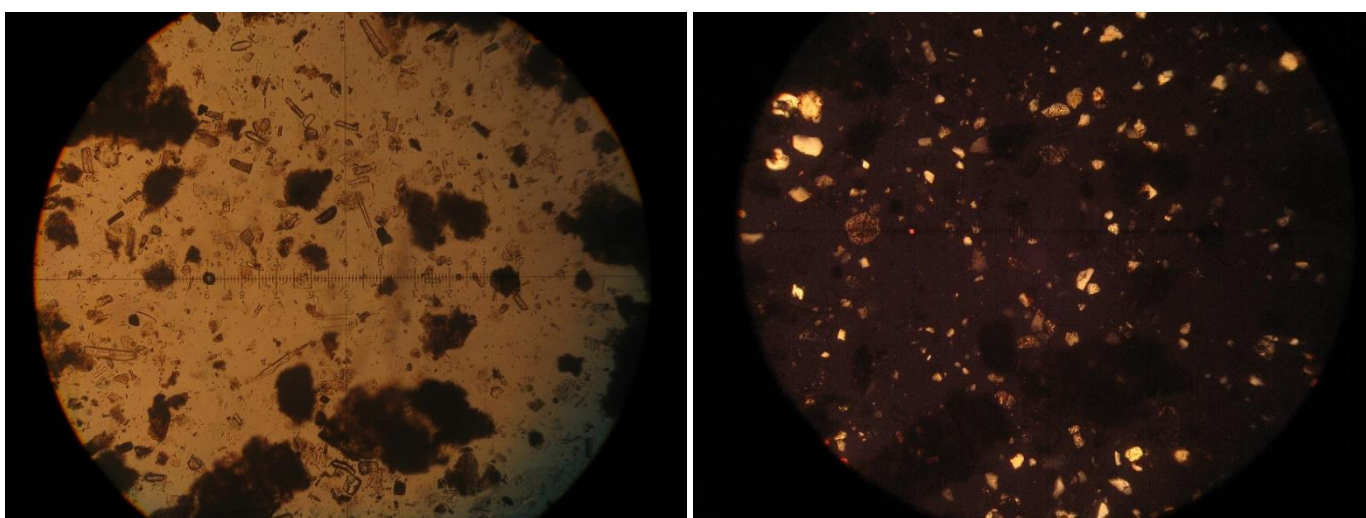
FA1. Espectro gamma de muestra NUT1 – (23-24)



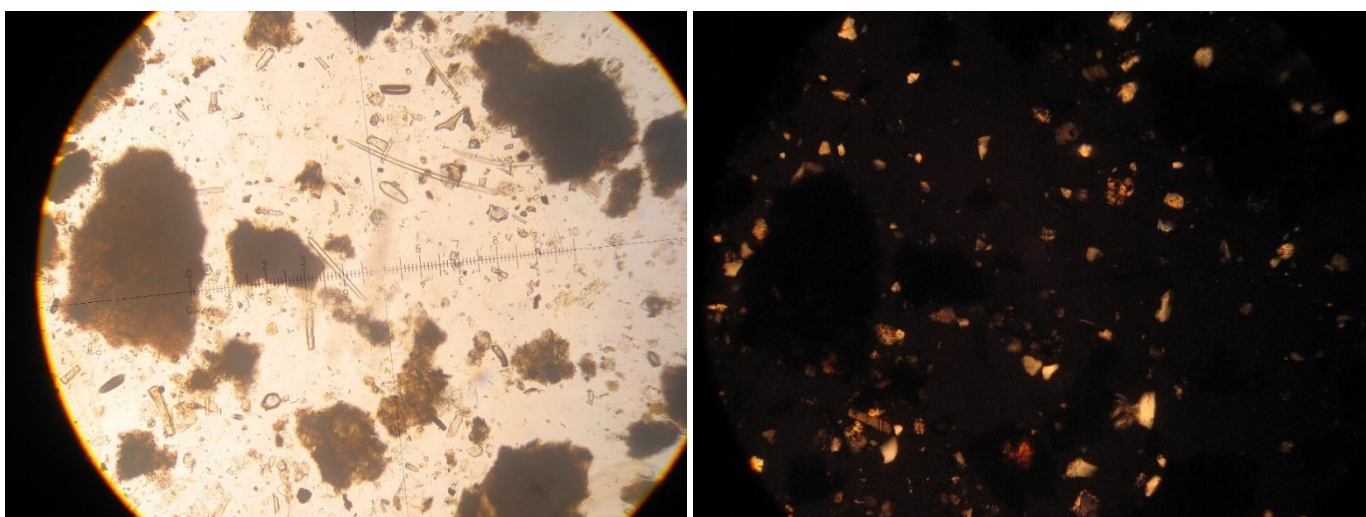
FA2. Histograma de tamaño de grano en grados Φ por muestra



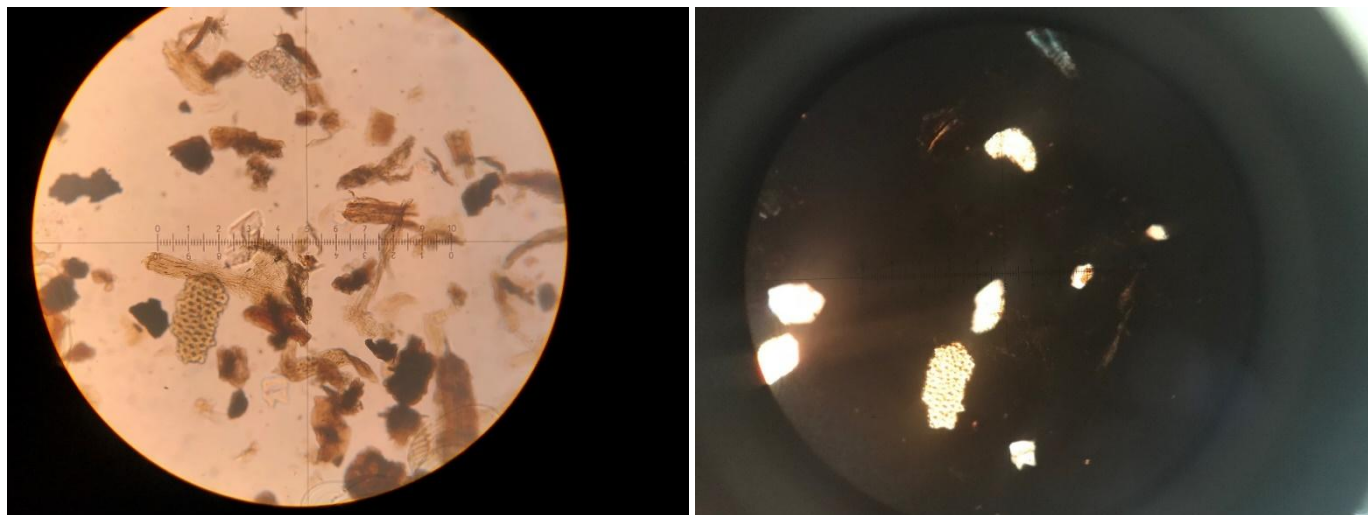
FA13. Fotos de muestra NUT1 – (11-13) en microscopio de luz polarizada



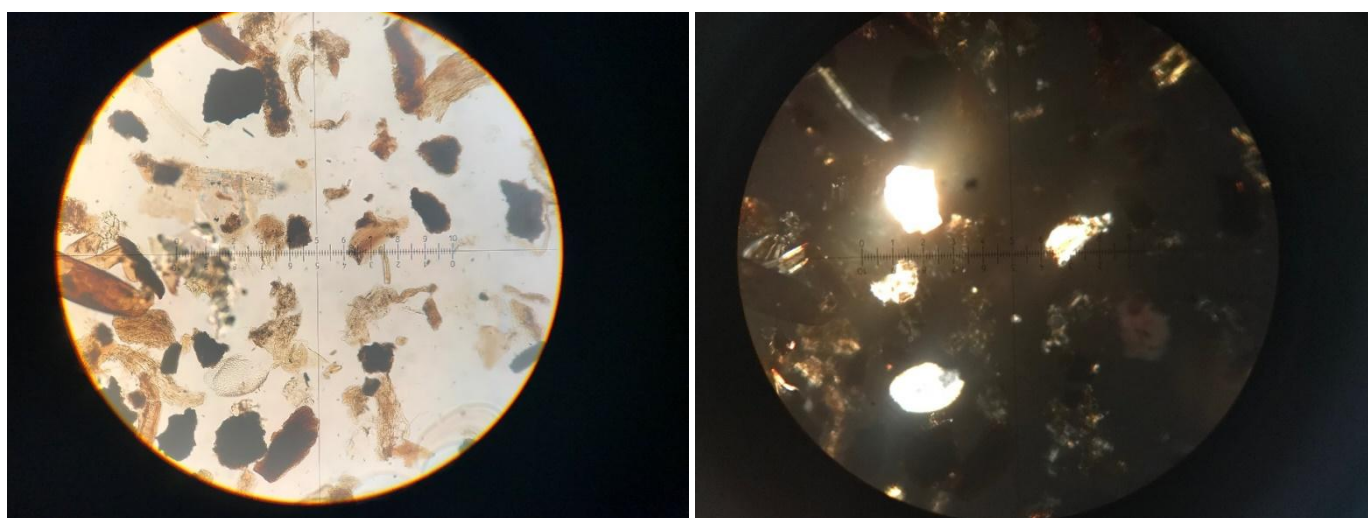
FA14. Fotos de muestra NUT1 – (20-22) en microscopio de luz polarizada



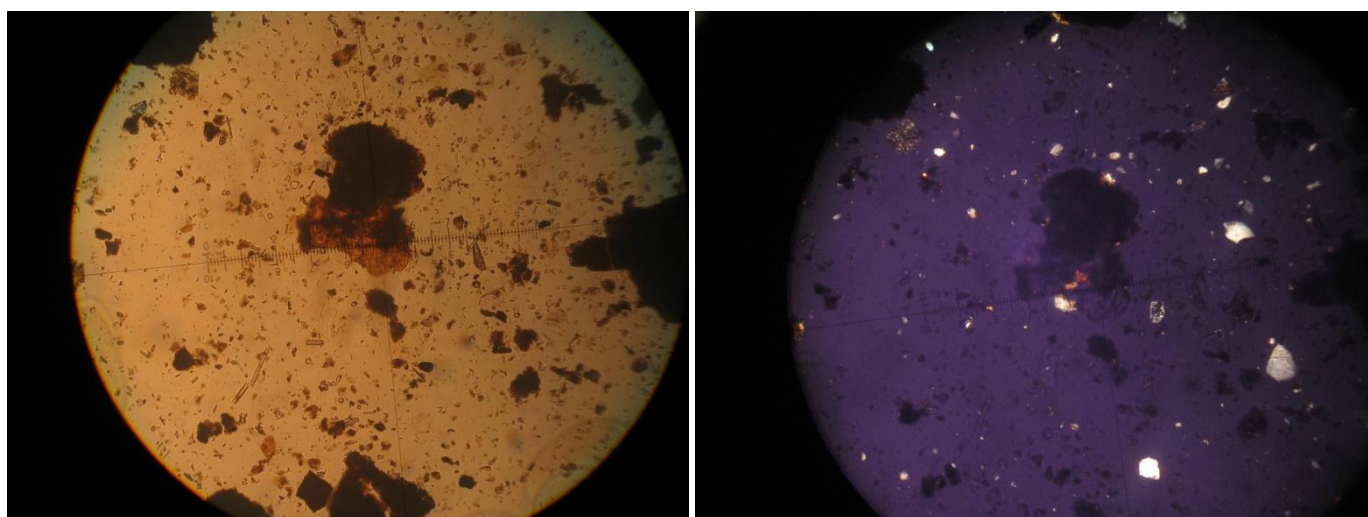
FA15. Fotos de muestra NUT1 – (32-36) en microscopio de luz polarizada



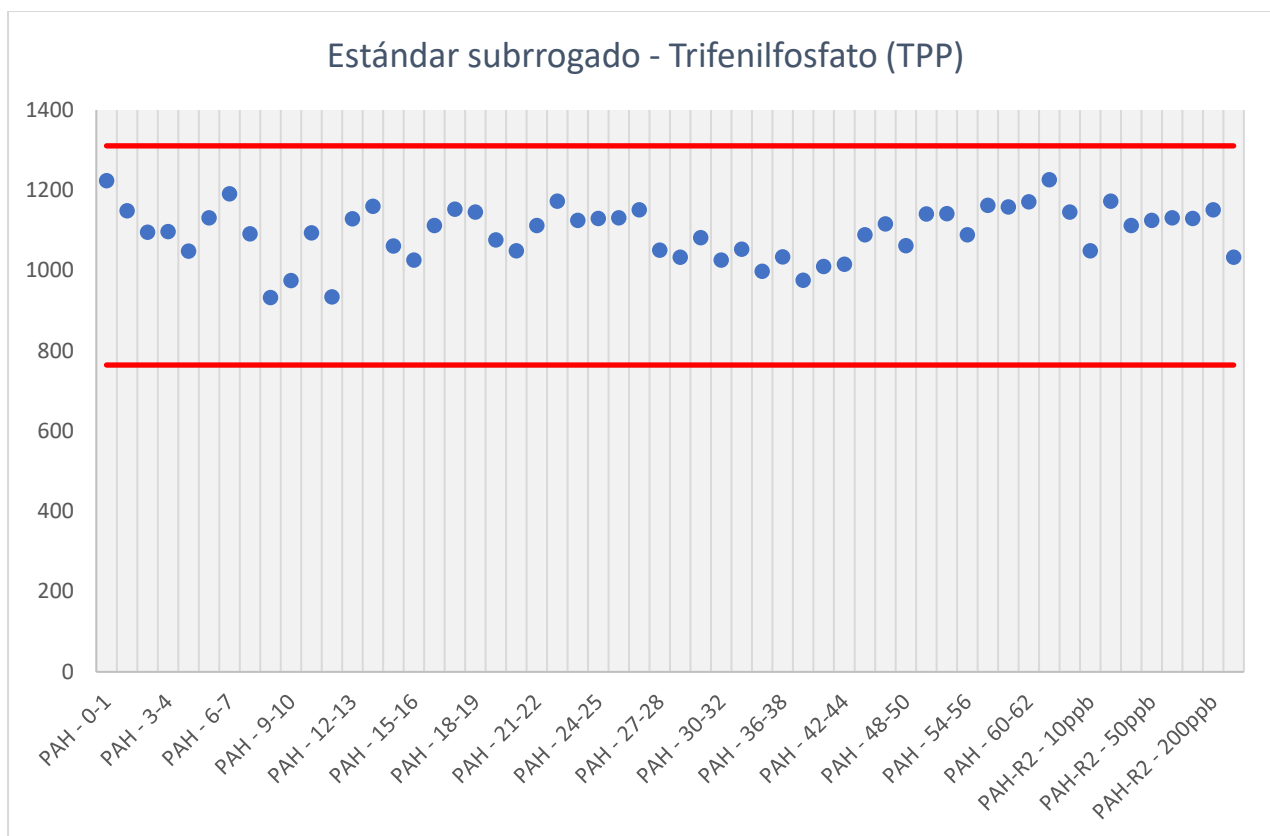
FA16. Fotos de muestra NUT1 – (48-52) en microscopio de luz polarizada



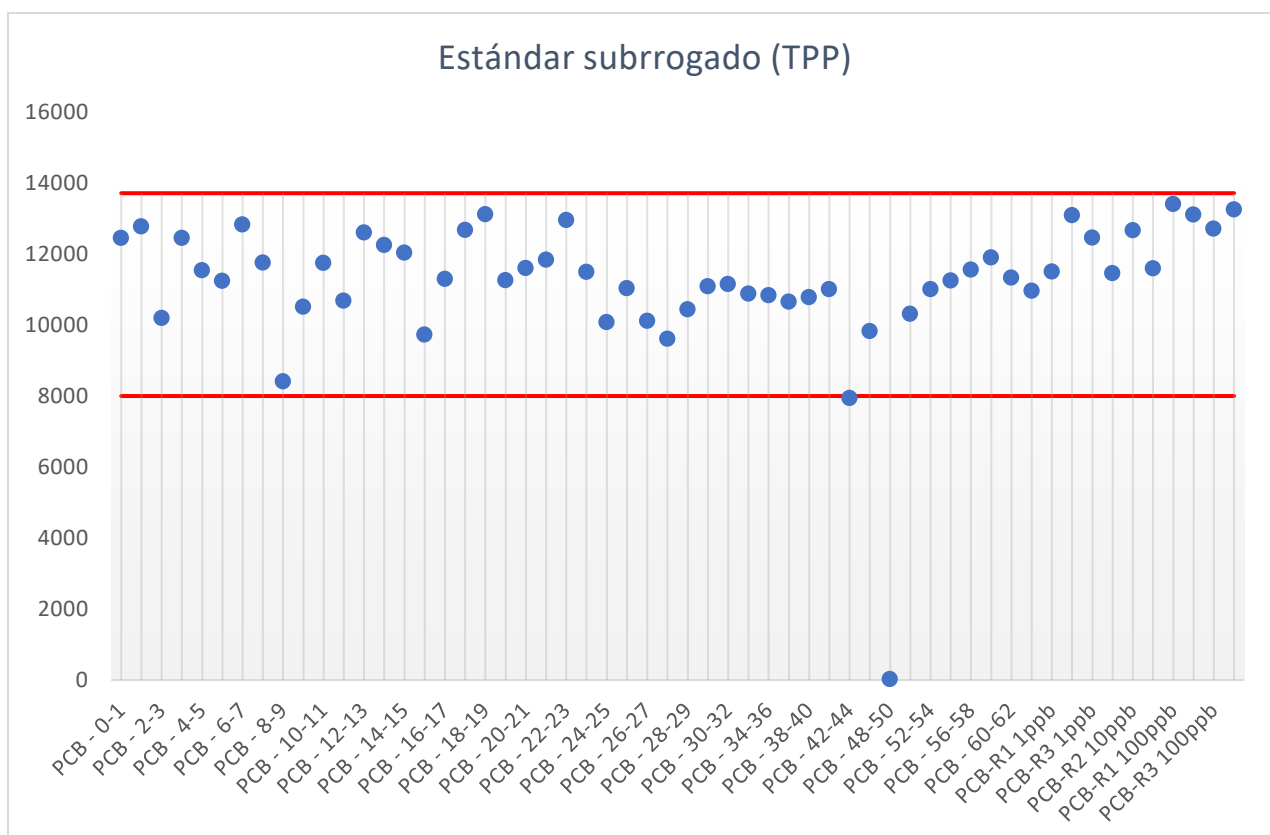
FA17. Fotos de muestra NUT1 – (54-58) en microscopio de luz polarizada



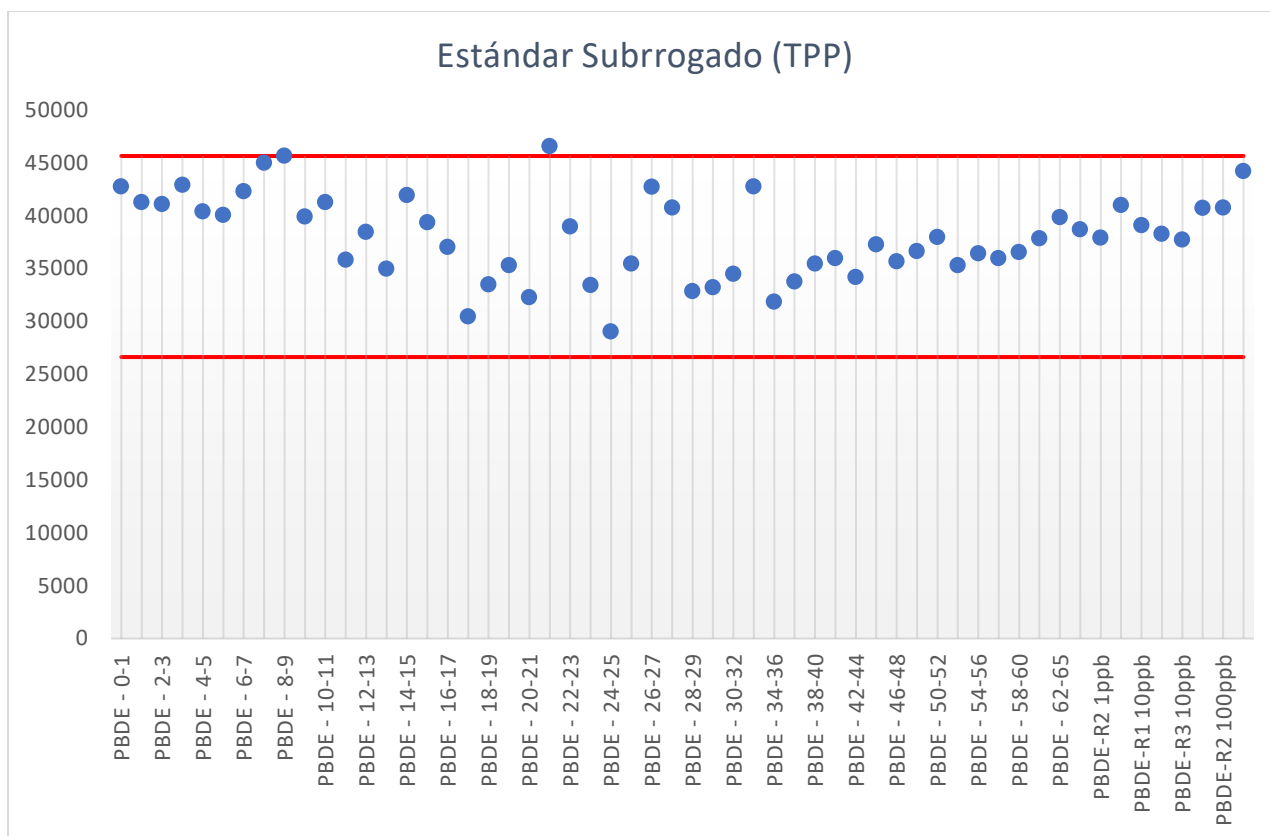
FA18. Fotos de muestra NUT1 – (60-62) en microscopio de luz polarizada



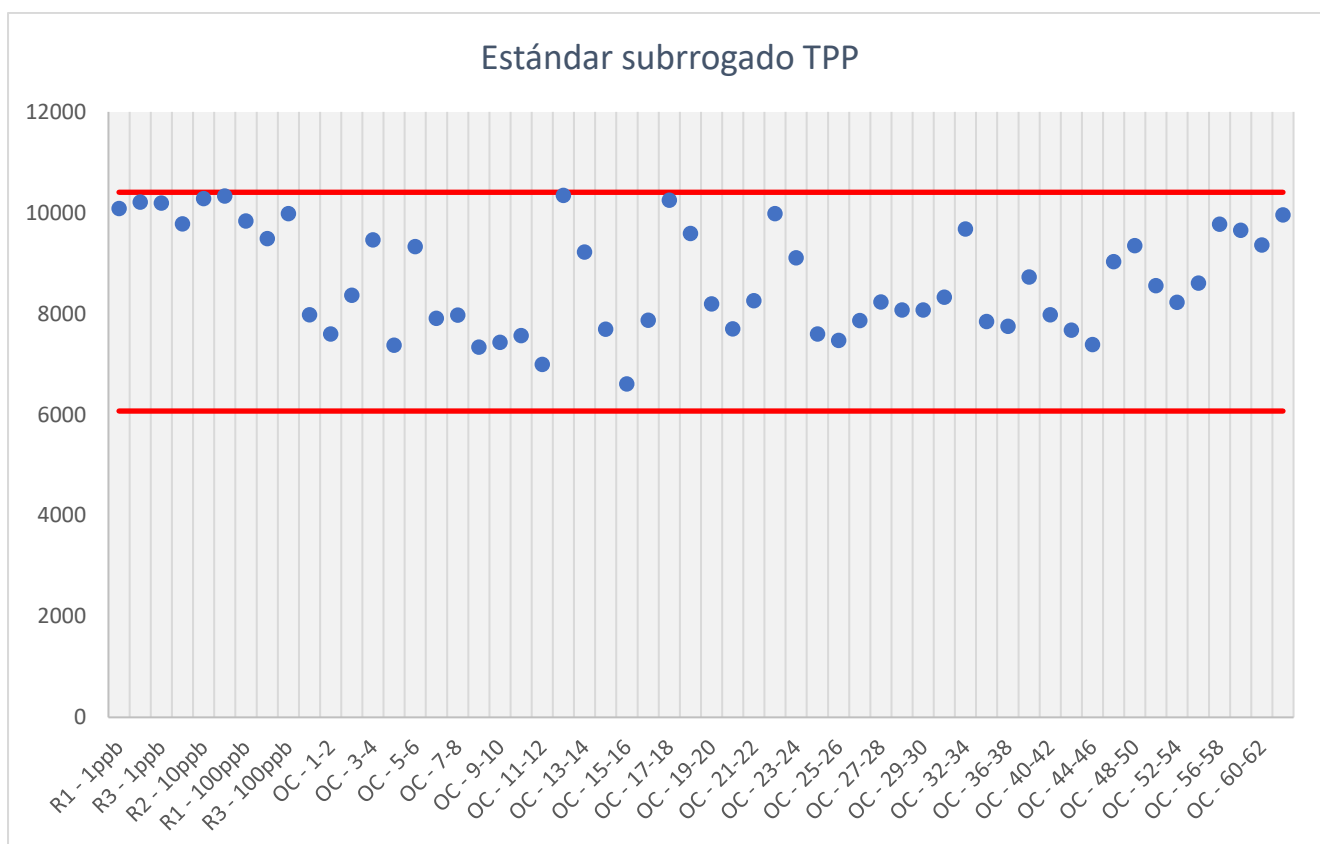
FA19. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de PAHs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.



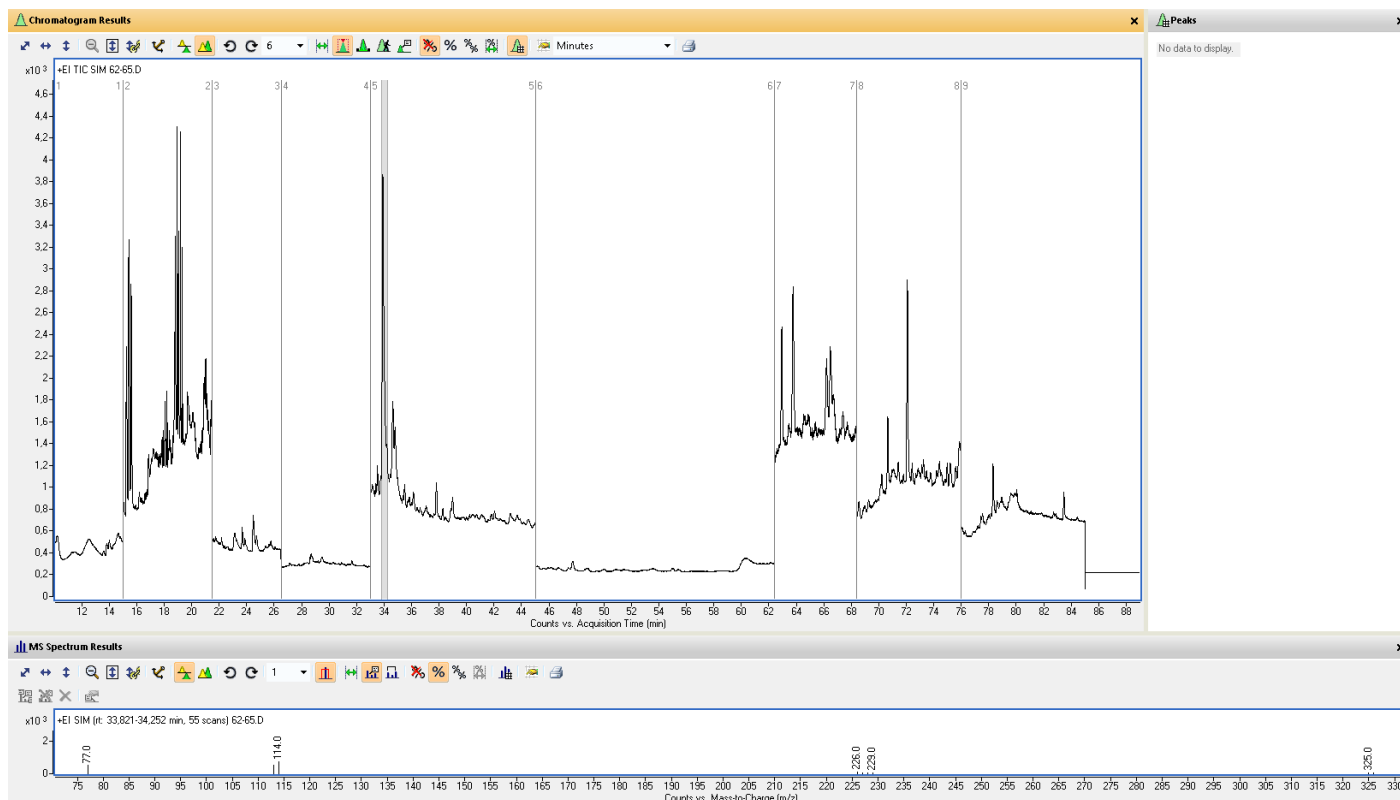
FA20. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de PCBs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.



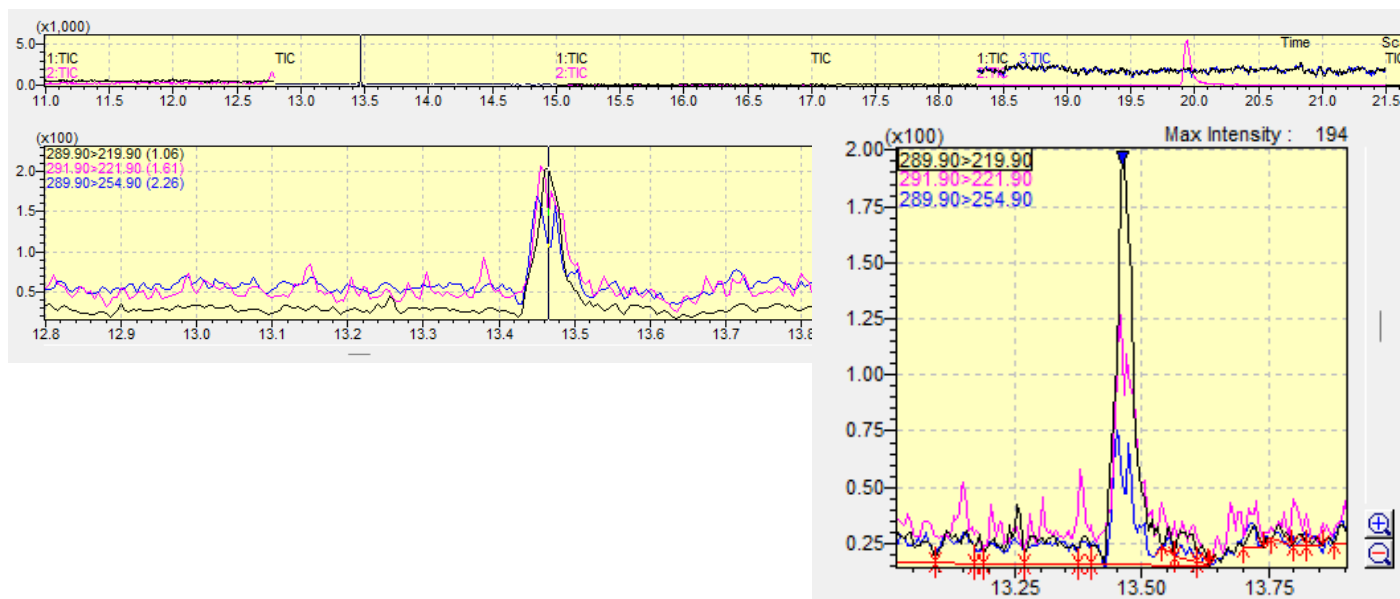
FA21. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de PBDEs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.



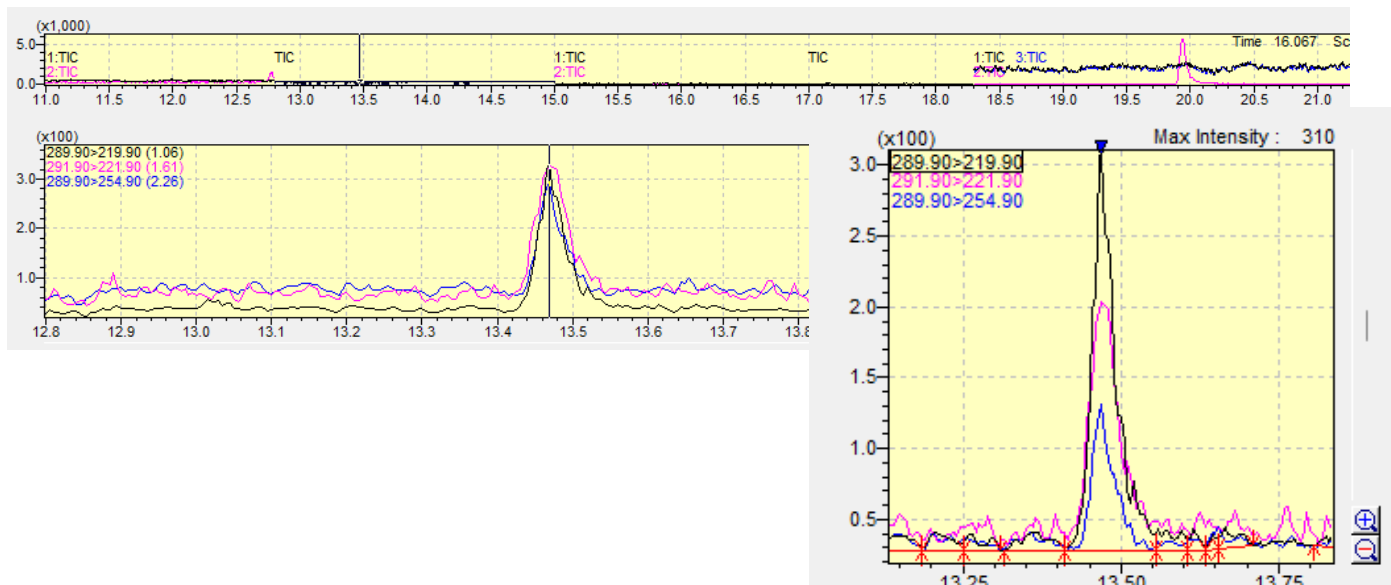
FA22. Gráfico de estándar subrogado durante la corrida analítica de OCs. Las líneas rojas representan los límites admitidos de 70 y 120%.



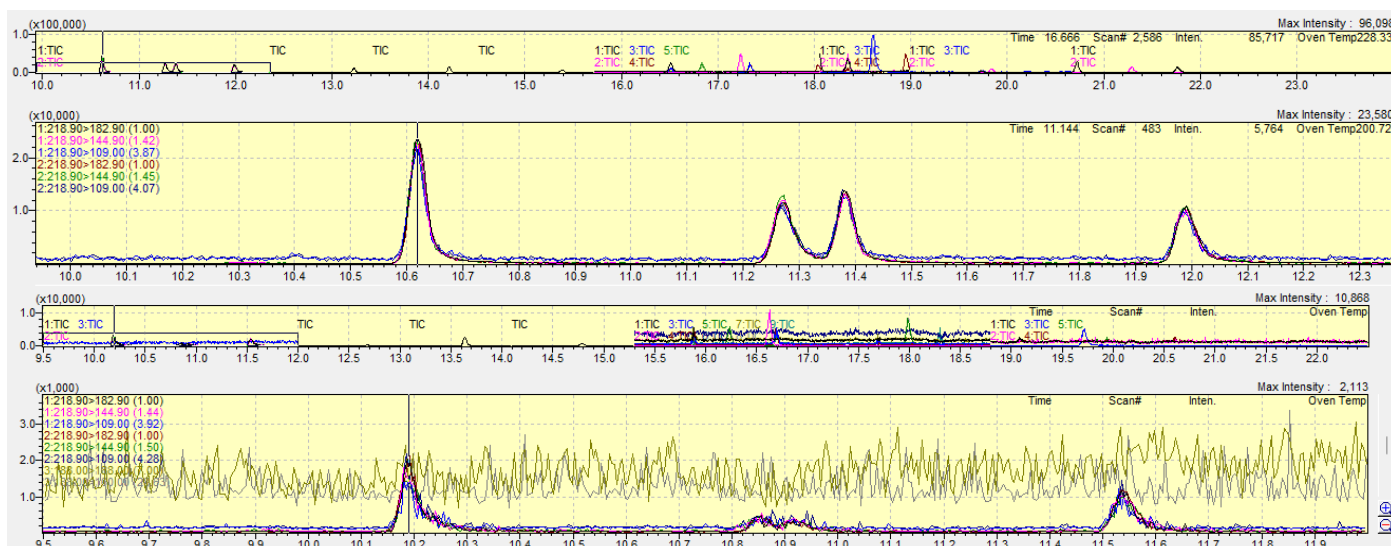
FA23. Cromatograma PAHs de muestra NUT1 – (62-64)



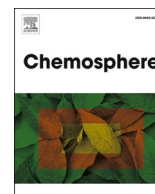
FA24. Cromatograma PCBs de muestra NU1 –(1-2) con pico de PCB52



FA25. Cromatograma PCBs de muestra NU1 – (5-6) con pico de PCB52



FA26. Comparación de cromatogramas del estándar de ASM-093 de AccuStandard a 100 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ inyectado en febrero (arriba) y octubre (abajo) de 2022, donde puede apreciarse la degradación del mismo



Paleoenvironmental characterization and historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of Nutrias Lagoon, Uruguay

Germán Azcune^{a,*}, Laura del Puerto^b, Adriana Blasi^c, Carola Castiñeira^{c,d}, Laura Pérez^e, Hugo Inda^f, Andrés Pérez Parada^a, Laura Fornaro^a

^a Departamento de Desarrollo Tecnológico, Centro Universitario Regional Este, Universidad de la República, Uruguay

^b Polo de Desarrollo Universitario "Aportes a la Gestión Territorial y Producción Responsable en la Región Este: Biodiversidad, Ambiente y Sociedad", Centro Universitario Regional Este, Universidad de la República, Uruguay

^c CONICET - División de Mineralogía, Petrología y Sedimentología, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

^d CONICET - División de Paleontología de Vertebrados, Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Argentina

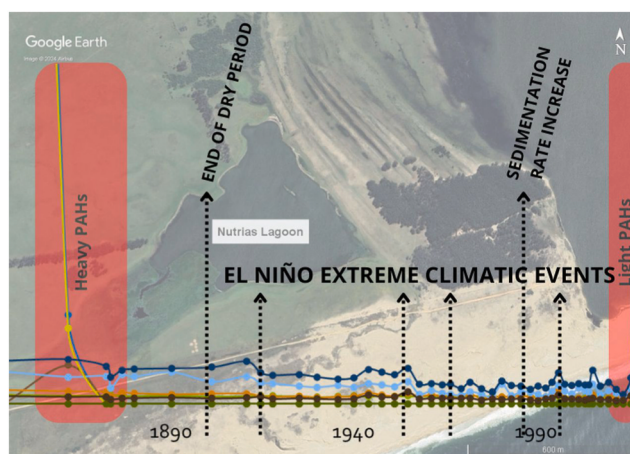
^e Polo de Desarrollo Universitario "Geociencias del Holoceno", Centro Universitario Regional Este, Universidad de la República, Uruguay

^f Departamento de Ecología y Gestión Ambiental, Centro Universitario Regional Este, Universidad de la República, Uruguay

HIGHLIGHTS

- Age was determined and cross-validated using independent dating and stratigraphy.
- The mass accumulation rate aligns with hydroclimatic variations supported by proxies.
- Four mass accumulation peaks align with extreme events, supported by other proxy evidence.
- Long-term eutrophication trends within the lagoon are evident.
- PAH fluctuations suggest fires in the catchment and possible nearby construction activities.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Handling editor: Patryk Oleszczuk

Keywords:

Climatic shift
²¹⁰Pb
 Paleolimnology
 Pollution
 PAHs

ABSTRACT

Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons were assessed in a sediment core retrieved from Nutrias Lagoon, located within the Rocha Lagoon Protected Area along the SE Uruguayan coast. Using ²¹⁰Pb chronology, we reconstructed the historical accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 123 years (1895–2018). This study, the first of its kind in Uruguay, fills a research gap in understanding historical PAH accumulation and source changes. Our examination of dating, geochemical, and sedimentological data unveiled four main events, with minor instances in 1956 ± 5 and 1964 ± 4, and more significant occurrences in 1914 ± 9 and 1997 ± 2. Additionally, two prominent trend shifts were identified, one predating 1900 and the

* Corresponding author.

E-mail address: german.azcune@gmail.com (G. Azcune).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143617>

Received 12 June 2024; Received in revised form 8 September 2024; Accepted 22 October 2024

Available online 23 October 2024

0045-6535/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Nutrias lagoon
Uruguay

other in 1986 ± 2 . Before 1900, a dry spell was apparent, supported by all proxies, alongside a notable surge in heavy polycyclic aromatic hydrocarbons, likely attributed to fires during this arid period. Post- 1986 ± 2 , a rise in sedimentation rates in the lagoon was observed, possibly due to increased rainfall. Also, the eutrophication of the lagoon over the years can be observed. Furthermore, a recent increase in polycyclic aromatic hydrocarbons influx at the core's surface was linked to the construction of a nearby lagoon bridge and associated roadwork. Our findings suggest that atmospheric deposition constitutes the primary source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the lagoon, offering insights into its recent environmental history and basin dynamics. This study establishes a critical baseline for future research in the region and facilitates the development of effective and sustainable environmental management strategies.

1. Introduction

Environmental research has recently gained crucial significance, particularly in assessing aquatic ecosystems vulnerable to anthropogenic pollution. In this context, Nutrias Lagoon in Uruguay emerges as a particularly relevant study area. This is due to its characteristics as a lacustrine system with a small basin and low anthropic impact situated within a protected area (Kruk et al., 2006, 2009). The particular morphometric characteristics of Nutrias Lagoon endow it with the potential to hold a high-resolution sediment profile (Last and Smol, 2002). Consequently, it is an ideal system for generating regional baseline data for the subsequent study of sites where a more significant impact could be assumed. In this regard, understanding the environmental dynamics of Nutrias Lagoon can offer valuable insights into the broader context of pollution impacts and ecosystem health.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are valuable indicators for tracking environmental and human disturbances due to their persistent nature, their ubiquity across various environmental media—including aquatic, terrestrial ecosystems, and the atmosphere (Adeniji et al., 2019)—, as well as their association with specific pollution sources. Their potential for bioaccumulation and biomagnification in ecosystems, along with their regulatory recognition as priority pollutants, makes them critical for environmental assessments (Chang et al., 2018; Lourenço et al., 2023; Smol, 2008; Zhan et al., 2019). PAHs can originate from natural sources, such as forest fires, volcanic eruptions, chemical/biological transformation of natural organic matter (diagenetic origin), and biological processes (biogenic sources), as well as anthropogenic activities, including incomplete combustion of fossil fuels, industrial activities, oil spills, and vehicular emissions (Balcioglu et al., 2020; Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002). The deposition of PAHs in soils and sediments has been found to accelerate due to their higher hydrophobicity and low aqueous solubility (Patel et al., 2020).

The presence and concentration of PAHs vary depending on location and human activities, with some compounds capable of persisting and accumulating in the environment. PAH pollutants have been identified as highly toxic, mutagenic, carcinogenic, teratogenic, and immunotoxicogenic to various life forms (Patel et al., 2020). Their toxicity, combined to the potential for bioaccumulation in aquatic systems, has led to extensive studies (Chang et al., 2018; Sourou et al., 2023). PAHs' enduring resilience enables them to function as reliable long-term indicators of historical contamination events. They are examined within sediment cores, serving as proxies for understanding past natural phenomena like fires or volcanic eruptions, while also facilitating assessments of anthropogenic impacts (Cai et al., 2016; Duodu et al., 2017; Sun et al., 2023; Zhan et al., 2019).

Despite the extensive global and regional studies on PAHs, there is a noticeable research gap in understanding the historical accumulation and changes in PAH sources over time in Uruguay. Previous studies in Uruguay have primarily focused on PAHs in food (García Londoño et al., 2017), and marine-coastal sediments, with a primary emphasis on the heavily impacted Montevideo Bay (Henry Moresco et al., 1993; Venturini et al., 2008, 2015) and its port (Muniz et al., 2004, 2015). To the best of our knowledge, this study is the first to reconstruct the historical

accumulation of PAHs in Uruguay.

Lake monitoring records are essential for understanding ecosystem dynamics and informing environmental management, but they are often limited due to insufficient study at many sites and variations in sampling methods over time (Gros et al., 2023). In contrast, paleolimnological studies, which analyze natural archives preserved in lake sediments, provide insights across much longer timescales. These records allow for the reconstruction of pre-disturbance conditions and the assessment of long-term anthropogenic impacts (Smol, 2019). Moreover, lake sediments continuously integrate materials from surrounding watersheds and aquatic habitats throughout the years, offering comprehensive records of processes within both the lake and its catchment area (Catalan et al., 2013).

In this contribution, we report, through a multidisciplinary approach, $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ dating, sedimentological (grain size, mineralogy and organic matter content) data, and biogenic silica analyses (diatom and opal phytolith content) in a sediment core from de Las Nutrias Lagoon, a small shallow water body from southeastern Uruguay. The lagoon is a suitable place to conduct PAH analysis because it is an isolated coastal system that became separated from the sea and the adjacent Rocha Lagoon at least since 2500 yr BP (Inda et al., 2006) thus accurately reflecting the process that took place in the catchment area in the last centuries. In addition, the fact that land cover in the basin is restricted to small forest patches in a grassland matrix, and the main use is extensive cattle farming supports the choice of this system to understand PAH distribution mechanisms, their temporal patterns, and relationship with historical events and anthropogenic disturbances and activities in the region.

The specific objectives of this research are to: reconstruct the historical accumulation of PAHs in Nutrias Lagoon over the past 120 years; analyze changes in PAH sources and their implications for environmental management; and establish a baseline for future studies in the region. By addressing these questions, this study will contribute to a deeper understanding of the historical dynamics of PAHs in Uruguay, providing crucial information for the implementation of effective and sustainable environmental management strategies.

2. Materials and methods

2.1. Study area

Nutrias Lagoon is situated in the south-east of Uruguay (Fig. 1), within the protected area known as "Paisaje Protegido Laguna de Rocha" which was designated by the Sistema Nacional de Áreas Protegidas (SNAP – National Protected Areas System) of the Uruguayan government. This declaration occurred in 2010 through decree 61/010 (Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, 2010). Additionally, Nutrias Lagoon belongs to a Lacustrine National Park, as proclaimed in 1977 under decree 260/977 (Ministerio de Agricultura y Pesca et al., 1977). The lagoon is part of the UNESCO Biosphere Reserve Bañados del Este designated in 1976 (Ministerio de Educación y Cultura, n.d.). Furthermore, as part of the site, Bañados del Este y Franja Costera was listed in the Ramsar Convention's List of Wetlands of International Importance since 2015 (UNESCO, 2001).

The basin of Nutrias Lagoon is predominantly characterized by meadows interspersed with patches of native forest. It is physically separated from Rocha Lagoon by sandy ridges that formed over the last millennia due to a decline in water levels.

In terms of its morphometric features, Nutrias Lagoon exhibits the following main characteristics: a maximum depth of 1.5 m, an area of 33.8 ha, a perimeter of 5342 m, and a basin area of 44.7 ha (Kruk et al., 2009). It is located within the Chuy formation soil unit, and the primary land use in the surrounding area corresponds to extensive cattle ranching (de Álava et al., 2013). The population in the basin is almost nonexistent, with no industries of any kind present. For a comprehensive overview of Nutrias Lagoon’s primary limnological characteristics, please refer to Table 1 (Kruk et al., 2006, 2009).

2.2. Sampling

Sampling was carried out in February 2018. A 65 cm long sediment core (NUT1) was hand-taken with a 150 mm internal diameter corer at the deepest part of the lake (34°40'50.8" S, 54°17'42.0" W). After retrieval, the core was immediately sealed and kept in the dark at 4 °C prior to laboratory analyses (García-Rodríguez, 2002a).

NUT 1 was split lengthwise into two halves and lithologically described according to the Munsell color chart, grain size, and texture. Then, it was sub-sampled into 1 cm intervals up to 30 cm and at 2 cm intervals below 30 cm. The subsamples were stored at 4 °C, awaiting laboratory analyses.

2.3. ²¹⁰Pb/¹³⁷Cs dating

NUT 1 samples were dried at 60 °C until reaching constant weight, after removing stones and plant remains. After drying, samples were sieved using a standard 2 mm mesh size and homogenized. The samples were placed into 35 mm diameter and 10 mm height Petri dishes, hermetically sealed, and stored for at least four weeks until attaining radioactive secular equilibrium between ²²⁶Ra and its short-lived progeny (Azcune et al., 2020).

The activity concentrations of ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, and ¹³⁷Cs were measured

Table 1
Main limnological characteristics of Nutrias Lagoon (Kruk et al., 2006, 2009).

Secchi disc	0.5 m
Suspended solids	8.2 mg/L
Chlorophyll-a	3.34 mg/L
Light attenuation coefficient	4.32 m ⁻¹
Annual Average Temperature	24 °C
Dissolved Oxygen	7.1 mg/L
Conductivity	30 µS/cm
pH	6.8
Soluble reactive phosphate	16.65 mg/L
Total phosphate	99.8 mg/L
Nitrate	110.6 mg/L
Ammonia	12.4 mg/L
Total Nitrogen	1136 mg/L
Reactive Silicate	203 mg/L
Chromophoric dissolved organic matter	4.4 nm ⁻¹

using a high-resolution gamma ray spectrometry system with a high-purity germanium detector AMETEK/ORTEC GMS35P4-76-RB for 150.000 s. For efficiency calibration, an IAEA 385- Irish sea sediment was prepared and measured under the same conditions as the core samples, correcting by autoabsorption.

Age calculation was performed by the Constant Flux model (CF) (Appleby and Oldfield, 1978; Sanchez-Cabeza et al., 2012). To enhance the confidence of ²¹⁰Pb chronologies, validation was conducted using independent dating models and stratigraphic markers (Appleby, 2001; Jupin et al., 2023). Bayesian ²¹⁰Pb dating (Aquino-López et al., 2018), using the rPlum package, was used for comparing with CF models (Aquino-López et al., 2020). Additionally, ¹³⁷Cs was measured as stratigraphic marker, to identify periods of maximum fallout for atmospheric anthropogenic nuclear contamination (Sanchez-Cabeza et al., 2012).

2.4. Sedimentology

For granulometric studies, the sediment was mechanically disaggregated using a rubber mallet, and then treated with hydrogen peroxide at 6% (20 vol) to eliminate organic matter. Sediment sizes were



Fig. 1. Study area geographic location.

expressed as Φ units ($\Phi = \log 2$ (grain size, mm) (Wentworth, 1922)). Wet sieving was performed to separate sediments larger than 4 Φ degrees from smaller ones. Coarse grain sediments were dried and sieved in a sieve column with a resolution of 1 Φ degree. In contrast, fine grains were deflocculated with sodium hexametaphosphate 4% and separated by decantation (pipette method), as explained by Carver and Douglas (1972), and Day (1965). The sediments were texturally classified *sensu* Folk (1954). Granulometric data were statistically processed following Folk et al. (1970), and Folk and Ward (1957).

Microscope and loupe observation of sediments was performed to determine the composition of eight samples, corresponding to key selected samples for each stratigraphic unit. Microscope and loupe observations were carried out with a Zeiss PHOMI III Pol. and a NIKON SMZ445, respectively. The obtained data were correlated to X-ray diffraction (XRD) measurements. Powder X-ray diffraction studies were conducted in a Panalytical - Empyrean diffractometer using a Cu K α radiation ($K\alpha = 0.15418$ nm) and a nickel filter.

Sequential loss on ignition (LOI) was performed for estimating organic matter and carbonate content, by heating the samples in a muffle furnace. Firstly, samples were oven-dried to constant weight at 105 °C for 24 h. Then, organic matter was combusted at 550 °C for 4 h to ash and carbon dioxide. Finally, carbonates were combusted at 950 °C for 2 h to carbon dioxide, as explained by Heiri et al. (2001).

Biogenic silica analysis was also performed by separating it from the sediment matrix by the method reported by Madella et al. (1998), and then identifying biogenic silica structures (i.e., diatoms valves, chrysophytes cysts, phytoliths, and sponge spicules) by microscopy, determining absolute abundances and ratios.

2.5. PAH analysis

PAHs standard solution in dichloromethane: benzene (1:1) was purchased from AccuStandard (CT, USA) at a level of 500 $\mu\text{g/mL}$, containing 24 PAHs: acenaphthene, acenaphthylene, anthracene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(c)phenanthrene, benz[a]pyrene, benz[e]pyrene, chrysene, dibenz(a,h)anthracene, dibenz[a,h]pyrene, dibenz[a,i]pyrene, dibenz[a,l]pyrene, 7,12-dimethylbenz(a)anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, 3-methylcholanthrene, naphthalene, phenanthrene, and pyrene.

PAHs were extracted from 10 g of the raw sample by a modified QuEChERS extraction, assisted with sonication (Anastassiades et al., 2003, 2007; Pareja et al., 2022). The sample was sonicated for 20 min with 10 mL of acetone: hexane (1:1) in a 50 mL centrifuge tube. Afterwards, 4g of MgSO_4 and 1g of NaCl were added. The tube was hand-shaken for 1 min and then centrifuged for 10 min at 4000 rpm. 1 mL of the organic layer was filtered by a 0.22 μm PTFE filter and placed in a vial for chromatographic analysis. Obtained samples were analyzed in an Agilent Technologies 7890B gas chromatographer (GC) coupled with an Agilent Technologies 5977B mass spectrometer (MS), using a capillary column Thermo Scientific GC TraceGOLD TG-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm). 2 μL were injected in Splitless mode at 250 °C. Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1 mL/min. The GC oven program is shown below in Table 2, with a total runtime of 89 min. The mass detector operated in electron impact ionization mode with an

Table 2
GC oven temperature program.

Heating ramp (°C.min ⁻¹)	Temperature (°C)	Hold (min)
	80	10
10	180	5
10	220	31
10	250	5
10	280	5
10	310	10

ionization energy of 70 eV. The GC-MS was used in Selective Ion Monitoring (SIM) mode. For all analyses, a source temperature of 250 °C and a quadrupole temperature of 150 °C were employed. Each sample was analyzed individually due to the limited quantity of sample available, as these were sediment core samples and had to be divided among multiple analyses.

SANTE guideline quality control and quality assurance (QA/QC) criteria were used for identification of compounds through GC-MS: three ions were used, the ion ratio from sample extracts was required to be within $\pm 30\%$ (relative) of the average of calibration standards from the same sequence, and the analyte peaks from the three ions had to fully overlap (European Commission, 2021). The limit of quantification (LOQ) was determined also according to SANTE criteria, as the lowest recovery level with recoveries between 70 and 120%, with a maximum relative standard deviation (%RSD) of 20%. The LOQ was 50 $\mu\text{g/kg}$ for naphthalene and acenaphthene, and 10 $\mu\text{g/kg}$ for all other compounds. Due to co-elution, the peaks of 7,12-dimethylbenz(a)anthracene, benz[a]pyrene, benz[e]pyrene, and benzo(b)fluoranthene could not be separated from each other, so they were determined as a sum peak, with a LOQ of 10 $\mu\text{g/kg}$. For QA/QC purposes, triphenylphosphate (TPP) was used as a surrogate standard, with recoveries between 85 and 112% throughout the set of samples. Procedural blanks were also included. Quantification was performed by external calibration curve. Calibration curves were runned twice, at the beginning and at the end of the sequence. The second calibration curve exhibited instrumental repeatability throughout the entire analysis. The spiked recoveries were in the range of 73 and 110%, with a maximum %RSD of 16%.

3. Results

NUT 1 sediment core presented 3 different stratigraphic units (SU). The first one, from the surface to 11 cm, had low compaction and an absence of vegetation remains. The second SU goes from 11 to 52 cm, with medium compaction, and little vegetation remains. The last SU goes from 52 to 65 cm, with high compaction, and many vegetation remains. The entire sedimentary column presented a uniform color, 10 YR 2/1 (black).

3.1. $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ dating

As shown in Fig. 2, ^{226}Ra activity concentration oscillates around a constant value (4.9 Bq/kg), as it only depends on the radioactive decay of ^{238}U natural series. At the same time, ^{210}Pb presents an exponential decay from the surface (51.9 Bq/kg) up to a constant activity concentration (50 cm–9.0 Bq/kg), representing the exponential part the excess ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) deposited by rain, and the constant part the curve the ^{210}Pb coming from ^{238}U series decay in the soil, and in equilibrium with ^{226}Ra (Sanchez-Cabeza et al., 2012).

The sediment core exhibited a complete inventory of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$,

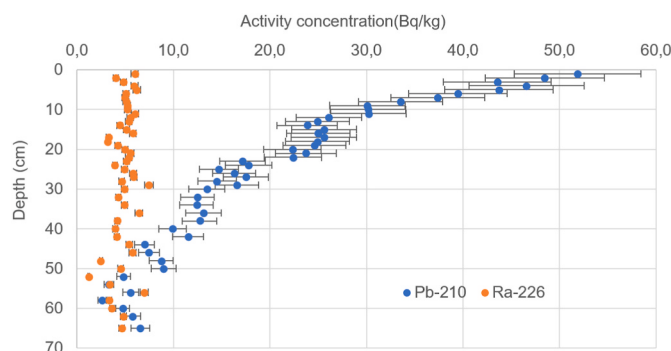


Fig. 2. ^{226}Ra and ^{210}Pb activity concentration vs. depth (represented with red and blue dots, respectively).

allowing the utilization of the constant flux model (Appleby and Oldfield, 1978). This model assumes that the annual amount of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ per unit area is constant, a more robust assumption compared to constant activity models (Robbins and Edgington, 1975) and constant flux and constant sedimentation models (Brugam, 1978) for areas with annual precipitation variability and the presence of other erosive processes (Fernández García, 2012), typical conditions in a coastal lagoon such as the study area. The results of this age/depth model are presented in Fig. 3. With a total inventory of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ of $1841 \pm 59 \text{ Bq m}^{-2}$, the calculated flux of ^{210}Pb for this model was $57 \pm 2 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, comparable to the atmospheric flux in the latitudinal band of $30^\circ - 50^\circ\text{S}$, which is $53 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Preiss et al., 1996).

The CF model generated was compared to the Bayesian Plum model. As observed in Fig. 4, the models are highly comparable, with concordant values up to the depth of 48 cm (around the year 1900 CE, ^{210}Pb methods' limit). The CF and Plum's confidence intervals overlapped, being both similar and credible. The separation of both curves with depth might be caused by CF's rapid accumulation rate when reaching the bottom of the inventory. This is caused because if the basis of the logarithmic age/depth function ($x = \lambda^2 \log \frac{A(0)}{A(x)}$), where when $A(x)$ tends to 0, the age function tends to infinity, resulting in an increase of accumulation rates (Aquino-López et al., 2020).

The CF model generated was assessed by the ^{137}Cs activity concentration. As observed in Fig. 5, the ^{137}Cs profile shows a peak in the year 1967. Since the plotted age corresponds to the calculated average for the core section, and the ^{137}Cs peak aligns with the section between 23 and 24 cm depth, dating back to the years 1966 ± 4 and $1969 \pm 4 \text{ CE}$, the model is validated concerning the ^{137}Cs fallout, which, for the latitude of Uruguay, should be associated with the year 1964–1965 (Cambray et al., 1989; Turney et al., 2018), or as is recently discussed by Chaboche et al. (2022), 1967. The presence of nonzero ^{137}Cs values from the dated maximum depth and their increase towards the years of the peaks may be attributed to the post-deposition vertical mobility of this radionuclide in the sediment (Foster et al., 2006). Bayesian Plum model was also validated by ^{137}Cs stratigraphic marker, with its maximum between years 1962 ± 5 and $1965 \pm 5 \text{ CE}$.

Fig. 6 presents the Mass Accumulation Rate (MAR) concerning the CE-calculated dates according to the CF model for the NUT1 core. Three stages are observable in it, with an initial growth phase from dates before 1900 to around 1940. Subsequently, there is a stabilization in MAR at approximately $(0.091 \pm 0.003) \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ until around 1986, when it increases to an average of approximately $(0.119 \pm 0.003) \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Four peaks can be observed, corresponding to the years 1914 ± 9 , 1956 ± 5 , 1964 ± 4 , and 1997 ± 2 , with the first and last being more intense than the preceding ones.

3.2. Sedimentology

Fig. 7 show the grain size distribution with depth. Sections between 48 and 52 cm show a significant input of coarse grain. Further along,

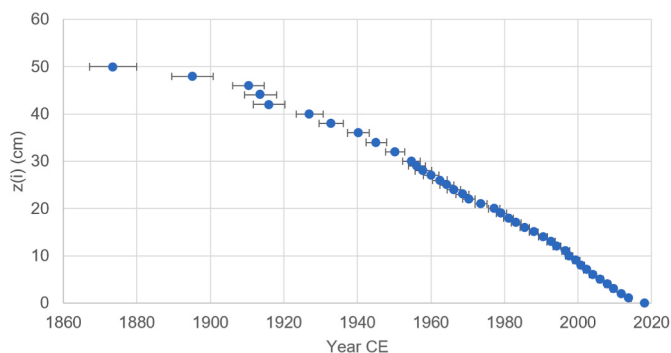


Fig. 3. NUT 1 Constant Flux age/depth model.

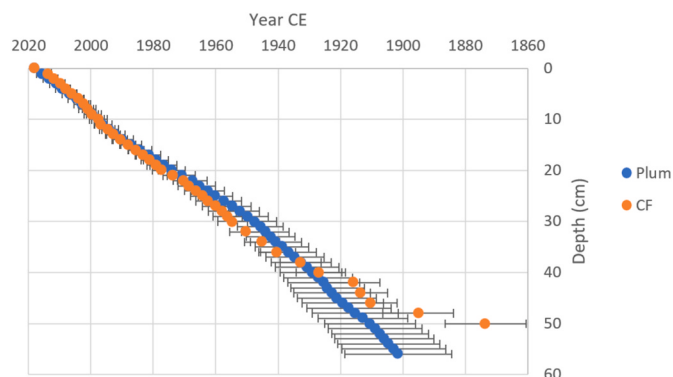


Fig. 4. Comparison of CF and Bayesian Plum models.

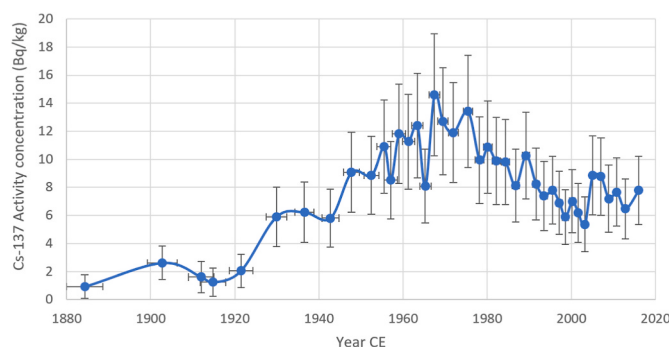


Fig. 5. CF model's ^{137}Cs activity concentration profile.

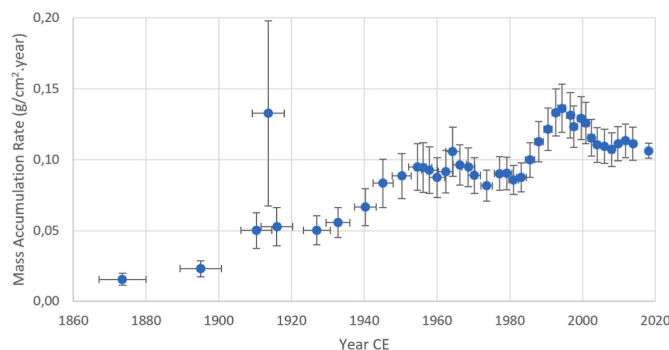


Fig. 6. Mass accumulation rate age profile.

there is a peak in silt input, for the section from 11 to 13 cm. The granulometric analysis studied according to the coefficients proposed by (Folk and Ward, 1957) and the categories suggested by the sand-silt-clay triangle proposed by Folk (1954), and Folk et al. (1970), indicates that the core is mainly composed of silt sediment, with the exception around 50 cm, where sandy-silt sediment is found. The distributions show negative kurtosis and poor grain size selection, with positive skewness, except for the aforementioned zone, which exhibits very poor grain size selection, symmetry, and positive kurtosis.

In terms of compositional study, a proportion of approximately 70/30 quartz/feldspar was found consistently throughout the core sample. From depths of 4–6 cm onwards, volcanic glasses of the Andean source are also present, mainly in the silt fraction, although minor compared to the overall composition. These glasses appear angular and show no significant signs of transport.

In Fig. 8, the profiles of moisture, organic matter, biogenic silica, and the diatom/chrysophyte ratio (Smol, 1985) can be observed. Below 50 cm, an increase in organic matter up to nearly 60% can be observed,

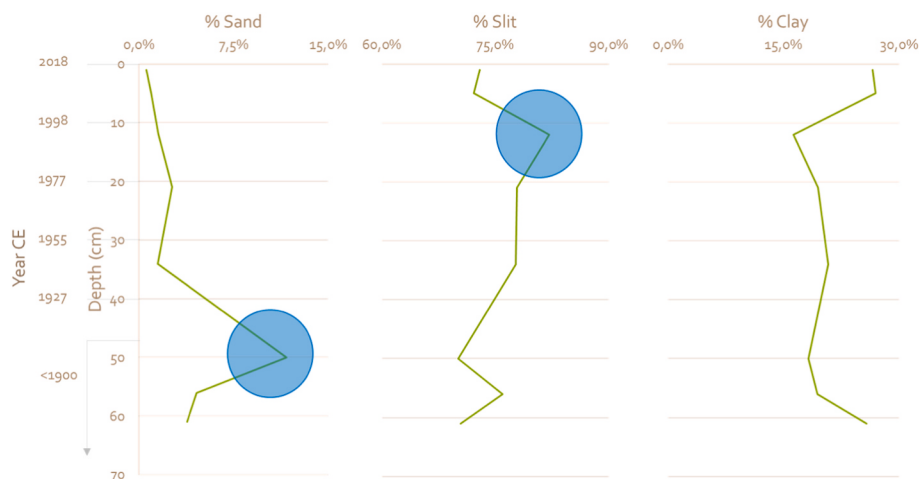


Fig. 7. NUT1 Grain size/depth (year CE) distribution. Percentages of sand, silt and clay are expressed as weight/weight.

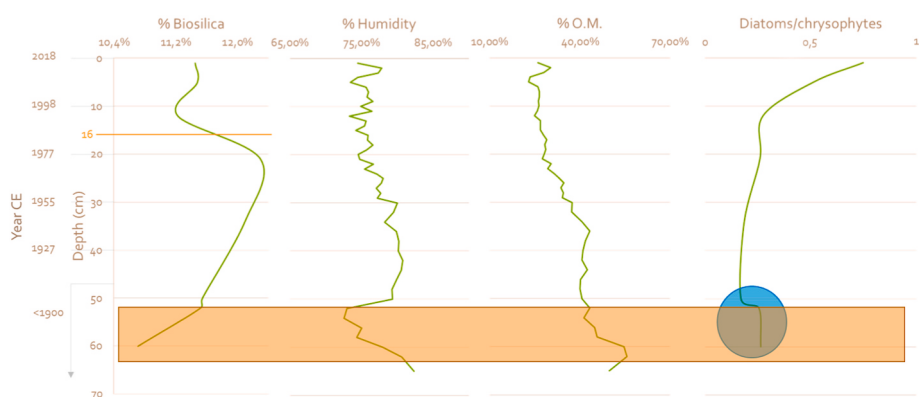


Fig. 8. Geochemical and biological proxies depth (year CE) profile. Percentages of biosilica, humidity, and organic matter are expressed as weight/weight. The diatom-to-chrysophyte ratio was calculated based on the number of individuals.

while humidity decreases. Also, the increase of diatoms corresponds mainly to small fragilarioid diatoms that appear mainly in these sections. Also a reduction in the total biosilica percentage can be seen. Above 50 cm there is an exponential increase in the diatom/chrysophyte ratio. Around 1975 a peak in the total biosilica percentage can be seen. In the two shallowest points a plateau can be also seen in the graph of % biosilica vs. depth.

3.3. PAH analysis

Regarding the analysis of PAHs, only 9 out of the 24 analytes were found in the sediment core (Table 3). In the cases of fluorene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, and benzo(c)phenanthrene, they were detected throughout the sediment core between the limit of detection (LOD) and the LOQ. Furthermore, fluorene exhibited a value above the LOQ (15.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$) at the surface level. Naphthalene and phenanthrene also showed similar surface behavior, reaching concentrations of 128.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 33.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Additionally, phenanthrene showed measurable values at other levels of the sediment core, but only slightly above the LOQ, with a higher concentration at the base. Particularly noteworthy is the presence of Dibenzo (a,l)pyrene (11.4 ppb) at the base of the sediment core, along with high concentrations of Dibenzo (a,h)anthracene and Indeno (1,2,3-cd)pyrene (633.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 569.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively).

4. Discussion

The MAR initial growth phase from dates before 1900 to around 1940 can be linked to the end of the Little Ice Age (del Puerto et al., 2011; Piovano et al., 2002), marking the conclusion of a regional dry period and a gradual rise in precipitation. The observed increase in sedimentation around 1986 could be explained by the historical upward trend in total annual precipitation, as indicated by historical climatic data from the Rocha rain gauge station. Precipitation was observed to be less than 900 $\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$ until the 1980s and increased to more than 1100 $\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$ thereafter (García-Rodríguez et al., 2002b). This same trend was observed regionally, in Argentina, and was identified as a hydroclimatic shift that occurred after the late 1970s (Córdoba et al., 2014).

The four main MAR peaks reveal additional connections to regional climatic events. The first peak, in 1914, aligns with a precipitation peak around that time, as depicted in Harris et al. (2020, 2014), corresponding to an El Niño event (University of Illinois, n.d.). Lesser but still notable peaks in 1956 and 1964 similarly align with El Niño periods, while the significant 1997 peak corresponds to one of the strongest El Niño events of the 20th century (Rein, 2007).

Grain size variability also reflects these events. Coarser grains in the 48–52 cm section suggest a substantial sediment influx during an intense rainfall event following a dry period, previously identified around 1914 $\pm$ 9. Later, a peak in silt content between 1993 $\pm$ 2 and 1997 $\pm$ 2 aligns with increased rainfall but with more vegetative cover, corresponding to the strong El Niño event in 1997 $\pm$ 2. Granulometric analysis further

Table 3

PAHs vertical distribution in NUT 1 core, expressed in µg/Kg wet weight. Semi-quantitative results (between LOD and LOQ) are shown in yellow, while quantitative results (>LOQ) are shown in red.

Section depth (cm)	Benzo(c) phenanthrene	Dibenzo (a,h) anthracene	Dibenzo (a,l) pyrene	Fluoranthene	Fluorene	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	Naphtalene	Phenanthrene	Pyrene
0–1	2,7	<LOQ	<LOQ	2,7	15,3	<LOQ	128,9	33,4	2,7
1–2	2,3	<LOQ	<LOQ	2,1	4,2	<LOQ	<LOQ	7,6	2,4
2–3	2,1	<LOQ	<LOQ	1,7	2,3	<LOQ	<LOQ	2,9	1,1
3–4	2,1	<LOQ	<LOQ	1,9	3,2	<LOQ	<LOQ	4,2	1,0
4–5	1,9	<LOQ	<LOQ	1,7	3,9	<LOQ	<LOQ	6,4	1,2
5–6	2,2	<LOQ	<LOQ	1,3	2,9	<LOQ	<LOQ	5,3	1,3
6–7	2,6	<LOQ	<LOQ	2,7	5,8	<LOQ	<LOQ	10,0	1,7
7–8	2,0	<LOQ	<LOQ	2,1	3,4	<LOQ	<LOQ	5,6	1,5
8–9	1,8	<LOQ	<LOQ	1,4	3,9	<LOQ	<LOQ	5,6	1,1
9–10	1,7	<LOQ	<LOQ	1,8	4,7	<LOQ	<LOQ	6,0	1,3
10–11	2,1	<LOQ	<LOQ	2,1	3,0	<LOQ	<LOQ	5,5	1,4
11–12	1,7	<LOQ	<LOQ	1,6	3,8	<LOQ	<LOQ	5,9	1,5
12–13	2,2	<LOQ	<LOQ	4,1	5,4	<LOQ	<LOQ	9,2	2,6
13–14	2,4	<LOQ	<LOQ	2,8	3,7	<LOQ	<LOQ	6,3	1,7
14–15	2,1	<LOQ	<LOQ	2,0	2,1	<LOQ	<LOQ	4,7	1,5
15–16	2,1	<LOQ	<LOQ	1,6	2,8	<LOQ	<LOQ	5,2	1,0
16–17	2,2	<LOQ	<LOQ	2,0	3,4	<LOQ	<LOQ	4,3	1,2
17–18	2,4	<LOQ	<LOQ	2,4	3,7	<LOQ	<LOQ	5,3	1,6
18–19	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	2,5	<LOQ	<LOQ	5,4	1,5
19–20	2,1	<LOQ	<LOQ	2,1	5,8	<LOQ	<LOQ	6,7	1,3
20–21	2,2	<LOQ	<LOQ	2,1	2,0	<LOQ	<LOQ	3,5	1,6
21–22	2,3	<LOQ	<LOQ	1,5	2,8	<LOQ	<LOQ	4,4	1,1
22–23	2,4	<LOQ	<LOQ	3,0	3,6	<LOQ	<LOQ	6,4	1,8
23–24	2,1	<LOQ	<LOQ	1,9	2,4	<LOQ	<LOQ	4,6	1,6
24–25	2,3	<LOQ	<LOQ	1,9	2,9	<LOQ	<LOQ	5,7	1,7
25–26	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	3,1	<LOQ	<LOQ	5,6	1,7
26–27	2,4	<LOQ	<LOQ	2,7	3,9	<LOQ	<LOQ	6,1	1,8
27–28	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	2,9	<LOQ	<LOQ	5,8	1,6
28–29	2,4	<LOQ	<LOQ	3,2	6,6	<LOQ	<LOQ	10,4	3,6
29–30	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	5,2	<LOQ	<LOQ	8,6	2,1
30–32	2,4	<LOQ	<LOQ	2,6	5,6	<LOQ	<LOQ	9,3	2,0
32–34	2,2	<LOQ	<LOQ	3,3	5,9	<LOQ	<LOQ	10,2	2,6
34–36	2,4	<LOQ	<LOQ	2,2	4,9	<LOQ	<LOQ	7,7	1,6
36–38	2,2	<LOQ	<LOQ	2,1	5,4	<LOQ	<LOQ	7,3	1,4
38–40	2,1	<LOQ	<LOQ	1,9	4,9	<LOQ	<LOQ	7,9	1,5
40–42	2,3	<LOQ	<LOQ	2,3	5,3	<LOQ	<LOQ	8,6	1,7
42–44	2,4	<LOQ	<LOQ	2,0	5,9	<LOQ	<LOQ	8,4	1,5
44–46	2,4	<LOQ	<LOQ	2,3	6,2	<LOQ	<LOQ	9,2	2,1
46–48	2,3	<LOQ	<LOQ	3,1	8,1	<LOQ	<LOQ	12,5	1,8
48–50	2,2	<LOQ	<LOQ	3,0	6,6	<LOQ	<LOQ	10,8	1,6
50–52	2,5	<LOQ	<LOQ	2,8	9,4	<LOQ	<LOQ	10,5	1,9
52–54	2,3	<LOQ	<LOQ	3,2	8,0	<LOQ	<LOQ	10,3	1,7
54–56	2,4	<LOQ	<LOQ	3,4	8,6	<LOQ	<LOQ	10,0	1,7
56–58	2,6	<LOQ	<LOQ	2,2	4,6	<LOQ	<LOQ	8,0	1,3
58–60	2,5	<LOQ	<LOQ	3,5	8,1	<LOQ	<LOQ	11,1	2,2
60–62	2,5	26,2	11,4	3,8	8,0	22,3	<LOQ	13,1	2,1
62–65	2,8	633,3	<LOQ	4,2	9,5	569,8	<LOQ	12,7	2,3

supports the conclusion that sediment input is primarily driven by wind transport and gentle runoff, except during major rainfall events, where larger material is washed into the system, likely from bare soil.

The consistent sediment composition throughout the core suggests that the primary sediment source is intra-basin. However, the presence of angular volcanic glass in the 4–6 cm section, with minimal signs of transport, points to a minor extra-basinal contribution, likely from atmospheric deposition.

Moisture, organic matter, and biogenic silica profiles, along with the diatom/chrysophyte ratio, point to a significant reduction in the lagoon's water column before 1900. Indicators of this include increased organic matter, decreased humidity, and the presence of plant remains, even though the lagoon currently lacks submerged vegetation (Kruk et al., 2006). The dominance of small fragilarioid diatoms, typical of shallow and dry environments, and a reduction in total biosilica further support the occurrence of a dry period before 1900.

Following this dry phase, the exponential rise in the diatom/chrysophyte ratio after 1900 suggests an increase in the lagoon's trophic state (Smol, 1985). Although a peak in total biosilica is noted around 1975, it coincides with an increase in MAR around 1986, resulting in the

dilution of biogenic silica by terrigenous material. Adjusting for the sedimentation rate, there is still evidence of a steady rise in biogenic silica, reinforcing the hypothesis of increased nutrient levels in the system. Organic matter levels follow a similar pattern, suggesting the same processes. The biosilica plateau at shallow depths, followed by a decline around 1998, can be explained by heightened terrigenous input due to the 1997–1998 El Niño event, one of the most intense in the last 1000 years (Rein, 2007).

The widespread presence of lower molecular weight PAHs, such as fluorene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, and benzo(c)phenanthrene, throughout the core can be attributed to their high mobility and low molecular weight, making them ubiquitous in the environment. While acenaphthene and naphthalene would be expected to behave similarly, they were not detectable due to their higher LOD and LOQ.

The surface behavior of fluorene, naphthalene, and phenanthrene, observed between 2014 ± 1 and 2018, likely reflects the impact of nearby construction activities. These activities were primarily related to the building of a bridge over a lagoon about 30 km away, along with associated roadworks (Bremermann, 2018). The detection of these substances underscores the sensitivity of the analytical methods used, as

well as their relevance to atmospheric pollution. Remarkably, these pollutants were measured despite the fact that the bridge and road in question are only used for tourism during two months of the year.

Additionally, the detection of higher molecular weight PAHs, such as Dibenzo (a,l)pyrene, Dibenzo (a,h)anthracene, and Indeno (1,2,3-cd) pyrene, typically linked to smoke and characterized by lower volatility, supports the hypothesis of a dry period associated with the last phase of the Little Ice Age. The severe drought conditions may have triggered local fires, which in turn produced these compounds through incomplete combustion.

5. Conclusions

The Nutrias Lagoon presents an exceptional system for paleoenvironmental reconstruction due to its highly detailed sediment profile record. The ^{210}Pb dating method employed was robust, demonstrating consistency between the two compared techniques and further validated by ^{137}Cs analysis. Through the integration of dating, geochemical, and sedimentological data, our study reveals four significant events, with minor fluctuations noted in 1956 ± 5 and 1964 ± 4 and more pronounced occurrences in 1914 ± 9 and 1997 ± 2 . Additionally, two notable shifts in trends were identified, one predating 1900 and another in 1986 ± 2 .

Pre-1900, a period of aridity is evident, supported by all proxies, accompanied by a marked increase in heavy PAHs, likely attributed to fires during this dry spell. Post-1986 ± 2 , a notable rise in sedimentation rates within the lagoon was observed, potentially linked to heightened rainfall. Moreover, evidence of eutrophication over the years is apparent. Furthermore, a recent surge in PAH influx at the core's surface was linked to the construction of a nearby lagoon bridge and associated roadwork.

Our findings indicate atmospheric deposition as the primary source of PAHs in the lagoon, providing valuable insights into its contemporary environmental history and basin dynamics. This study establishes a crucial baseline for future research in the region, facilitating the development of effective and sustainable environmental management strategies.

Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work the author used ChatGPT/OpenAI in order to improve language and readability. After using this tool/service, the author reviewed and edited the content as needed and takes full responsibility for the content of the publication.

CRediT authorship contribution statement

Germán Azcune: Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Laura del Puerto:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Adriana Blasi:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Carola Castiñeira:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Laura Pérez:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Hugo Inda:** Writing – review & editing, Conceptualization. **Andrés Pérez Parada:** Writing – review & editing, Supervision, Resources. **Laura Fornaro:** Writing – review & editing, Supervision, Resources.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- Adeniji, A.O., Okoh, O.O., Okoh, A.I., 2019. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediment of Buffalo river estuary, South Africa and their health risk assessment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 76, 657–669. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00617-w>.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86, 412–431. <https://doi.org/10.2478/s11687-011-0011-9>.
- Anastassiades, M., Scherbaum, E., Tasdelen, B., Stajnbaher, D., 2007. Recent developments in QuEChERS methodology for pesticide multiresidue analysis. In: *Pesticide Chemistry*. Wiley, pp. 439–458. <https://doi.org/10.1002/9783527611249.ch46>.
- Appleby, P.G., 2001. Tracking environmental change using lake sediments. Volume 1: basin analysis, coring, and chronological techniques. *Chronostratigraphic Techniques in Recent Sediments*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena* 5, 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(78\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(78)80002-2).
- Aquino-López, M.A., Blaauw, M., Christen, J.A., Sanderson, N.K., 2018. Bayesian analysis of ^{210}Pb dating. *J. Agric. Biol. Environ. Stat.* 23, 317–333. <https://doi.org/10.1016/s13253-018-0328-7>.
- Aquino-López, M.A., Ruiz-Fernández, A.C., Blaauw, M., Sanchez-Cabeza, J.-A., 2020. Comparing classical and Bayesian ^{210}Pb dating models in human-impacted aquatic environments. *Quat. Geochronol.* 60, 101106. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2020.101106>.
- Azcune, G., Pérez Parada, A., Fornaro, L., 2020. Implementación de la datación mediante ^{210}Pb - ^{137}Cs en Uruguay para el reconocimiento de la variabilidad climático-ambiental del Holoceno superior. Caso de estudio: Laguna de las Nutrias - Rocha - Uruguay. *INNOTECH* 20, 89–105. <https://doi.org/10.26461/20.04>.
- Balcioğlu, E.B., Aksu, A., Balkis, N., Öztürk, B., 2020. Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*, Lamarck, 1819) of the Turkish straits system. *Polycycl. Aromat. Comp.* 40, 50–60. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1354035>.
- Bremermann, E., 2018. Cómo cambió la vida alrededor del puente Garzón tras su construcción [WWW Document]. *El Obs.* URL: <https://www.elobservador.com.uy/nota/como-cambio-la-vida-alrededor-del-puente-garzon-tras-su-construccion-201816500>.
- Brugam, R.B., 1978. Pollen indicators of land-use change in southern Connecticut. *Quat. Res.* 9, 349–362. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(78\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0033-5894(78)90038-8).
- Cai, Y., Wang, X., Wu, Y., Li, Y., Ya, M., 2016. Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the continental shelf of the East China Sea. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.053>.
- Cambray, R.S., Playford, K., Lewis, G.N.J., Carpenter, R.C., 1989. Radioactive fallout in air and rain: results to the end of 1988; AERE-R 13575. *At. Energy Auth. London, UK*.
- Carver, R.E., Douglas, L.A., 1972. Procedures in sedimentary petrology. *Soil Sci.* 114, 500. <https://doi.org/10.1097/00010694-197212000-00027>.
- Catalan, J., Pla-Rabés, S., Wolfe, A.P., Smol, J.P., Rühland, K.M., Anderson, N.J., Kopáček, J., Stuchlík, E., Schmidt, R., Koinig, K.A., Camarero, L., Flower, R.J., Heiri, O., Kamenik, C., Korhola, A., Leavitt, P.R., Psenner, R., Renberg, I., 2013. Global change revealed by palaeolimnological records from remote lakes: a review. *J. Paleolimnol.* 49, 513–535. <https://doi.org/10.1007/s10933-013-9681-2>.
- Chaboché, P.-A., Pointurier, F., Sabatier, P., Foucher, A., Tiecher, T., Minella, J.P.G., Tassano, M., Hubert, A., Morera, S., Guédron, S., Ardois, C., Boulet, B., Cossou, C., Cabral, P., Cabrera, M., Chalar, G., Evrard, O., 2022. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ signatures allow refining the chronology of radionuclide fallout in South America. *Sci. Total Environ.* 843, 156943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156943>.
- Chang, J., Zhang, E., Liu, E., Liu, H., Yang, X., 2018. A 60-year historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in lake sediment from Guangxi Province, Southern China. *Anthropocene* 24, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2018.11.003>.
- Córdoba, F.E., Guerra, L., Rodríguez, C.C., Sylvestre, F., Piovano, E.L., 2014. Una visión paleolimnológica de la variabilidad hidroclimática reciente en el centro de Argentina: Desde la pequeña edad de hielo Al Siglo XXI. *Lat. Am. J. Sedimentol. Basin Anal.* 21, 139–163.
- Day, P.R., 1965. Particle fractionation and particle-size analysis. In: *Methods of Soil Analysis*, pp. 545–567. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.1.c43>.
- de Álava, D., Piñeiro, G., Panario, D., 2013. Sistema de toma de decisión para apertura artificial de la barra de la Laguna de Rocha. Contribución desde la geomorfología costera. Informe final grupo – GEO 30. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19947.13606>.
- del Puerto, L., García-Rodríguez, F., Bracco, R., Castiñeira, C., Blasi, A., Inda, H., Mazzeo, N., Rodríguez, A., 2011. Evolución climática Holocénica para el Sudeste de la Zoz. Costera del Uruguay 263. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Duodu, G.O., Ogogo, K.N., Mummullage, S., Harden, F., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2017. Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River

- sediment, Australia. *Ecol. Indic.* 73, 784–799. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.10.038>.
- European Commission, 2021. Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE 11312/2021 v2. Implemented by 01/01/2024.
- Fernández García, A., 2012. Datación de sedimentos y evaluación de tasas de sedimentación mediante el análisis de isótopos radiactivos de origen natural y artificial usados como trazadores. Universidad de Cantabria.
- Folk, R.L., 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *J. Geol.* 62, 344–359. <https://doi.org/10.1086/626171>.
- Folk, R.L., Andrews, P.B., Lewis, D.W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.* 13, 937–968. <https://doi.org/10.1080/00288306.1970.10418211>.
- Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. Brazos River bar [Texas]; a study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment. Res.* 27, 3–26. <https://doi.org/10.1306/74D70646-2B21-11D7-8648000102C1865D>.
- Foster, I.D.L., Mighall, T.M., Proffitt, H., Walling, D.E., Owens, P.N., 2006. Post-depositional ¹³⁷Cs mobility in the sediments of three shallow coastal lagoons, SW England. *J. Paleolimnol.* 35, 881–895. <https://doi.org/10.1007/s10933-005-6187-6>.
- García-Rodríguez, F., 2002a. Estudio paleolimnológico de lagunas de Rocha, Castillos y Alanca, sudeste del Uruguay. Universidad de la República 14–15.
- García-Rodríguez, F., Mazzeo, N., Sprechmann, P., Metzeltin, D., Sosa, F., Treutler, H.C., Renom, M., Scharf, B., Gaucher, C., 2002b. Paleolimnological assessment of human impacts in Lake Blanca, SE Uruguay. *J. Paleolimnol.* 28, 457–468. <https://doi.org/10.1023/A:1021616811341>.
- García Londoño, V.A., Reynoso, C.M., Resnik, S., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk powders marketed in Uruguay. *Food Addit. Contam. Part B*, 1–8. <https://doi.org/10.1080/19393210.2017.1349191>.
- Gros, M., Zilkey, D.R., Griffiths, K.T., Pham, J., MacKeigan, P.W., Taranu, Z.E., Aulard, C., Baud, A., Garner, R.E., Ghanbari, H., Lachapelle, M., Monchamp, M.-È., Paquette, C., Antoniadis, D., Francus, P., Smol, J.P., Gregory-Eaves, I., 2023. Long-term environmental changes in the Canadian boreal zone: synthesizing temporal trends from lake sediment archives to inform future sustainability. *Environ. Rev.* 31, 509–526. <https://doi.org/10.1139/er-2023-0006>.
- Harris, I., Jones, P.D., Osborn, T.J., Lister, D.H., 2014. Updated high-resolution grids of monthly climatic observations - the CRU TS3.10 Dataset. *Int. J. Climatol.* 34, 623–642. <https://doi.org/10.1002/joc.3711>.
- Harris, I., Osborn, T.J., Jones, P., Lister, D., 2020. Version 4 of the CRU TS monthly high-resolution gridded multivariate climate dataset. *Sci. Data* 7, 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0453-3>.
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* 25, 101–110. <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>.
- Henry Moresco, M.M., Mónica Rosadilla, J.B., Caballero, A., 1993. Baseline studies of coastal pollution by heavy metals, oil and PAHs in Montevideo. *Mar. Pollut. Bull.* 26, 461–464. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90535-R](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90535-R).
- Inda, H., García-Rodríguez, F., del Puerto, L., Acevedo, V., Metzeltin, D., Castañeira, C., Bracco, R., Adams, J.B., 2006. Relationships between Trophic State, Paleosalinity and Climatic Changes during the First Holocene Marine Transgression in Rocha Lagoon, Southern Uruguay. *J. Paleolimnol.* 35 (4), 699–713. <https://doi.org/10.1007/s10933-005-4841-7>.
- Jupin, J.L.J., Ruiz-Fernández, A.C., Sifeddine, A., Sanchez-Cabeza, J.A., Pérez-Bernal, L. H., Cardoso-Mohedano, J.G., Gómez-Ponce, M.A., Flores-Trujillo, J.G., 2023. Anthropogenic drivers of increasing sediment accumulation in contrasting Mexican mangrove ecosystems. *Catena* 226, 107037. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107037>.
- Kruk, C., Rodríguez-Gallego, L., Meerhoff, M., Quintans, F., Lacerot, G., Mazzeo, N., Scasso, F., Paggi, J.C., Peeters, E.T.H.M., Marten, S., 2009. Determinants of biodiversity in subtropical shallow lakes (Atlantic coast, Uruguay). *Freshw. Biol.* 54, 2628–2641. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02274.x>.
- Kruk, C., Rodríguez-Gallego, L., Quintans, F., Lacerot, G., Scasso, F., Mazzeo, N., Meerhoff, M., Paggi, J.C., 2006. Biodiversidad y calidad de agua de 18 pequeñas lagunas en la costa sureste de Uruguay. In: *Bases Para La Conservación y El Manejo de La Costa Uruguaya*. Vida Silvestre Uruguay, GRAPHIS Ltd, Montevideo, pp. 599–610.
- Last, W.M., Smol, J.P., 2002. Tracking environmental change using lake sediments volume 1. Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.
- Lourenço, R.A., Lube, G.V., Jarcovis, R.D.L.M., da Silva, J., de Souza, A.C., 2023. Navigating the PAH maze: bioaccumulation, risks, and review of the quality guidelines in marine ecosystems with a spotlight on the Brazilian coastline. *Mar. Pollut. Bull.* 197, 115764. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115764>.
- Madella, M., Powers-Jones, A.H., Jones, M.K., 1998. A simple method of extraction of opal phytoliths from sediments using a non-toxic heavy liquid. *J. Archaeol. Sci.* 25, 801–803. <https://doi.org/10.1006/jasc.1997.0226>.
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Ministerio de Economía y Finanzas, Ministerio de Transporte y Obras Públicas, Ministerio de Industria y Energía, 1977. Decreto 260/977 - Declaración de parque nacional lacustre y área de uso múltiple, a la zona de las lagunas José Ignacio, Garzón y Rocha.
- Ministerio de Educación y Cultura, n.d. Bañados del Este [WWW Document]. URL <https://comisionunesco.org.uy/rutas-unesco/banados-del-este/> (accessed 8.4.24) [
- Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, 2010. Decreto 61/010 - Aprobación de la selección y delimitación del área natural protegida. Laguna de Rocha.
- Muniz, P., Danulat, E., Yannicelli, B., García-Alonso, J., Medina, G., Biacego, M.C., 2004. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environ. Int.* 29, 1019–1028. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00096-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00096-5).
- Muniz, P., Venturini, N., Martins, C.C., Munshi, A.B., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., Dauner, A.L.L., Bicego, M.C., García-Alonso, J., 2015. Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): a 12-year comparison. *Braz. J. Oceanogr.* 63, 311–330. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592015088506303>.
- Pareja, L., Pérez-Parada, A., Azcune, G., Muela, A., Colazzo, M., 2022. Determination of multiclass emerging contaminants using QuEChERS method. In: *Emerging Contaminants in the Environment*. Elsevier, pp. 335–380. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85160-2.00003-2>.
- Patel, A.B., Shaikh, S., Jain, K.R., Desai, C., Madamwar, D., 2020. Polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, toxicity, and remediation approaches. *Front. Microbiol.* 11. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>.
- Piovano, E.L., Ariztegui, D., Moreira, S.D., 2002. Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake. *Sedimentology* 49, 1371–1384. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00503.x>.
- Preiss, N., Mélières, M.-A., Pourchet, M., 1996. A compilation of data on lead 210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101, 28847–28862. <https://doi.org/10.1029/96JD01836>.
- Rein, B., 2007. How do the 1982/83 and 1997/98 El Niños rank in a geological record from Peru? *Quat. Int.* 161, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.10.023>.
- Robbins, J.A., Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochem. Cosmochim. Acta* 39, 285–304. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90198-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2).
- Sanchez-Cabeza, J.-A., Díaz-Asencio, M., Ruiz-Fernández, A.C., 2012. Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando 210Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones, Organismo Internacional de Energía Atómica, Centro Internacional de Viena. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- Smol, J.P., 2019. Under the radar: long-term perspectives on ecological changes in lakes. *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* 286, 20190834. <https://doi.org/10.1098/rspb.2019.0834>.
- Smol, J.P., 2008. *Pollution of Lakes and Rivers: a Paleoenvironmental Perspective*, Library, Key Issues in Environmental Change. Blackwell Pub.
- Smol, J.P., 1985. The ratio of diatom frustules to chrysophycean statospores: a useful paleolimnological index. *Hydrobiologia* 123, 199–208. <https://doi.org/10.1007/BF00034378>.
- Soursou, V., Campo, J., Picó, Y., 2023. Revisiting the analytical determination of PAHs in environmental samples: an update on recent advances. *Trends Environ. Anal. Chem.* 37, e00195. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00195>.
- Sun, W., Niu, X., Yin, X., Duan, Z., Xing, L., Liu, A., Ma, Y., Gao, P., 2023. Historical evolution of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in Chaihe Reservoir from 1863 to 2018. *J. Environ. Manag.* 328, 116944. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116944>.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>.
- Turney, C.S.M., Palmer, J., Maslin, M.A., Hogg, A., Fogwill, C.J., Southon, J., Fenwick, P., Helle, G., Wilmshurst, J.M., McGlone, M., Bronk Ramsey, C., Thomas, Z., Lipson, M., Beaven, B., Jones, R.T., Andrews, O., Hua, Q., 2018. Global peak in atmospheric radiocarbon provides a potential definition for the onset of the anthropocene epoch in 1965. *Sci. Rep.* 8, 3293. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20970-5>.
- UNESCO, 2001. Ramsar Sites Information Service - Bañados del Este y Franja Costera [WWW Document]. URL <https://rsis.ramsar.org/rsi/290>, 8.4.24.
- University of Illinois, n.d. El Niño - a warm current of water [WWW Document]. URL [http://www2010.atmos.uiuc.edu/\(Gh\)/wwhlpr/el_nino.xml](http://www2010.atmos.uiuc.edu/(Gh)/wwhlpr/el_nino.xml).
- Venturini, N., Bicego, M.C., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., Muniz, P., 2015. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Rio de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 461–475. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.056>.
- Venturini, N., Muniz, P., Bicego, M.C., Martins, C.C., Tommasi, L.R., 2008. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: integrating chemical and biological multivariate data. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 78, 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.eccs.2008.01.008>.
- Wentworth, C.K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.* 30, 377–392. <https://doi.org/10.1086/622910>.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., Brewer, R., Sylvestre, S., Tuominen, T., Sekela, M., Mitchell, R.H., Paton, D.W., Fowler, B.R., Gray, C., Goyette, D., Sullivan, D.E.T.-F.R., Snowdon, L.R., Macdonald, R.W., Smith, J.N., Fowler, M.G., Skibo, D.N., McLaughlin, F.A., Danyushevskaya, A.I., Petrova, V.I., Ivanov, G.I., 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the beaufort and barents seas. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1310–1320. <https://doi.org/10.1021/es950523k>.
- Zhan, C., Wan, D., Han, Y., Zhang, J., 2019. Historical variation of black carbon and PAHs over the last ~200 years in central North China: evidence from lake sediment records. *Sci. Total Environ.* 690, 891–899. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.008>.



Trends in the monitoring of legacy and emerging organic pollutants in protected areas

Germán Azcune^{a,b,*}, Luciana Griffero^a, Lucía Pareja^c, Juan Manuel Ríos^d,
Cristobal Galbán-Malagón^e, Andrés Pérez-Parada^{a,*}

^a Departamento de Desarrollo Tecnológico – DDT, Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República, Ruta 9 y Ruta 15, 27000 Rocha, Uruguay

^b Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

^c Departamento de Química del Litoral, CENUR Litoral Norte, Universidad de la República, Ruta 3 Km 363, 60000 Paysandú, Uruguay

^d Instituto de Medicina y Biología Experimental de Cuyo (IMBECU, CCT-CONICET), Mendoza 5500, Argentina

^e GEMA, Center for Genomics, Ecology & Environment, Universidad Mayor, Camino La Pirámide, 5750 Huechuraba, Santiago, Chile

ARTICLE INFO

Keywords:

Protected Areas
Global Pollution
POPs
Emerging Contaminants
Mass spectrometry

ABSTRACT

Protected Areas (PAs) are locations for conservation, internationally recognized for their natural, ecological, and/or cultural values. Human presence in PAs is generally limited to minimal or banned exploitation of natural resources. However, different threats to PAs are evident as a result of short and long-range transport of organic pollutants of legacy and emerging concern. There has been a shift of interest in legacy pollutants such as persistent organic pollutants (POPs) to emerging compounds, resulting in a need for improved monitoring strategies in PAs. Here, we highlight the main advances in environmental analytical chemistry for legacy and emerging pollution monitoring in PAs. Trends in sampling, sample preparation and instrumental determination of multiclass organic pollutants in biotic and abiotic matrices are presented and discussed. Here, we considered the most relevant and recent literature regarding organic pollutants in PAs from terrestrial to aquatic landscapes collected within 2015 to the present time frame.

1. Introduction

PAs are clearly defined geographical spaces, recognized, dedicated, and managed, through legal or other effective means, to achieve the

long-term conservation of nature with associated ecosystem services and cultural values [1]. According to their management objectives, different categories of PAs are internationally recognized, such as Nature Reserves, Wilderness Areas, National Parks, Natural Monuments,

Abbreviations: AMAP, Arctic Monitoring and Assessment Programme; AnMAP, Antarctic Monitoring and Assessment Programme; BFRs, Brominated flame retardants; CAMLR, Conservation of Antarctic marine living resources; CUPs, Currently used pesticides; DIA, Direct aqueous injection; ECD, Electron capture detector; ECs, Contaminants of emerging concern; FT-ICR-MS, Fourier transform, Ion cyclotron resonance mass spectrometry; GAPS, Global atmosphere passive sampling; GC, Gas chromatography; GC×GC, Two-dimensional gas chromatography; GPC, Gel permeation chromatography; HRMS, High resolution mass spectrometry; ImPACT, Input pathways of persistent organic pollutants to Antarctica; IUCN, International Union for Conservation of Nature; LC, Liquid chromatography; LLE, Liquid-liquid extraction; LOD, Limit of detection; LOQ, Limit of quantification; LRAHT, Long-range atmospheric and hydrospheric transport; MS, Mass spectrometry; MSPD, Matrix solid phase dispersion; MS/MS, Tandem mass spectrometry; MPAs, Marine protected areas; OCPs, Organochlorine pesticides; PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbons; PARAFAC, Parallel factor analysis; PAs, Protected areas; PBDEs, Polybrominated diphenyl ethers; PCA, Principal component analysis; PCBs, Polychlorinated biphenyls; PCDDs, Polychlorinated dibenzodioxins; PCDFs, Polychlorinated dibenzofurans; PFASs, Per- and poly-fluoroalkyl Substances; PFRs, Organophosphorus flame retardants; PLE, Pressurized liquid extraction; POPs, Persistent organic pollutants; PPCPs, Pharmaceuticals and personal care products; PSDs, Passive sampling devices; PUF, Polyurethane foam; QA/QC, Quality assurance and quality control; QuEChERS, Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe; SCAR, Scientific Committee on Antarctic Research; SMCs, Synthetic musk compounds; SPE, Solid-phase extraction; SPM, Suspended particulate matter; UAE, Ultrasonic-assisted extraction; UNECE-EMEP, Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe, of the United Nations Economic Commission for Europe; UPLC, Ultra-performance liquid chromatography; VAE, Vortex assisted extraction; WDPA, World Database on Protected Areas; WWTPs, Wastewater treatment plants.

* Corresponding authors at: Departamento de Desarrollo Tecnológico – DDT, Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República, Ruta 9 y Ruta 15, 27000 Rocha, Uruguay.

E-mail addresses: gazcune@cure.edu.uy (G. Azcune), aperez@cure.edu.uy (A. Pérez-Parada).

<https://doi.org/10.1016/j.treac.2022.e00165>

Received 2 February 2022; Received in revised form 16 April 2022; Accepted 4 May 2022

Available online 7 May 2022

2214-1588/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Management Areas, Protected Landscapes, and PAs with sustainable use of natural resources [2]. PAs are mostly sites of international relevance. A comprehensive list of PAs is available on the WDPA, elaborated by the IUCN [3]. Different kinds of PAs are found worldwide, ranging from polar to forest and from marine to terrestrial environments.

Most PAs have been established to support biodiversity and ecosystems from the increasing pressures on nature that characterize the Anthropocene [4]. The rapid expansion of PAs strategy resulted in the protection of approximately 15% of the global terrestrial surface, and 7% of oceans [5]. PAs limit urbanization, tourism, agriculture, and industrialization [6]. Terrestrial and MPAs have become increasingly important [3]. Fig. 1 depicts the global distribution of PAs.

There is an increasing need to monitor pressures exerted by humans affect the performance of PAs. Research achievements on legacy and emerging organic pollutants spanning polar, freshwater, marine, and remote mountainous PAs, covering a wide range of matrices, have gradually enhanced knowledge on how these pollutants impact PAs.

Legacy organic pollutants (POPs) are widely recognized, mostly banned and regulated compounds. Their combination of physical and chemical properties enable long-range transport (atmospheric or aquatic), as well as resulting in high persistence in the environment, bioaccumulation, magnification in the food chain, and high toxicity to wildlife and humans [8].

In contrast to POPs, ECs are primarily non-regulated organic pollutants that include pharmaceuticals, illicit drugs, personal care products, and CUPs, among other chemicals widely used in modern life. Most of these compounds are largely released via discharges of WWTPs. A broad list of ECs and current challenges that they produce have been reviewed [9–11]. Both kinds of pollutants have largely demonstrated their ubiquity and deleterious effects on non-target species in the environment [8,9,12]. Additionally, advances in emerging microplastics pollution determination in PAs has been recently reviewed [13]. This review aims to outline recent contributions in developing environmental analytical chemistry of legacy and emerging contaminants in PAs. Here we discuss trends in sampling, sample preparation, and instrumental determination of multiclass organic pollutants in biotic and abiotic matrices from field studies in PAs. We considered the most relevant and

recent literature regarding these organic pollutants in PAs, looking at terrestrial to aquatic landscapes from 2015 to the present time frame.

2. Literature searching and data obtaining

To fulfill the aim of this review, we carried out a bibliographic search in specific science databases, namely SCOPUS and Google Scholar, using a combination of keywords such as legacy compounds, legacy contaminants, POPs, PAHs, PCBs, OCPs, PBDEs, BFRs, emerging contaminants, PPCPs, CUPs, protected areas, marine protected areas, marine reserve, Antarctic, Arctic, polar, wetlands, RAMSAR, UNESCO, Biosphere Reserve, WDPA, IUCN, and glaciers. Only studies within 2015–2022 were referred. According to the scope of this review, studies published in peer-reviewed journals examining pollutants in environmental matrices such as air, water, snow, soil, sediments, and biota from PAs were considered eligible, and therefore included. Conferences, pre-prints and laboratory experiments were excluded. Each publication fitting the above criteria was compiled in a database in order to read the full articles. The compilation of publications was examined, sampling sites were corroborated to the WDPA, and only sites defined as PAs in that database were included. Debugged database resulted in 51 articles, 41% corresponding to continental, terrestrial and freshwater ($n = 21$), 37% to polar ($n = 19$), and 22% to marine and coastal PAs ($n = 11$). The matrices analyzed were surface water ($n = 24$), biota ($n = 22$), sediment ($n = 14$), air ($n = 5$), wastewater ($n = 4$), soil ($n = 4$), particulate matter ($n = 2$), and snow ($n = 1$, corresponding to a work in polar areas). The examples of air matrices correspond all of them to polar areas. While PAs have been studied worldwide, the majority of studies were centered in Europe ($n = 13$), the Antarctic ($n = 11$), South America ($n = 9$), the Arctic ($n = 6$), Asia ($n = 4$), Africa ($n = 3$), and North America ($n = 3$).

3. Polar protected areas

Polar regions can be defined geographically as poleward areas in the Arctic and Antarctic regions whose circumferences start at latitudes $66^{\circ} 33' 39''$ North and South, respectively [14]. Although there are similarities between the Arctic and Antarctic climates, they present peculiar

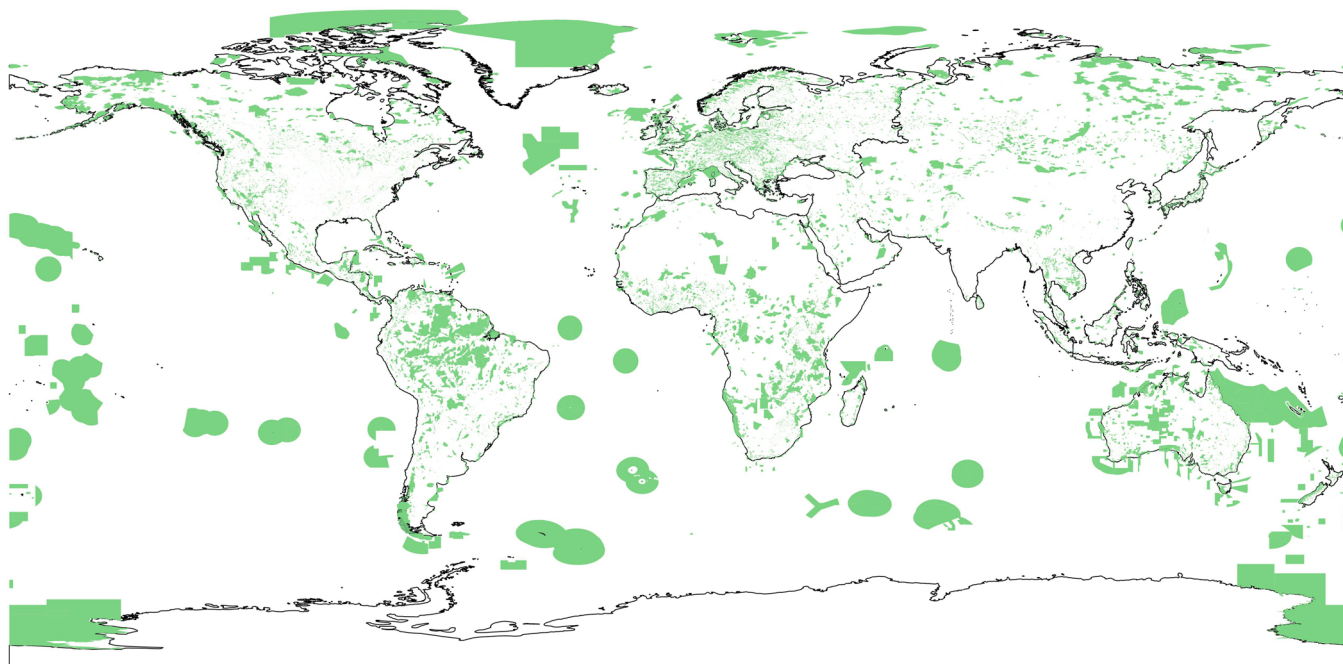


Fig. 1. Protected areas in the planet [7]. Light green areas highlight the protected areas stated by the UN Environment Programme and the International Union for Conservation of Nature in the World Database on Protected Areas. (For interpretation of the references to colour in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

differences. For example, the Arctic is a land-locked ocean with extensive tundra, permafrost, and river systems, as well as containing the Greenland ice sheet. On the other hand, Antarctica is a landmass covered by east and west Antarctic ice sheets separated by the Transantarctic Mountains and surrounded by the ocean, which every winter freezes, almost doubling the Antarctic area [15] and remains isolated from the other oceans due to the Antarctic Circumpolar Current [16].

Historically, these regions have been considered non-polluted, scarcely polluted, or even pristine environments, since their extreme climates are unfavorable to human activity. However, extractive industrialization has increased in the Arctic, and as such, pollution has become a growing concern [15]. Transport of contaminants is a significant problem to the Arctic, based on the proximity of largely populated and industrial sources of the northern hemisphere and also due to global

transport processes like LRAHT. This pollution is having significant and substantial climatic consequences, making the Arctic one of the most rapidly warming regions on Earth [17,18]. Also, the existence of indigenous Arctic populations, whose diet is mainly based on marine mammals has led to an increasing POPs exposure to humans [19,20].

The Antarctic environment has no settled industries and is far away from largely populated areas. Contamination is influenced mainly by long-range and global transport of pollutants, besides the pollution originated on-site by the research stations (mainly PAHs) [21]. Polar environments are a 'sink' of POPs particularly by the grasshopper effect [22,23]. Long-range atmospheric transport of POPs mediated by successive evaporation and deposition contributes to the final deposition and exposure of hazardous pollutants. From a historical perspective, bioaccumulation of OCPs was first detected in the Antarctic fauna in

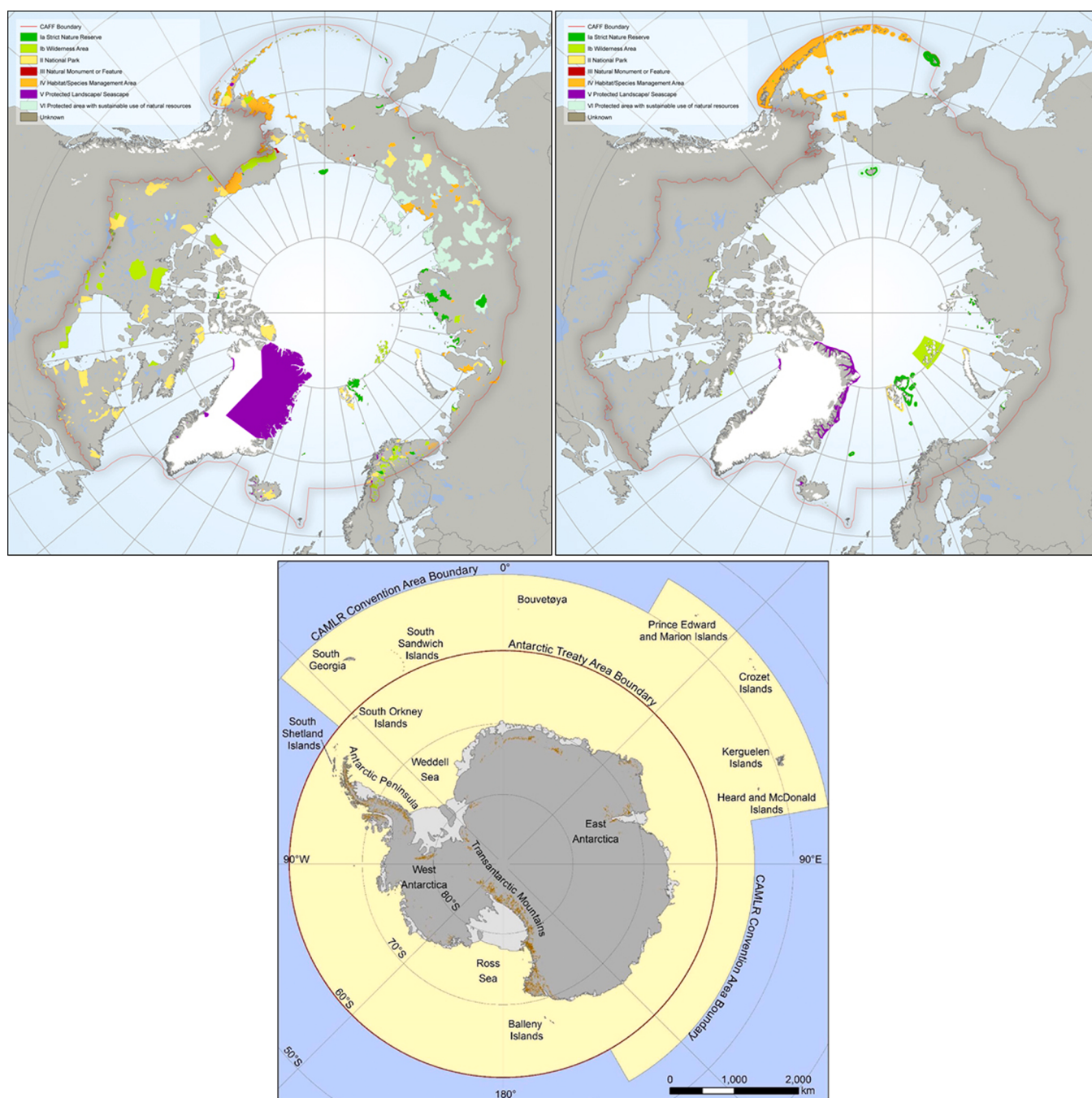


Fig. 2. Protected areas in Arctic and Antarctic regions [43,44].

1966 [24]. Additionally, note that Antarctica is a vast area, protected by the Antarctic Treaty since 1959 and by agreements such as the CAMLR convention and specific protocols of environmental protection. Additionally, the Arctic has certain PAs that are managed by foreign countries, acting under the Arctic Council since 1966. Fig. 2 depicts PAs in Arctic and Antarctic regions.

Numerous monitoring programmes were utilized in the Arctic [45, 46], including the AMAP, the UNECE-EMEP and the GAPS, mainly focusing on monitoring for air pollutants. In the case of water, an attempt is also being made by different research groups to extend to a network for monitoring pollutants in water using passive samplers, such as the efforts made by CAPs Network in air [47]. On the contrary, fewer studies were carried out in Antarctica. Two noteworthy initiatives are the ImPACT action group under the SCAR [48] and the recently announced AnMAP, as part of the initiatives related to the United Nations decade of ocean science for sustainable development. The main objective of this program is to provide a circumantarctic research and monitoring, focusing on the main threats to the environment caused by organic pollution (Oceandecade.org).

Table 1 exhibits the latest studies on organic pollutants in polar regions. In the Antarctic region, the most studied matrixes are air [26–29, 33] and fauna [25,35,36]. Air monitoring exhibits interest in studies dealing with the input and long-range atmospheric transport of POPs to Antarctica. Additionally, the bioaccumulation and the biomagnification of POPs in Antarctic species is of growing interest. Consequently, different studies present interesting methodologies for Antarctic monitoring [24–36]. In contrast to studies in the Antarctic, Arctic region studies spread in various matrices, resulting from the diversity in environments and the deeper impact of pollution [38–42]. Despite the differences between the two regions, sampling, sample preparation techniques, instrumental analysis, and QA/QC procedures have evolved similarly in both polar environments. Sampling in such remote areas and extreme climates requires special mention as it has many obvious difficulties, namely since it can only be done during summertime campaigns. As a result, most research is limited to performing seasonal variations using case and interannual studies [28,49].

When sampling high volumes of air or water, active sampling [28] and passive sampling strategies [26–28,32,33] are used. Active samplers have the advantage of sampling high volumes over a short period of time, with the benefit of yielding a better resolution of data [39] while passive sampling can provide detailed information about a specific time frame [34]. The use of active sampling strategies presents the difficulty of logistical access as these devices require a constant power supply compared to passive samplers, making the use of this type of strategy in remote areas unfavorable.

When considering air sampling, there are two main techniques used in passive and active sampling: the use of PUF disks [27,33,39] and the use of resin-based air samplers, mainly XAD-2 resin [26]. Passive air samplers are typically diffusive, collecting both gas-phase and particle-phase chemicals and having low sampling rates (e.g., PUF disk sampler: $4 \pm 2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$) [50]. Despite that, some new passive air samplers are designed for high volume air sampling using wind to maximize airflow [51]. On the other hand, active air samplers pump the air through the PUF disks or the XAD-2 resin filter actively, achieving high and accurate sampling rates [29,33,39]. Despite having lower and less accurate sampling rates, the use of passive samplers is frequent in polar environments, favored for being portable and not requiring electricity nor supervision. However, from the reviewed literature we evidenced the need for harmonizing sampling QA/QC strategies particularly in calibration of devices and performed blanks. The available literature usually do no support clearly this data.

Seawater and freshwater sampling techniques also consist of passive [34,41] and active sampling [52], and also add the direct collection of water in a container [32,33,38,40]. Passive water samplers are analogous to passive air samplers but use mainly membranes [34] or silicon rubber [41] as partitioning agents. However, active water samplers are

dissimilar to air samplers because instead of pumping water through a filter, they are used to pump water samples to a container, which will be analyzed at the lab [29,52]. For direct water collection, there are many methods, ranging from simple grab sampling of surface water in one-liter bottles [32,38], 20-liter cans [33], to complex General Oceanics Niskin samplers, for sampling at different depths [40]. The water collected is usually then extracted in a resin column (e.g. Amberlite XAD-2 resin). Snow is sampled by grab sampling, and then melted and treated as water samples [33].

For biota sampling, there are a variety of different approaches depending on the taxa. For lichen and vegetation, grab sampling is used [30,39]. For plankton sampling, the catchment method is comparable to the one used in other environments, using a conical net with a 50 μm mesh [33]. For invertebrate animals sampling goes from direct catchment to traps or fishing rods [25]. However, for vertebrates, there are different sampling techniques that prioritize conservation. For penguins and other birds, infertile eggs [36] or carcasses [25] are directly caught. For major animals, such as pinnipeds, fat tissue has been sampled from living animals by biopsies of subcutaneous samples using crossbow darts or surgical punches, while feces are collected directly from the population colonies [35].

Once sampling has been completed, resin columns and PUF filters obtained from air, water and snow samples are then extracted. The most common extraction technique used is Soxhlet extraction [26–29,33,35, 39]. Other techniques are resin sequentially elution with different solvents [33], UAE [34], LLE [38], cold extraction [41] and PLE [39]. In contrast, the prevalent extraction technique for soils/sediments and biota has been PLE [30,39,42], followed by UAE [25,31,41], and Soxhlet extraction [33,35,39]. Other techniques are MSPD [36], VAE [37], and digestion with methanol extraction [39].

Instrumentation used for determining pollutants in polar environments need state-to-the-art LODs and LOQs in order to determine contaminants at trace levels. Most analyzed pollutants in these areas are POPs, mainly PCBs [25,27,29,34,36,39,41] and OCPs [25–27,29,32–35, 37,39,41,42], followed by PBDEs [26,28,30,36,37] and PAHs [34,37, 38]. Their persistence allows them to reach polar areas unchanged and accumulate. Their semivolatile nature makes them prone to GC-MS and GC-ECD detectors. Several recent articles still use well established traditional detection techniques, such as GC-MS with electron impact ionization [27,34,38,42], or GC-ECD [34,35], for POPs determination. Due to the halogenous elements present in their structure, some of the pollutants, such as OCPs, PCBs and PBDEs, are prone to GC-MS with negative chemical ionization with much higher selectivity and sensitivity than electron impact ionization [29,30], as stated by Anagnostopoulos et al. in 2015 [53]. However, the instrumentation is markedly shifting from single stage GC-MS / GC-ECD to GC-MS/MS [31, 32,39,41], and GC-HRMS [25,26,28,33,36].

Determination of hydrophilic pollutants such as nonylphenols [42], PFASs [39], and organophosphate flame retardants [40] via LC-MS/MS has been recently introduced. Furthermore, the determination of POPs, PPCPs and biocides in phytoplankton by FT-ICR-MS has been recently reported [37]. HRMS approaches enabled a wide screening of substances by using databases for suspect and non-target compounds.

4. Marine and coastal protected areas

The global coastal and marine environment is currently undergoing unprecedented change at multiple levels due to various stressors including climate change, overfishing, eutrophication, the introduction of exotic species, habitat destruction (e.g., by coastal developments), and plastic debris and organic pollution [54]. Contamination caused by pollutants is one of the major environmental concerns in marine and coastal waters and consequently is addressed by several legislative measures and policies. Examples of these are the Water Framework Directive [55], which provides for measures against chemical pollution of surface waters; or The Marine Strategy Framework Directive [56],

Table 1

Analytical methods for legacy and emerging pollutants in Antarctica (air, water, biota, soil, sediment if any).

Region	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Type of contaminants	Sampling	Sample pretreatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
Antarctica*	–	King George Island, West Antarctica	Limpet, Antarctic cod, Amphipods, Antarctic icefish, Gentoo and Chinstrap penguins, Kelp gull, and South polar skua	POPs	Manually sample collection	ground and dried	Ultrasonic extraction with hexane:dichloromethane (1:1) + Clean up	GC-HRMS and LC-MS/MS	isotopically labeled standard calibration.	[25]
		King George Island, West Antarctica	Air	POPs	passive sampling with XAD-2 resin		Soxhlet extraction with hexane:dichloromethane (1:1) + Clean up	GC-HRMS	mean IDL (ng/g lipid) 0.128 mean LOQ (ng/g lipid) 0.238 isotopically labeled standard calibration	[26]
		Ross Sea coast, East Antarctica	Air	POPs	passive sampling with PUF disks		Soxhlet extraction with petroleum ether + Clean up	GC-MS	LODs 0.05–2.1, 0.1–3.2 and 1.0–12.5 pg/ sample for PCBs, PBDEs and OCPs isotopically labeled standard calibration LODs 0.01 pg/m ³ LOQs 0.02–0.03 pg/m ³	[27]
		Casey (East Antarctica) and Troll (Queen Maud Land) stations	Air	BFRs	High flow through passive sampler (HFPAS) and high volume active sampler (HVAAS)	sealed in gas-tight container	Soxhlet extraction with hexane diethyl ether + Clean up	GC-HRMS	cleaning of PUFs disks, lab blanks, field blanks. LOQs not reported.	[28]
		Ross Island and surrounding ocean	Air and Seawater	POPs	Air: High volume sampler GFF+PUF; Seawater: 150–160 L samples from 8 m depth	Seawater: Column extraction with Amberlite XAD-2 resin	Air: PUF and GFF Soxhlet extracted with acetone and petroleum ether + Clean up; Seawater: Resin Soxhlet extracted with acetone and hexane + Clean up	GC-MS in NCI mode	isotopically labeled standard calibration	[29]
		Victoria Land, East Antarctica	lake sediment, vegetation mat and soil close to lakes	POPs		lyophilized	Pressurized Fluid Extraction (PFE) in an ASE + cleanup	GC-MS in NCI mode	LOD ranged from 0.0002 to 0.0005 ng/g for PCBs and from 0.001 to 0.006 ng/g for PBDEs	[30]
		Ross Sea and Drake Passage	Sea sediment	POPs (PCBs)	box snapper and multi-corer sampler	freeze-dried, grinded and sieved	Ultrasonic extraction with hexane:acetone (1:1) + Clean up	GC-MS/MS	LOD 0.5 ng/g	[31]
		Larsemann Hill Area, East Antarctica	Freshwater	POPs		filtration	USEPA-3510B	GC-MS/MS	LOD 10.00 pg/mL	[32]
		Livingston Island, West Antarctica	snow, seawater, plankton, Air,	POPs	Snow: melting, filtration and extraction in XAD-2		XAD-2 resin columns sequentially eluted with methanol, dichloromethane	GC- μ ECD and GC-HRMS	not reported	[33]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Region	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Type of contaminants	Sampling	Sample pretreatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
Arctic		King George Island, West Antarctica	Seawater and freshwater	PFRs, phthalic acid esters, PAHs, OCPs, and PCBs	columns, 20 L sampling; Water: filtration and extraction in XAD-2 columns, 20 L sampling; Phytoplankton: vertical hauls with a conical plankton net; Air:soil/snow fugacity samplers		and hexane; Phytoplankton: Soxhlet extracted with dichloromethane:hexane (1:1, v-v); air: PUFs extracted with Hexane: Dichloromethane (1:1; v-v) +clean up			
		South Shetland Islands and Strait of Gerlache	Pinnipedss fat and scats	OCPs	Passive sampling with triolein-embedded cellulose acetate membranes Subcutaneous samples using darts or surgical punches and feces collected fresh from the animal's resting platforms	Fat dried with NaSO ₄ and feces freeze-dried	Soxhlet extraction in n-hexane. Acid digestion (n-hexane/sulfuric acid 70% reagent) and column cleanup.	GC-MS and GC-ECD	Isotopically labeled standard calibration and LODs from 0.01 to 5 ng/L	[34]
		South Shetland Islands	Penguin eggs	PCDD/Fs, PBDEs and PCBs	Infertile eggs from gentoo and chinstrap penguins were collected in the following weeks after the hatching	Homogenization and lyophilization	Matrix solid phase dispersion; and Cleanup: automated sample preparation system DEXTech+ (LCTech GmbH, Germany)	GC-ECD	LODs ranging between 0.6 and 1.8 ng/g. LOQs ranging between 2 and 6 ng/g	[35]
	Norway	Deception Island	Phytoplankton	POPs, biocides and PPCPs	Pumping and filtration system	Centrifuged to obtain a cell pellet and immediately stored at – 80 °C	Vortex liquid-liquid extracted with methanol/ water	GC-HRMS	Isotopically labeled standards; LODs in chinstrap penguins ranged from 0.17 to 1.1 pg/ g l.w. for PCBs, 0.01–0.4 pg/g l.w. for PBDEs and 0.05–0.13 pg/g l.w. for PCDD/Fs. In gentoo penguin eggs, average LODs ranged from 0.14 to 1.02 pg/g l.w. for PCBs, 0.008–0.87 pg/g l. w. for PBDEs and 0.04–0.12 pg/g l.w. for PCDD/Fs	[36]
		Sør-Spitsbergen, Svalbard	Freshwater	POPs	Hermetic containers with a capacity of 1 dm ³ made of HPDE		liquid–liquid extraction with dichloromethane	FT-ICR-MS	not reported	[37]
		Tallurutuip Imanga National Marine	Soil, air, lichen, and plants	POPs and PFASs	soils: pooled from several soil samples located within the 2 m ² to the sampling selected	soil: mixed with equal parts of cleaned Hydromatrix (diatomaceous earth; Dionex); air: filtration	soil and air pressurized liquid extraction + clean up; lichens/plants Soxhlet in dichloromethane + clean up; Soils: were digested and	GC-MS	Isotopically labeled standard calibration; LODs from 0.0017 to 0.43 ng/L	[38]
	Canada							POP GC- MS/ MS; PFAS: UPLC-MS/MS	For POPs Soil isotopically labeled standard calibration LODs 0.1–13 pg/g dry weight; Air:	[39]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Region	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Type of contaminants	Sampling	Sample pretreatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
		Conservation Area, Canada			site; air: fugacity samplers; and plants/lichens: pooled from several vegetation samples located within the 2 m ² to the sampling selected site	and adsorption in PUFs; and lichens/plants: mixed with equal parts of cleaned sodium sulfate; lyophilized and homogenized	extracted with methanol + SPE clean up		isotopically labeled standard calibration LODs 0.05–0.72 pg/m ³ ; and plants/lichens: isotopically labeled standard. calibration LODs 0.1–13 pg/g dry weight; Soils: isotopically labeled standard calibration LODs 0.1–18 pg/g dry weight. For PFAS: isotopically labeled standard calibration LODs 0.1–18 pg/g dry weight	
	Canada	Quttinirpaaq National Park, Canada	Water	PFAS	Surface water and discrete depths within the water column 10 L General Oceanics Niskin bottle	–	Solid phase extraction with HLB (hydrophilic–lipophilic balanced cartridges)	UPLC–MS/MS	Isotopically labeled standard calibration and LODs 0.075–3.63 ng/L	[40]
	Norway	Svalbard West	Water, river suspended particulate matter, and marine sediments	POPs	water: silicone rubber passive sampler; Suspended particulate matter stainless steel sediment trap; and sediments collected with a van veen sediment corer.	cleaned with ultra-pure water and dried with a clean tissue; freeze dried, River particles and sediments homogenized, and particles > 5 mm removed	Silicone rubbers: cold extraction with n-pentane + acid clean-up; Rivers and sediments: Ultrasonic extraction with cyclohexane: dichloromethane (1:1) + sulfuric acid cleanup	GC-MS/MS	LODs 0.1–17 pg/g dw	[41]
	Denmark	Bessel fjord (NE Greenland)	Fish (polar cod)	POPs, PFASs, Phenols (4-nonylphenol (4-NP) and its precursors nonylphenol polyethoxylates (NP1EO and NP2EO) and bisphenol A	Bottom trawl at depths of 474 m and 350 m	fish were dissected; liver and muscles samples were frozen and freeze dried.	POPs and PFAS: Pressurized liquid extraction (PLE) using acetone:Hexane 1:1 (v/v) mixture and multi-layer glass column cleanup. elution with mixture hexane/acetone (1:1). Phenols: Pressurized liquid extraction (PLE) in methanol	POPs: GC-MS; PFAS and Phenols: LC-MS/MS	POPs and PAFs: isotopic labelled standards; LODs ranging between 0.1 and 0.6 ng/g LOQs in the range 0.3–1.8 ng/g.; Phenols: LOQs in the range 0.9–3.3 ng/g.	[42]

*Antarctica is an International continent not belonging to any country.

Table 2

Analytical methods for legacy and emerging pollutants in marine and freshwater protected areas (air, water, biota, soil, sediment if any).

Continent	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Type of contaminants	Sampling	Sample pretreatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
South America	Uruguay	Wetland Bañados del Este	Surface water	PPCPs and pesticides	Grab sampling of surface water in plastic bottles	200 mL Filtered sample	SPE using HLB phase	nanoLC-HRMS (Q/Orbitrap)	Surrogate standard and matrix matched calibration; LOD: 0.1 ng/L-10 µg/L LOQ: 0.0001 µg/L-50 µg/L	[67]
South America	Brazil	Amazon Estuary and its Mangroves	Surface water and Sediment	PPCPs	Water: grab water samples stored in amber glass bottles; Sediments: stored in previously decontaminated aluminum container boxes	water: Filtered sample; Sediments: Freeze-dried, homogenized and sieved	Water: SPE using Strata-X cartridges; Sediment: modified original QuEChERS, clean up: C18, MgSO ₄ ; Sediment: modified original QuEChERS, clean up: C18, MgSO ₄	LC-MS/MS	Surrogate standard and matrix matched calibration; water: LOD 1.3–67 ng/L and LOQ 4.0–200 ng/L; sediment: LOD 0.3–16.7 ng/g and LOQ 1.0–50.0 ng/g	[64]
Europe	Portugal	Vila do Conde and Mindelo Ornithological Reserve. Atlantic Iberian Northwest Coastline	Seawater	PAHs and PCBs	Grab sampling of water (1 m deep) in amber glass bottles	1 L Filtered sample Dissolved aqueous phase (DAP) and the suspended particulate matter (SPM)	DAP: SPE using HLB phase; SPM: Ultrasound extraction with dichloromethane/acetone/methanol + clean up	GC-MS/MS	Isotopically labeled standard solutions Internal Standard method; LOD: 0.08–0.13 ng/L	[65]
Europe	Spain	Urdaibai Biosphere Reserve	Surface water	Anti-inflammatory, Estrogens, Anti-oxidant, UV filter, Antibiotics, Pesticides and herbicides	Grab sampling of surface water in Niskin bottles	500 mL Filtered sample	Anti-oxidant: liquid-liquid extraction; Rest of compounds: SPE using prospekt-2 automated extraction system	Anti-oxidant: GC-MS/MS; Rest of compounds: LC-MS/MS	Mix of surrogate standard; LOD: 0.035–100 ng/L LOQ: 0.116–270 ng/L	[66]
Europe	Spain	Albufera Natural Park, Mediterranean wetland	Surface water, wastewater, sediments and biota (fish).	PFRs and PFASs	Surface water: grab sampling in amber polyethylene terephthalate bottles; Wastewater: 24 h composite sampling; sediments: Van Veen dredge sampler; and Fish: collected from local fishermen association	Surface water: 2 L filtered; wastewater: 1 L filtered; Sediments: Lyophilized and sieved; and Fish: Crushed	Surface water and Wastewater: SPE using Strata-X cartridges; Fish and sediments: Ultrasound assisted extraction followed by SPE using Strata-X cartridges	UPLC-MS/MS (QQQ)	Isotopically labeled standard solutions; water and wastewater LOQs PFRs 0.3–2.5 ng/L PFAS 0.01–2.0 ng/L; Sediments LOQs PFRs 0.02–0.3 ng/g PFAS 0.2–0.9 ng/g; and fish LOQs PFRs 0.02–0.4 ng/g; and PFASs 0.02–2.3 ng/g	[68]
North America	USA	Biscayne National Park (Park)	Surface water, sediment and fish	Pesticides, PCBs, PBDEs, PAHs, OWCs (organic wastewater chemicals)	Water: Passive water samples: SPMD and POCIS; Sediments: Solvent-rinsed stainless steel sediment corer; Fish: Fish were collected either by dip net or hook and line	Water passive samplers: dried and homogenized; Sediments: Homogenized and subsampled 5 g dry weight; and Fish: Homogenized and subsampled 2 g fish dry weight	Heated and pressurized solvent extraction followed by flash S-X3 gel permeation chromatography and SPE (basic alumina)	GC-MS and GC-HRMS	Water, Sediments and Fish: mix of surrogate standard; Sediments LOD 0.05–1 ng/g	[60]
South America	Brazil	Paranaguá Estuarine System	Sediment	PCBs, and OCPs	Collected with a stainless-steel grab sampler.	Samples were oven-dried at < 40 °C, and finally stored in clean glass bottles until subsequent analysis.	Soxhlet extraction from 20 g of dry sediments in 80 mL of a dichloromethane and n-hexane mixture (1:1, v-v)	GC-MS	Mix of surrogate standard with LOQs of 0.06 ng/g	[70]
Europe	Spain	Tablas de Daimiel National Park, Mancha,	Surface water	Antimicrobials, parabens, bisphenol A,	Grab sampling of water in amber glass bottles	1 L filtered sample	Pre concentration in LC column	LC-MS/MS (QQQ)	Internal Standard method and LD OF 0.01–0.27 ng/L	[61]

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Continent	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Type of contaminants	Sampling	Sample pretreatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
Europe	Spain	Biosphere Reserve Delta del Ebro	Surface water, wastewater and sediments	alkylphenolic compounds, benzotriazoles, and PFRs. PPCPs	Surface water: grab sampling in amber polyethylene bottles; Wastewater: 24 h composite samples; and sediments: collected with dredge	Surface water: 100 mL of river, estuary and channel water, and 500 mL of seawater filtered; Wastewater: 25 mL of wastewater influents, 50 mL of effluents was filtered; and Sediments: Lyophilized samples were grounded, homogenized, pestle and sieved	Water and wastewater: SPE using HLB phase; and Sediments: Pressurized liquid extraction + SPE using HLB phase	UPLC-MS/MS (QqLIT)	Waste water and Surface water: Mix of surrogate standards with LOQ 0.1–100 µg/L; Surface water; and Sediments: Mix of surrogate standards	[63]
Europe	Spain	River Ebro delta and Mar Menor Lagoon	Wastewater, Surface water and biota	Antibiotics	Wastewater: 24 h composite water samples; surface water: Grab sampling; and fish and mussels Fish, mussels and marine snail manually collected	Wastewater: 300 mL filtered sample; Surface water: 1 L filtered water; and Fish and mussel: Hemolymph	Wastewater: pH was adjusted at 2.5 EDTA was added and preconcentration with SPE extraction; Surface water: pH was adjusted at 2.5 EDTA was added and preconcentration with SPE extraction; Mussels and fish hemolymph: Dilution with methanol (1:2) followed by centrifugation	UPLC-MS/MS (QqLIT)	Wastewater: Surrogate standard; surface water: Freshwater: LOD 0.0001–0.02 µg/L, LOQ: 0.0002–0.0138 µg/L; Seawater: LOD 0.0001–0.036 µg/L, LOQ: 0.0004–0.0119 µg/L; Fish plasma LOD 0–2.07 µg/L, LOQ: 0.01–6.91 µg/L; Hemolymph (mussel and marine snail): LOD 0–0.56 µg/L, LOQ: 0.1–1.87 µg/L	[69]
South America	Brazil	Northeastern Brazilian coast	Surface water	Oil-related compounds, especially PAHs.	Samples were collected between 0 and 4 m in depth, placed in amber glass bottles,	A fraction of 0.5 g of crude oil was added to 100 mL of synthetic seawater and mechanically stirred for 4 h. A 400 mL aliquot was collected every 30 min, and its synchronous fluorescence matrix was measured under the same conditions as the seawater samples	–	Fluorescence spectroscopy of excitation-emission matrices associated with PARAFAC in the analysis of samples	–	[71]

which aims to provide an integrative marine environment status assessment and considers both coastal and offshore environments.

Most selected examples are MPAs with a significant diversity of ecologically relevant environments and species, many of which have been influenced by numerous human activities. These can be divided into land-based sources, including urbanization, industries settlements, recreational activities, agriculture, and farming; or sea-based sources including shipping, ballast water (which can transport contaminants for long distances), accidental spillage, mariculture, offshore activities, seabed mining, and dredging of sediment and dumping at sea [57,58].

While many research has focused on the effects of organic pollutants in continental environments, such studies in marine and coastal ecosystems is still relatively scarce [59]. Some examples of tendencies in analytical approaches to analyze organic pollutants in MPAs are presented in Table 2. These examples include coastal areas [60–66], coastal lagoons [67–69] and high seas [63,67,69].

Levels of legacy and emerging pollutants in aquatic marine environments are usually at the low ng/L level. Therefore, their detection requires very reliable, selective, but highly sensitive analytical techniques that usually include pre-concentration steps of the target analytes in the case of water samples. Sampling techniques may vary from passive sampling [60] to grab sampling used for water, sediment, and biotic matrices [61–69,71]. In the case of water samples, PSDs provide a time-integrated measure of chemicals in the environment, and several of them have been developed to accumulate organic pollutants allowing measurements at ng/L concentrations after 1–4 weeks of field installation [72,73]. However, in the case of grab sampling, since the levels and effects of pollutants in coastal waters are highly transient over time, and low concentrations are detected, a large number of samples are required and preconcentration techniques must be used [70].

Features of each water column may present some peculiarities due to a wide range of pH, salinity, UV radiation, temperature, particulate material, and organic matter levels, especially in coastal areas. These factors can modify the predicted partition of ionic and non-ionic molecules [74]. For this reason, complementary analysis of abiotic parameters during sampling procedures is required to ensure the correct interpretation of results from chemical monitoring using environmental samples [75]. For example, considering that coastal waters present a wide fluctuation of pH (from 6.1 to 10) and salinities (from 0‰ to 37‰), the sorption kinetics of microcontaminants can be shifted toward particulate or water distribution [76]. There is evidence in the literature that salinity could reduce the water solubility of organic compounds and enhance their partitioning potential [77,78]. This may affect the sorption, bioavailability, and toxicity of organic pollutants in seawater and deserves further investigation.

Additionally, sampling in the water column in marine systems presents other difficulties related to the oxidative processes, microbial degradation and photodegradation that chemical substances are subjected to. These processes are attenuated by the increase in depth that influences the light extinction coefficient and oxygen availability to oxidative reactions. Accordingly, in deeper areas, the contaminants in surface sediments tend to be preserved, while in shallower waters UV radiation accelerates the photodegradation especially in sites with lower turbidity [79]. In that sense, some reviewed works combined the analysis of water and surface sediment. However, few studies included the depth of sample collection as a variable, which greatly influences the quality of the chemical data interpretations [80].

When examining sample preparation for water samples, different approaches have been reported. Most methods used SPE with HLB (hydrophilic-lipophilic balance) or Strata-X cartridges [63–65,67–69], LLE [66] or even pre-concentration steps of large volumes of samples (200–2000 mL) in reversed-phase C18 LC columns [61]. In solid matrices such as sediment and biota, different extraction techniques have been being reported, such as QuEChERS method [64,69], UAE followed by SPE cleanup [68], PLE followed by SPE cleanup [60,63] as well as traditional approaches such as Soxhlet extraction [70]. Target

compounds studied in these systems are various. Due to the broad spectrum of the physical-chemical properties, different analytical methods had to be developed and implemented to comply with the sensitivity requirements. For that, most techniques use GC-MS/MS or LC-MS/MS for the analysis of pharmaceuticals, pesticides, PCBs, PBDEs, PAHs, PCPs, anti-inflammatory, estrogens, anti-oxidant, UV filters, antimicrobials, parabens, bisphenol A, alkylphenolic compounds, benzotriazoles, and organophosphorus flame retardants [61,64–66,81]. Also, there is an advantage in the use of UPLC to improve determination throughput for the analysis of some ECs such as pharmaceuticals, antibiotics, PFAs and PFRs [63,68,69]. Finally, large-scale target screening of POPs and ECs has been performed using GC-HRMS [60] or LC-HRMS [67].

Tides and estuarine discharges are critical physical processes affecting the distribution of chemicals in coastal areas. Microcontaminants may be transported after discharging into aquatic systems. However, these transport regimes may vary according to the features of the studied area, including water fluxes and geomorphology [82]. For example, areas with more turbulent flows like narrow estuaries (e.g. coastal lagoons) or deep bays usually export contaminants to adjacent areas or to the open ocean, reducing the contamination rates close to the sources. Seasonal variability in flow regime in these systems has implications on the temporal dynamics of pollutants. On the other hand, estuaries under the influence of low amplitude tides and with high water residence times often present clear contamination gradients [83].

Coastal currents and upwelling systems also influence the contaminant dispersion along with coastal areas, carrying residues to areas far from potential sources [84]. For example, South China studies remark the upwelling as responsible for rising PAHs with their subsequent transport offshore and settling in the adjacent open sea [85]. However, these physical processes have not been considered in reviewed MPAs. Selected sites and sampling periods will significantly influence the generated results and must be considered in sampling planning.

When considering contamination problems in marine environments, oil spills are considered to be one of the main culprits, having severe consequences for aquatic ecosystems and humans. An example of analysis of oil-related compounds after a recent oil spill event in northeastern Brazil was included in Table 2 [71]. Fluorescence spectroscopy and PARAFAC have been most commonly used in marine research. PARAFAC will model and identify independent fluorescence dissolved organic matter (FDOM) components in a set of water samples, finding oil-related compounds, notably naphthalene-like compounds, in exposed coast, sheltered coast, freshwater, and estuarine water samples. The use of chemometrics (e.g. PARAFAC and PCA) in oil spill incidents became increasingly frequent since the 1980 s. The methodology of PARAFAC associated with excitation-emission matrix spectroscopy (EEM) has been rapidly established as the methodology of choice for fingerprints in studies of major oil spill events [86,87]. Applications of quantitative analysis in real cases are less used due to the complex composition of such environmental samples [88]. However, GC×GC is a well-recognized analytical instrumentation for efficient separation of complex chemical mixtures, such as crude oils and petroleum distillates [89,90]. In particular GC×GC – HRMS has been recently used for fingerprinting characterization of petroleum [91–93].

Finally, spatial assessments of coastal contamination generally serve as a preliminary determination of the extension of impacts, and considers the sources and mobility of the studied compounds. Based on the revised studies, successful spatial monitoring has been carried out, serving as a baseline for further advanced studies in PAs. Currently, most of the published research studies on coastal contamination only address the spatial distribution of contaminants [61,63,68,70]. Therefore, there are knowledge gaps about the temporal trends of POPs and ECs which should be developed especially considering the complex dynamics presented by this kind of system.

Table 3

Analytical methods for legacy and emerging pollutants in terrestrial protected areas (air, water, biota, soil, sediment if any).

Continent	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Family of contaminants	Sampling	Sample pre-treatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
Europe	Italy	Alpine glaciers	Water	POPs	Manual collection	Water samples filtered on a glass fibre filter	SPE cartridges (Oasis HLB, 6 cm ³ /500 mg)	GC-MS, SIM mode	Recoveries and blank samples	[120]
Africa	South Africa	Le Croc	Crocodile liver	PAHs, PCBs, OCPs,	Tissues collected during a routine slaughtering at Le Croc farm	Snap-frozen in liquid nitrogen	PAHs, 3 g tissues (wet weight) + 10 mL 0.5 M KOH in methanol + microwave assisted extraction at 55 °C, 20 min, 800 W. Centrifugation 3.000 × g, 10 min. Concentration SpeedVac + SPE (C18, 500 mg × 6 mL). Elution 1 mL acetonitrile. Other contaminants: 3 g f wet tissues + hexane:acetone (2:1, v/v)+ microwave assisted extraction at 110 °C, 25 min, 800 W. Centrifugation 3.000g, 10 min. Supernatant automated SPE (Phenomenex Strata-X, 500 mg, 6 mL, Strata-FL, 1000 mg, 6 mL). SpeedVac to dryness and recovered with 1 mL n-hexane	HPLC-DAD, HPLC-FLD, GC-MS	PAHs identified according to the retention times of EPA 610 Mix. NIST Database (NIST/EPA/NIH Mass Spectra Library, 2.0. Blank and reference standard materials NIST-2977. LOQs not shown	[116]
North America	USA	Wekiva State Park	Surface water and Sediments	PPCPs and metabolites; polar organic compounds and metabolites; pesticides	Water and sediment grab samples	10-mL samples syringe filtered through 0.7 µm pore size glass-fiber; pre-rinsed with 10 mL site water into baked (500 °C) amber glass vials; Sediment grab samples in combusted (500 °C), amber glass jars	Water: Direct aqueous injection; Sediment: SPE and ASE® ~10 g dry weight extracted with ASE® using dichloromethane. The is concentrated under N ₂ to 0.5 mL + solvent exchanged to ethyl acetate. Sulfur removal by HPLC-GPC. GPC eluent evaporated with N ₂ to 2.0 mL. 1-mL aliquot SPE (carbon/alumina) 1-mL aliquot Florisil® clean-up. Additional cleanup: graphitized carbon and alumina SPE + elution with dichloromethane + alumina SPE eluted with dichloromethane:ethyl acetate (1:1, v/v). Eluents combined and exchanged to ethyl acetate. The fungicide fraction is exchanged to hexane and put in Florisil® (6% deactivated) SPE + elution with 20% dichloromethane in hexane followed by 50% ethyl acetate in hexane. Eluents are reduced to ~0.2 mL under N ₂ and exchanged to ethyl acetate.	LC-MS/MS, and GC-MS	LC-MS/MS analysis: addition of stable-isotope surrogate standards. RL: 2–360 ng/L, GC-MS: Deuterated PAHs internal standards for recoveries. GC-MS: Deuterated PAHs internal standards for recoveries. RL: Not shown GC-MS: Deuterated PAHs internal standards for recoveries. RL: 2–360 ng/L, GC-MS: Deuterated PAHs internal standards for recoveries.	[108]
South America	Uruguay	National Park “Esteros de Farrapos e Islas del Rio Uruguay”	Fish muscle	Pesticides	Local fishermen	Frozen samples (skin included) were milled and homogenized with high-speed blender	Modified original QuEChERS, clean up: C18, PSA, MgSO ₄	GC-MS SIM mode; LC-MS/MS in MRM mode	Matrix matched calibration: LC-MS/MS external calibration; GC-MS internal standard calibration with bromophos methyl.	[115]

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Continent	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Family of contaminants	Sampling	Sample pre-treatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
South America	Brazil	Amazon Estuary and its Mangroves	Water and sediments	PPCPs	Grab water samples stored in amber glass bottles and Sediments stored in previously decontaminated aluminum container boxes	Water samples: prefiltered through 0.45 µm-cellulose ester membrane, pH adjusted to 7, with H ₃ PO ₃ (1:1, v/v) or NaOH 0.1 M. Sediments freeze-dried, homogenized and sieved through 125 µm	Water: STRATA X-SPE; sediments: modified original QuEChERS, clean up: C18, MgSO ₄	LC-MS/MS MRM mode	Procedural blanks and surrogate standard. Matrix- matched calibration. SPE LOQs: 4.0–200 ng/L; QuEChERS LOQs 1.0–50.0 ng/g	[64]
Europe	Spain	Doñana National Park and Sierra Morena (Guadiana River)	Water	PPCPs, surfactants, plasticizers, surfactants, preservative, BFRs	Grab sampling of surface water in amber glass bottles	250 mL filtered sample at pH 2	SPE using HLB phase	LC-MS/MS (QQQ)	Procedural blank and standard quality control before and after the calibration standards and every five samples. Internal standard calibration. Isotopically labeled surrogated standards, quality controls, blanks. LODs: 0.3–19 ng/L Limit of determination (LODs): 0.8–40 ng/L	[107]
Europe	Portugal	Guadiana basin	Fresh water	Pesticides	water samples collected at a depth of 50 cm, transported to the laboratory at 4 °C, and stored in amber PET bottles in the dark at – 18 °C.	No pre-treatment applied	Online SPE with CHROspe Polymer DVB cartridge	SPE-LC-MS/MS	Isotopically labeled surrogated standards, quality controls, blanks. LODs: 0.3–19 ng/L Limit of determination (LODs): 0.8–40 ng/L	[109]
Africa	South Africa	Kruger National Park	Nile crocodile (Crocodylus niloticus)	OCPs	muscle tissue collected from tails	homogenized crocodile muscle tissue	Soxtherm apparatus, 6 h + clean up with packed glass column (6 g activated Florisil topped with Na ₂ SO ₄) Elution: 100 mL hexane (30% dichloromethane)	GC-ECD	Procedural and spiked samples. Standard reference material (SRM, 1947 – Lake Michigan Fish Tissue). LODs: 0.04–0.16 ng/g	[117]
Europe	Italy	Veneto region (Po, Adige, Fratta, Sile and Piave rivers)	Woodland soils	PAHs, Musk fragrances, UV-filters, FRs, TPH	soil (top 10 cm), collected with stainless-steel shovel.	Homogenized, freeze-dried and ground; and TPHs: ISO 16703:2004, n-dried samples (40 °C, 24 h), sieved at 2 mm	Soxhlet extraction (dichloromethane, 16 h), clean up with deactivated silica column topped with 3 g Na ₂ SO ₄ , elution: n-hexane + dichloromethane/acetone (1:1, v/v). TPHs: US 1 h, n-hexane + acetone. Extract washed x3 with ultrapure H ₂ O and dried with Na ₂ SO ₄ . Clean up: glass column with 2 g Na ₂ SO ₄ and 2 g of Florisil	GC-MS/MS in MRM mode; GC-MS in SIM mode, TPHs; GC-FID	Procedural blanks and surrogate standard. Matrix matched calibration. MDL ng/g: PAHs 0.02–0.2; Musks 0.006–0.05; UV-filters 0.02–0.05; FRs 0.06–0.2; TPHs n.a	[112]
Europe	Italy	The Regional Natural Reserve Pescara Springs, and the Oasis of the Wildlife Protection “Alanno Dam”	Earthworm (<i>Lumbricus terrestris</i>), barbell (<i>Barbus tyberinus</i>), trout (<i>Salmo trutta</i>), and coot (<i>Fulica atra</i>).	PFOs, PCBs, PFOAs, PBDEs, PAHs, Phtalates, SMCs, para-nonylphenol	Earthworms were taken manually. Fish specimens were caught by electro fishing. Composite samples were used, barbell and trout: Five pools (of 4–5 different specimens) for sampling point; Earthworms, two pools of organisms (one for each area); Coot's eggs, six pools	Fish blood from the caudal vein through a heparinized syringe. Portions of muscle and liver were dissected. All samples stored at – 20 °C	PFOS/PFOA and BPA: ion-pairing; PCBs/PBDE: Soxhlet. Clean up: multi-layer silica gel column; PAHs: EPA method 3545 A with ASE; and SMCs/para-nonylphenol: same as PAHs, clean up: chromatographic column with 5 g of activated Florisil PR eluted with diethyl ether/hexane (1:10, v/v).	PFOS/PFOA and BPA: LC-ESI/MS; PCBs/PBDEs: GC-ECD & GCQ plus ion trap MS; PAHs, SMCs, and p-NP GC/ MS ion trap	LODs (ng/g): PFOS/ PFOA: 0.4; BPA: 0.5; Phtalates: 2–10; PCBs 0.01; PBDEs 0.04; PAHs: 0.01–0.5; SMCs, and p-NP: 1. In all cases External calibration curve. For PCBs External calibration curve and internal standard addition.	[114]
Asia	China	Liaohu River	Sediments	PCDD/Fs		Lyophilization		GC-HRMS		[113]

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Continent	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Family of contaminants	Sampling	Sample pre-treatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
					The top 0.1 m layer collected with a sample gripper		Soxhlet 36 h with acetone: n-hexane (1:1, v/v) and a controlled reflux speed of 5–6 times/h. Extracts treated with activated copper and clean up performed using Florisil		Samples spiked with ¹³ C-marked substitute criteria	
North America	USA	Great Smoky Mountains National Park	Surface water	PPCPs, pesticides and metabolites	Surface water collected in a new sterile polypropylene syringe	10-mL samples were syringe filtered 0.7 µm pore size glass-fiber; pre-rinsed (10 mL site water) into separate 20-mL baked (500 °C) amber glass vials.	Direct aqueous injection	LC-MS/MS	Addition of stable-isotope surrogate standards	[111]
Asia	China	Foping Nature Reserve	Bamboo and bamboo shoot samples, Panda feces	OCPs, PCBs	Composite sample, manually collected	No pre-treatment applied	Plant or fecal samples extracted in dichloromethane for 36 h evaporated to 1–2 mL + 5 mL of hexane x 3. The concentrated samples were loaded on a multilayer acidic silica gel column+ elution with 40 mL of a mixture hexane: dichloromethane (1:1, v/v) + GPC	GC-MS/MS	Surogate standards, Field blanks and procedural blanks. Internal standard.	[118]
South America	Argentina	Yabotí Biosphere Reserve	Surface water, suspended particulate matter (SPM), sediment, fish (<i>Andromakhe paris</i> , <i>Andromakhe saguazu</i>)	OCPs	Water samples collected in pre-cleaned amber glass bottles; Sediments collected using a steel core sampler, wrapped in pre-cleaned aluminum foil; and Fish caught using multiple trammel nets (15- and 75-mm mesh size)	Water: filtered through 0.45 µm nitrocellulose membrane to obtain SPM; SPM: Filters, air dried and kept at – 20 °C until analysis; Sediments: dried at 50 °C until constant weight, disaggregated with a mortar, and sieved through a 2-mm mesh; Fish: composite sample of each specie. Sulfur compounds removed with activated copper.	Water: LLE with 300 mL n-hexane: dichloromethane (1:2, v/v), 2 h shaking. Organic layer concentrated to 2 mL for further cleanup by chromatography on activated silica gel; Sediment and whole filters of SPM: homogenized with Na ₂ SO ₄ , 6 h Soxhlet extraction with n-hexane: dichloromethane mixture (1:1, v/v). Concentration + clean up by silica gel chromatography; and Fish: Soxhlet as sediments. clean up: GPC using Bio-Beads S-X3 (200–400 mesh) elution: n-hexane: dichloromethane. Pesticide fraction clean up with silica gel chromatography eluted with n-hexane: dichloromethane (2:1, v/v)	GC-ECD	Matrix blanks, surrogate recovery spikes (Sediment and whole filters of SPM with PCB #103). LODs & LOQs: 0.005–0.475 ng/mL.	[110]
Europe	Spain	Albufera National Park	Wastewater influents, effluents, surface waters, sediments & fish	PFASs, PFRs	Fish were obtained from local fishermen; Surface water collected in amber PET bottles. Wastewater samples (24 h composite) collected in 60 min intervals; and Sediments were sample with a grab sampler.	Water filtered with microfiber glass filter; Sediments lyophilized; fish fresh and crushed	Water: STRATA-X-Polymeric-SPE; and sediments and fish extracted in UAE with MeOH and STRATA-X-Polymeric-SPE	UPLC-MS/MS (QqQ)	Procedural blanks, fortified control samples. LOQs PFRs: 0.02–0.4 ng/g for biota, 0.02–0.3 ng/g for sediments, 0.3–2.5 ng/mL surface and wastewater.	[68]
South America	Argentina	Antonia Ramos Research Center	Fish	PPCPs, Illicit drugs, and	Fish collected with multi filament gillnet	Muscle, liver and gills tissues were	Extraction with methanol and acetic acid	LC-MS/MS	Isotope label standard; MDL: 0.06–2.91 µg/kg	[81]

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Continent	Country	Name of site /Protected area	Matrix	Family of contaminants	Sampling	Sample pre-treatment	Sample preparation	Instrumentation	QA/QC, LODs and LOQs	Reference
Africa	Ruanda	Nyabugog, Nyabarongo and tributaries	Soil	their metabolites DDT and other POPs	5–10 cm of soil. Composite sample	dissected and homogenized, 1 g wet weight oven dried at 50 °C and grinded	1 g soil+ 5 mL cyclohexane in UAE, 30 min. Let stand 24 h. 2.5 mL supernatant dried with Na ₂ SO ₄ and concentrated in N ₂ stream.	GC-MS	LOQs: 100 ng/L	[122]
Asia	China	Cangzhou wetland Bohai Bay	Egg, muscle, liver of Kentish Plover	PCBs, PBDEs, PCDDs/Fs, OCPs	Birds: trapped with mist net; muscle and liver dissected after individual collection; eggs manual collection	Eggs, liver and muscle: freeze-dried	1 g egg, 1.2 muscle and 0.2 liver mixed with Na ₂ SO ₄ + ASE; Multilayer silica gel column + activated carbon column. PCBs and PBDEs eluted with n-hexane; PCDD/Fs eluted with toluene; OCPs clean-up with silica gel column + GPC	GC-HRMS	¹³ C labeled surrogate standards, blank samples; LODs:PCDD/PFs 0.23–23.7 pg/g; PCBs and PBDEs 0.315–1088 pg/g, OCPs 6.27–592 pg/g;	[129]
Europe	France	Natural reserve of the Tour du Valat	Pond turtles	PCBs, OCPs	captured by hand or funnel traps	centrifuged blood to obtain plasma	SPE using hexane: dichloromethane (9:1, v/v)	GC-MS/MS (QqQ)	LOQs PCBs: 0.01–0.54 ng/mL and LOQs OCPs: 0.2–2.4 ng/mL	[119]
South America	Argentina	Andes region	Fish muscle and liver, sediments	OCPs	Fishing and sacrifice method; bottom sediment manual collection	lyophilized and stored at – 18 °C; Dry and sieved	Muscle (~1.0 g), or liver (~0.40 g), mixed with Na ₂ SO ₄ + extraction with hexane: dichloromethane (1:1, v/v), in vortex, 2 min + UAE, 10 min x2. An aliquot (ca. 1/10) of the extract evaporated to ~2 mL. Clean-up on ~6 g acidified silica (H ₂ SO ₄ 44%, w/w) column pre-washed with hexane. Elution with hexane + dichloromethane. Evaporation under N ₂ , and reconstituted with iso-octane	GC-ECNI-MS	Surrogate labeled internal standards. LOQs muscle: 0.05–0.2; LOQs liver: 0.2–0.8 ng/g ww	[121]
Asia	China	Dajiuhu Sub-alpine Wetland	Surface soil	PAHs, OCPs	0–20 cm composite sample	Dried naturally and pulverized	10 g + Soxhlet 24 hs with dichloromethane, Concentration and redissolved in n-hexane. clean up: multilayer silica/alumina gel column (2:1, v/v). Eluted with dichloromethane: n-hexane (2:3, v/v) and concentration	GC-MS, SIM mode	Procedural blanks, recoveries and duplicate samples	[123]
Africa	South Africa	iSimangaliso Wetland Park	Surface sediments	OCPs	Top ~5 cm Collected with Van Veen grab sampler in aluminum foil and zip lock bags, maintained at – 18 °C.	Air dried, crushed and sieved to < 42 µm	Modified acetate QuEChERS; 10 g sample + 20 mL acetonitrile:acetic acid (99:1, v/v) + 8 g MgSO ₄ + 1.5 g sodium acetate + 1 g CH ₃ COONa•3 H ₂ O. Clean up: + 1.2 g MgSO ₄ + 0.4 g C18 + 0.4 g PSA	GCxGC-TOFMS	Blanks and spiked samples and sediment certified reference material (CRM 804); LODs: 0.42–3.1 ng/g (dw)	[127]

5. Continental and freshwater protected areas

Modern societies are highly dependent on commodities and processes that involve the use and release of artificially synthesized compounds that would not normally be present on the Earth's surface and which in many cases are harmful to organisms (including humans) and ecosystems (i.e., they are hazardous substances). It is well known that most organic contaminants, both POPs and ECs, come from anthropogenic sources such as urban ecosystems, industries, landfills, and agricultural practices reaching water bodies from the soil, and WWTP, among others. As stated above, PAs result from a key strategy in global efforts to conserve biodiversity and ecosystem services that are critical for human well-being. Therefore, due to the imperative need for monitoring programs within PAs, several studies that have been conducted to assess the levels of pollution in PAs located in continental regions (those that include freshwater ecosystems such as glaciers and periglacial environments, and wetlands) are summarized below.

5.1. Glaciers and periglacial mountain environments

Mountain regions cover about 27% of the Earth's surface and are dominated by the Andes, the Rocky Mountains, the Himalayas, the Alps, and the Atlas ranges [94]. These regions encompass glacial stocks and freshwater reservoirs that play a valuable role in providing ecosystem services (e.g., drinking water, food, and electric power, or purifying water) to large human populations living downstream [95]. In addition, mountain regions are unique through the heterogeneity of ecosystems and diversity of climates arising from their sharp altitude gradients. These factors create exceptionally harsh conditions for life when approaching the summits, which anthropogenic disturbances may challenge even further [94]. Currently, several countries have enacted regulations to protect their glaciers and the periglacial environment to conserve not only water resources but also biodiversity [96]. Although there is no official list of countries that classify these environments as PAs, glaciers and the periglacial environment are currently protected worldwide under different types of legislation. As such, in this review these areas will be considered as PAs.

Glacial ice constitutes the largest freshwater reservoir on Earth [97], and its melt impacts multiple environmental components [98–101]. Approximately 10% of the global population depends partly on glacial water sources [102]. Besides the physical aspect of the water volume supplied by glaciers, the water quality is also of concern [98]. Since it has been established that glaciers act as a reservoir of legacy and emerging pollutants [95, 98–101], more pollutant monitoring research to determine environmental threat in these extreme environments is highly recommended. Glaciers cover ~10% of the Earth's land surface, but due to climate change, they are shrinking rapidly across most parts of the world, leading to cascading impacts on downstream systems [103]. Glacier shrinking significantly contributes to the climate-driven water supply vulnerability [102], especially in the mountain and piedmont regions of the temperate and low latitudes.

5.2. Wetlands and other freshwater environments

Despite aquatic systems occupying 75% of the Earth's surface, just 2.5% of the total water corresponds to freshwater bodies, and of that percentage, 68.7% is in the form of glaciers and cannot be used in the short term. Wetlands are primarily included within these threatened ecosystems, being considered the most productive and most ecologically important on earth [104]. In addition, they play a fundamental role for society due to their importance as providers of goods and services as well as their high productivity and biodiversity [105]. The true magnitude of wetlands losses on a global scale, especially the loss caused directly by human activities, has been estimated in at least 33% of the world's wetlands, including 4.58 million km² of non-aquatic wetlands and 2.64 million km² of open water [106]. Furthermore, the input of many

pollutants into the aquatic environment, either by hydrological or atmospheric processes, poses an environmental threat to wetlands and their biota [68,107–109]. For such reasons, wetlands have been included as PAs worldwide [104,106].

The most studied compounds in these environments are PAHs, PCBs and pesticides, particularly OCs. In addition, the last years some studies have included pharmaceuticals and personal care products. Regarding the monitoring of contaminants in these protected ecosystems, the most common type of samples are water [64,68,107–111], soil and sediments [64,68,108,110,113,121–123,127], and aquatic biota [68,81,110,115–117,119,121]. Other matrices have also been studied, such as crocodile liver and muscle tissue [116,117], bamboo and Panda feces [118], birds and earthworms [114] or turtle plasma [119]. Due to the variability of the matrices, different sampling and analytical methods are reported.

Manually collecting water [64,68,107–111,120], sediments [64,68,110,113,121], and soils [71,122,123] in different types of containers is the most commonly reported procedure. In the case of fish, they are generally bought in local fisheries, caught by electrofishing or using different types of nets [68,81,115,116,121]. Sampling on other types of biota, such as turtles, crocodiles or panda requires the adoption of specific non-invasive and ethical procedures [116–119].

As mentioned above in the case of other aquatic PAs, the concentration levels of POPs and ECs in the samples collected in continental and freshwater protected areas are usually in the low ng/L level. Therefore, their quantification requires reliable and high-sensitivity analytical methodologies. In the case of water, authors [120] and [124] used SPE with two different types of cartridges, HLB and ENVI-Carb, for ECs assessment in the meltwater from Alpine glaciers. The use of other types of polymeric SPE cartridges is presented in Table 3, such as HLB, CHROspe Polymer DVB [107,109], or Strata-X [68]. Other strategies recently used for water analysis are LLE [110] and DIA in LC-MS/MS [108].

Despite the fact SPE is widely used none of the SPE sorbents cover the wide range of organic contaminants that exists. There are plenty of studies in the literature comparing the efficiency of different sorbents for environmental analysis, and while there is no consensus on the best sorbent, most of the authors agreed that polymeric phases, particularly HLB is the preferred choice. These phases offer good interaction with a broad range of pollutants, high capacity and ability for the clean-up of complex samples during emerging contaminants analyses [125]. Also, C18 cartridges have been recommended for several types of contaminants in superficial waters.

The recurring drawback of SPE is its low efficiency for the extraction of a wide variety of samples/compound combinations, reproducibility issues and in some cases the cost of the cartridges is high. On the other hand, this technique is quite easy to automate and demonstrates that it is a good alternative in cases where a purification and concentration step is required [126].

Soil and sediment samples are generally lyophilized and extracted with PLE, Soxhlet, or UAE to increase the extraction efficiency of these types of contaminants. In general, an additional clean up step and concentration of the extracts using different SPE cartridges is regularly performed [112,113,122,123]. In addition, other useful methods such as acetate buffered QuEChERS [127] have also been reported.

In the case of biota, sample preparation varied depending on the matrix and the type of contaminants under study. In general, it comprises a solid-liquid extraction followed by a cleanup step, typically with SPE. For example, authors [116] reported the extraction of PAHs, PCBs and OCPs, in crocodile liver with MAE followed by SPE using C18 cartridges. In the case of fish samples, different procedures have been reported. Some authors [110] described the use of Soxhlet and two subsequent cleanup steps, firstly with GPC using Bio-Beads S-X3 (200–400 mesh) and elution with a mixture of n-hexane:CH₂Cl₂ And followed by pesticide fraction obtained after the GPC is purified with silica gel chromatography and eluted with n-hexane: CH₂Cl₂ (2:1, v/v).

In the same type of matrix, other authors applied UAE followed by a SPE clean up [68,121] or the QuEChERS method [115].

Quadri-Adrogué et al., reported the evaluation of POPs and CUPs in Olrog's Gull feathers. Dried feathers were pre-treated with 5 M HCl and then incubated during 12 hs at 40 °C with 4 mL of n-hexane:CH₂Cl₂ (4:1, v/v) twice. The extract is then evaporated and cleaned up with silica gel chromatography [128].

Regarding the instrumentation used to assess ECs in environmental samples, the use of MS techniques coupled to LC or GC is the selected approach. Thus, most techniques are GC-MS/MS or LC-MS/MS [64,68,81,107–109,111,112,114,115,118,119,121]. Some authors reported the use of other types of instruments, specially GC coupled to MS or ECD detector [108,110,112,114–117,120,122,123], HPLC-DAD or FLD [116]. Finally, broad screening for organic micropollutants can be performed using GC or LC coupled with HRMS to improve method selectivity and sensitivity [113,127,129].

6. Quality assurance and quality control

Nowadays there are several applications in environmental analytical chemistry that demand determinations of very low concentrations of contaminants. In this area as well as many others such as medicine, ecotoxicology and food safety, among others, final conclusions are based on generated qualitative and quantitative analytical data at trace levels. In particular for organic contaminants the determination of individual species is difficult because in general they are accompanied by numerous compounds of similar structure (congeners, isomers, homologs) and closely related chemical properties. In general, organic compound determination is more complex than inorganic analysis as there are very few possibilities of using certified reference materials, because of the greater variety of analytes, matrices and their chemical instability. Analytical results are estimates of the true concentration and are inherently prone to measurement errors. So, analytical quality control supports the obtained data and ensures the fitness for the purpose of the applied method. Therefore, the success of the analysis comprises all the steps from the sampling until the instrumental analysis and data treatment [130]. Here, we will focus on the most used QA/QC procedures found in the reviewed literature.

6.1. QA/QC in sample preparation

Different strategies have been used during the sample preparation to provide scientific evidence that the different steps produce reliable and consistent results. Most studies survey accuracy or trueness (recoveries) and precision in terms of reproducibility and repeatability of the compounds under study with the selected method. In addition, procedural blanks and control samples (fortified with a known concentration of target compounds) are regularly used [64,68,107,110,112,114,118,121]. The use of certified reference materials to evaluate the accuracy of the method is preferred when these products are available, however for most of the organic contaminants they are quite difficult to obtain [116,121]. Several reports described the use of surrogate standards to evaluate the efficiency of the extraction method. However, the type of surrogate standards differed among the applications and target compounds [57,58,60–66,108,110,112,115,121]. Isotopically labeled standards of representative compounds during sample preparation are increasingly being used [25–27,29,34,36,38–40,42,65,68,129].

6.2. QA/QC in the determination

The final goal of an analytical procedure is to obtain an analytical result, thus the calibration is a critical step of the analysis. As it is stated in the literature, calibration dependence is not only related to the analyte and measurement system used, but also depends on the matrix components, which are called co-extractives [131]. Some of these co-extractives might influence the analytical signal, causing the

so-called matrix effect. Among all the literature reviewed in this work, several quantification procedures have been found. However, the most common approach is external calibration. In most cases, matrix-matched calibration has been used. This consists of preparing a calibration curve using spiked samples with the corresponding analytical standards at different concentration levels [30,31,39,64,66,67,115]. Despite the fact the most effective way to compensate for matrix effects is the use of standard addition or isotopically labeled internal standards [25–27,29,34,36,38–40,65,68], these approaches are used less in extent. In the case of standard addition, it has lower throughput whereas isotopically labeled compounds are usually expensive or not commercially available. As stated in the literature, most authors describe the use of isotopically labeled internal standards to evaluate recoveries (e.g. as surrogate compounds) or correct reproducibility, avoiding the use of this technique for quantification purposes.

In some cases, solvent calibration curves have been used [110,114]. However, as in general environmental matrices has a considerable matrix effect, this is an uncommon strategy. Quantification of the target compounds using the internal standard method is another common approach particularly disseminated for POPs analysis [25,28,36,63,65,70,81]. Furthermore, often we found insufficient information about QA/QC tools used and/or its documentation. Information related with blanks used, procedural blanks and quantitative information will strengthen the development of environmental sciences in PAs.

7. Conclusions and perspectives

Sampling in PAs is a difficult task, firstly because of the poor accessibility of some PAs, and secondly, in the case of water and air samples, because of the need for large sample volumes in order to achieve the necessary sensitivity and the required logistics. Both active and passive sampling strategies are gaining dissemination. While active samplers can sample high volumes for a short period of time, giving a better data resolution, passive samplers can sample for long time periods, providing detailed information about a specific time frame, and allowing seasonal and annual studies to be performed. On the other hand, biota sampling preferably includes non-lethal sampling techniques or sampling of death specimens in order to reduce impact to ecosystems.

The growing concern from environmental and toxicological fields, regarding the analysis of POPs and ECs, together with the interest of analytical chemists, converges in the development of environmentally friendly analytical techniques for their determination, at affordable cost. Even so, recent reports show that solvent and time-consuming techniques such as Soxhlet extraction are still often used. Significant advances in the development of greener, faster and simpler methodologies are expected, especially for CUPs, PPCPs, and their metabolites, as well as an increase in standardization of methodologies and method validation procedures used by analytical laboratories. Although some recent articles still use well-established traditional detection techniques such as ECD, there is a notorious shift to MS/MS and HRMS instrumentation. The use of HRMS has had the added benefit of enabling the introduction of the suspect and non-target approaches for identification of novel pollutants and new workflows of pollutants research.

Based on the main outputs of this review, the following opportunities have been found: (1) development of multicompartamental field studies of POPs and ECs in polar PAs relating biotic and abiotic environments; (2) monitoring and assessment of ECs particularly PPCPs in terrestrial PAs and MPAs; (3) studies dealing with the water column influence in the transport of pollutants to MPAs; (4) introduction of non-target screening approaches of POPs and ECs via HRMS in PAs; (5) harmonization and standardization of analytical protocols and QA/QC in POPs and ECs determination in environmental matrices. It should be noted that these opportunities need to be established at a global level and not localized to specific countries. Increased knowledge and technology transfer in countries lacking access to more modern technologies

through international collaboration programs should be encouraged by countries with better access to available technology.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors acknowledge Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) - Uruguay and Instituto Antártico Uruguayo (IAU), Uruguay, for funding I+D_2020_69 and LS_Perez-Teixeira-Azcune_2019_2019/2020 projects, and Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) and Instituto Antártico Chileno (INACH), Chile, for funding ANID FONDECYT 1210956 and ANID-PIA-INACH ACT192057 projects, respectively. Andrés Pérez-Parada and Lucía Pareja acknowledge Sisteman Nacional de Investigadores - Agencia Nacional de Investigación e Innovación (SNI-ANII), Uruguay, for financial support. Germán Azcune and Luciana Griffero acknowledge PEDECIBA-Química and PEDECIBA-Biología, Uruguay, respectively, for postgraduate funding.

References

- [1] IUCN, International Union for Conservation of Nature - About Protected Areas, 2021. (<https://www.iucn.org/theme/protected-areas/about>) (Accessed December 10, 2021).
- [2] IUCN, International Union for Conservation of Nature - Protected Area Categories, 2021). (<https://www.iucn.org/theme/protected-areas/about/protected-area-categories>) (accessed December 10, 2021).
- [3] WDPA, Protected planet. The World Database on Protected Areas (WDPA), UNEP-WCMC, Cambridge, 2018). (<https://www.protectedplanet.net>) (Accessed 18 October 2021).
- [4] B. de la Fuente, B. Bertzyk, G. Delli, A. Mandrici, M. Conti, A.J. Florczyk, S. Freire, M. Schiavina, L. Bastin, G. Dubois, Built-up areas within and around protected areas: Global patterns and 40-year trends, *Glob. Ecol. Conserv.* 24 (2020), e01291, <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e01291>.
- [5] J. Geldmann, A. Manica, N.D. Burgess, L. Coad, A. Balmford, A global-level assessment of the effectiveness of protected areas at resisting anthropogenic pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116 (2019) 23209–23215, <https://doi.org/10.1073/pnas.1908221116>.
- [6] G. Luna-Jorquera, M. Thiel, M. Portflitt-Toro, B. Dewitte, Marine protected areas invaded by floating anthropogenic litter: an example from the South Pacific, *Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst.* 29 (2019) 245–259, <https://doi.org/10.1002/aqc.3095>.
- [7] UNEP-WCMC and IUCN, Protected Planet: The World Database on Protected Areas (WDPA), Cambridge, UK UNEP-WCMC IUCN. (2021). (<http://www.protectedplanet.net/>).
- [8] Stockholm Convention, Persistent Organic Pollutants (POPs, 2021). (<http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>) (Accessed 20 November 2021).
- [9] A.S. Adeleye, J. Xue, Y. Zhao, A.A. Taylor, J.E. Zenobio, Y. Sun, Z. Han, O. A. Salawu, Y. Zhu, Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022), 127284, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127284>.
- [10] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- [11] S.D. Richardson, S.Y. Kimura, Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 92 (2020) 473–505, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05269>.
- [12] F.J. Burdon, N.A. Munz, M. Reyes, A. Focks, A. Joss, K. Räsänen, F. Altermatt, R.I. L. Eggen, C. Stamm, Agriculture versus wastewater pollution as drivers of macroinvertebrate community structure in streams, *Sci. Total Environ.* 659 (2019) 1256–1265, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.372>.
- [13] G. Kutralam-Muniasamy, F. Pérez-Guevara, I. Elizalde-Martínez, V.C. Shruti, How well-protected are protected areas from anthropogenic microplastic contamination? Review of analytical methods, current trends, and prospects, *Anal. Chem.* 32 (2021), e00147, <https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00147>.
- [14] J. Turner, G.J. Marshall, *Climate change in the polar regions*, Cambridge University Press, 2011.
- [15] D.N. Thomas, G.E. Fogg, P. Convey, C.H. Fritsen, J.-M. Gili, R. Gradinger, J. Laybourn-Parry, K. Reid, D.W.H. Walton, *The biology of polar regions*, Oxford University Press, 2008.
- [16] J.M. Moore, J.I. Carvajal, G.W. Rouse, N.G. Wilson, The antarctic circumpolar current isolates and connects: structured circumpolarity in the sea star *Glabraster antarctica*, *Ecol. Evol.* 8 (2018) 10621–10633, <https://doi.org/10.1002/ece3.4551>.
- [17] L. Landrum, M.M. Holland, Extremes become routine in an emerging new Arctic, *Nat. Clim. Chang.* 10 (2020) 1108–1115, <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0892-z>.
- [18] L.M. Polvani, M. Previdi, M.R. England, G. Chiodo, K.L. Smith, Substantial twentieth-century Arctic warming caused by ozone-depleting substances, *Nat. Clim. Chang.* 10 (2020) 130–133, <https://doi.org/10.1038/s41558-019-0677-4>.
- [19] N. Bravo, J.O. Grimalt, M. Chashchin, V.P. Chashchin, J.-Ø. Odland, Drivers of maternal accumulation of organohalogen pollutants in Arctic areas (Chukotka, Russia) and 4,4'-DDT effects on the newborns, *Environ. Int.* 124 (2019) 541–552, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.049>.
- [20] F. Wania, M.J. Binnington, M.S. Curren, Mechanistic modeling of persistent organic pollutant exposure among indigenous Arctic populations: motivations, challenges, and benefits, *Environ. Rev.* 25 (2017) 396–407, <https://doi.org/10.1139/er-2017-0010>.
- [21] L. Bhardwaj, A. Chauhan, A. Ranjan, T. Jindal, Persistent organic pollutants in biotic and abiotic components of antarctic pristine environment, *Earth Syst. Environ.* 2 (2018) 35–54, <https://doi.org/10.1007/s41748-017-0032-8>.
- [22] F. Wania, D. MacKay, Tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 390A–396A, <https://doi.org/10.1021/es962399q>.
- [23] C.A. de Wit, D. Herzke, K. Vorkamp, Brominated flame retardants in the Arctic environment — trends and new candidates, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 2885–2918, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.037>.
- [24] W.J.L. Sladen, C.M. Menzie, W.L. Reichel, DDT residues in adeli penguins and a crabeater seal from Antarctica, *Nature* 210 (1966) 670–673, <https://doi.org/10.1038/210670a0>.
- [25] J.-T. Kim, Y.-J. Choi, M. Barghi, J.-H. Kim, J.-W. Jung, K. Kim, J.-H. Kang, G. Lammel, Y.-S. Chang, Occurrence, distribution, and bioaccumulation of new and legacy persistent organic pollutants in an ecosystem on King George Island, maritime Antarctica, *J. Hazard. Mater.* 405 (2021), 124141, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124141>.
- [26] Y. Hao, Y. Li, X. Han, T. Wang, R. Yang, P. Wang, K. Xiao, W. Li, H. Lu, J. Fu, Y. Wang, J. Shi, Q. Zhang, G. Jiang, Air monitoring of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in West Antarctica during 2011–2017: Concentrations, temporal trends and potential sources, *Environ. Pollut.* 249 (2019) 381–389, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.039>.
- [27] K. Pozo, T. Martellini, S. Corsolini, T. Harner, V. Estellano, P. Kukučka, M. D. Mulder, G. Lammel, A. Cincinelli, Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of coastal areas of the Ross Sea, in: *Chemosphere*, 178, Indications for long-term downward trends, Antarctica, 2017, pp. 458–465, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.118>.
- [28] S.M. Bengtson Nash, S. Wild, S. Broomhall, P. Bohlin-Nizzetto, Brominated Flame Retardants in Antarctic Air in the Vicinity of Two All-Year Research Stations, in: *Atmosphere*, 12, Basel, 2021, p. 668, <https://doi.org/10.3390/atmos12060668>.
- [29] J.L. Luek, R.M. Dickhut, M.A. Cochran, R.L. Falconer, H. Kylin, Persistent organic pollutants in the Atlantic and southern oceans and oceanic atmosphere, *Sci. Total Environ.* 583 (2017) 64–71, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.189>.
- [30] S. Corsolini, D. Baroni, T. Martellini, N. Pala, A. Cincinelli, PBDEs and PCBs in terrestrial ecosystems of the Victoria Land, Antarctica, *Chemosphere* 231 (2019) 233–239, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.126>.
- [31] Z. Deng, X. Han, C. Chen, H. Wang, B. Ma, D. Zhang, Z. Zhang, C. Zhang, The distribution characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface sediments of Ross Sea and Drake Passage, in: *Mar. Pollut. Bull.*, 154, A 192 congeners analysis, Antarctica, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111043>.
- [32] L.K. Bhardwaj, T. Jindal, Persistent organic pollutants in Lakes of Grovnes Peninsula at Larsemann Hill Area, East Antarctica, *Earth Syst. Environ.* 4 (2020) 349–358, <https://doi.org/10.1007/s41748-020-00154-w>.
- [33] P. Casal, G. Casas, M. Vila-Costa, A. Cabrerizo, M. Pizarro, B. Jiménez, J. Dachs, Snow amplification of persistent organic pollutants at coastal Antarctica, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 8872–8882, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03006>.
- [34] X. Gao, C. Huang, K. Rao, Y. Xu, Q. Huang, F. Wang, M. Ma, Z. Wang, Occurrences, sources, and transport of hydrophobic organic contaminants in the waters of Fildes Peninsula, Antarctica, *Environ. Pollut.* 241 (2018) 950–958, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.025>.
- [35] E.G. Vergara, V. Hernández, K.R. Munkittrick, R. Barra, C. Galban-Malagon, G. Chiang, Presence of organochlorine pollutants in fat and scats of pinnipeds from the Antarctic Peninsula and South Shetland Islands, and their relationship to trophic position, *Sci. Total Environ.* 685 (2019) 1276–1283, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.122>.
- [36] P. Morales, J.L. Roscales, J. Muñoz-Armanz, A. Barbosa, B. Jiménez, Evaluation of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in two penguin species from Antarctica, *Chemosphere* 286 (2022), 131871, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131871>.
- [37] B. Duarte, C. Gameiro, A.R. Matos, A. Figueiredo, M.S. Silva, C. Cordeiro, I. Caçador, P. Reis-Santos, V. Fonseca, M.T. Cabrita, First screening of biocides, persistent organic pollutants, pharmaceutical and personal care products in Antarctic phytoplankton from Deception Island by FT-ICR-MS, *Chemosphere* 274 (2021), 129860, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129860>.
- [38] F. Pawlak, K. Kozioł, M. Ruman, Z. Polkowska, Persistent organic pollutants (POPs) as an indicator of surface water quality in the vicinity of the Polish Polar

- Station, Horsund, Monatshefte Fur Chemie 150 (2019) 1573–1578, <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02475-7>.
- [39] A. Cabrerizo, D.C.G. Muir, A.O. De Silva, X. Wang, S.F. Lamoureux, M. J. Lafrenière, Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the high arctic: sorption and secondary sources, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 14187–14197, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05011>.
- [40] Y. Sun, A.O. De Silva, K.A. Pierre St, D.C.G. Muir, C. Spencer, I. Lehnher, J. J. MacInnis, Glacial Melt Inputs of Organophosphate Ester Flame Retardants to the Largest High Arctic Lake, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 2734–2743, <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06333>.
- [41] S. Johansen, A. Poste, I. Allan, A. Evensen, P. Carlsson, Terrestrial inputs govern spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in an Arctic fjord system (Isfjorden, Svalbard), *Environ. Pollut.* 281 (2021), 116963, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116963>.
- [42] F. Spataro, L. Patrolecco, N. Ademollo, K. Präbel, J. Raueo, T. Pescatore, S. Corsolini, Multiple exposure of the Boreogadus saida from bessel fjord (NE Greenland) to legacy and emerging pollutants, *Chemosphere* 279 (2021), 130477, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130477>.
- [43] CAFF and PAME, Arctic Protected Areas: Indicator Report, Conservation of Arctic Flora and Fauna and Protection of the Arctic Marine Environment, Akureyri, Iceland (2017) 2017.
- [44] K.A. Hughes, A. Constable, Y. Frenot, J. López-Martínez, E. McIvor, B. Njåstad, A. Terauds, D. Liggett, G. Roldan, A. Wilmotte, J.C. Xavier, Antarctic environmental protection: Strengthening the links between science and governance, *Environ. Sci. Policy* 83 (2018) 86–95, <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.02.006>.
- [45] B. Adlard, S.G. Donaldson, J.O. Odland, P. Weihe, J. Berner, A. Carlsen, E. C. Bonefeld-Jorgensen, A.A. Dudarev, J.C. Gibson, E.M. Krümmel, K. Olafsdottir, K. Abass, A. Rautio, I.A. Bergdahl, G. Mulvad, Future directions for monitoring and human health research for the Arctic monitoring and assessment programme, *Glob. Health Action* 11 (2018), 1480084, <https://doi.org/10.1080/16549716.2018.1480084>.
- [46] F. Wong, H. Hung, H. Dryfhout-Clark, W. Aas, P. Bohlin-Nizzetto, K. Breivik, M. N. Mastromonaco, E.B. Lundén, K. Olafsdottir, A. Sigurðsson, K. Vorkamp, R. Bossi, H. Skov, H. Hakola, E. Barresi, E. Sverko, P. Fellin, H. Li, A. Vlasenko, M. Zapevalov, D. Samsonov, S. Wilson, Time trends of persistent organic pollutants (POPs) and Chemicals of Emerging Arctic Concern (CEAC) in Arctic air from 25 years of monitoring, *Sci. Total Environ.* 775 (2021), 145109, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145109>.
- [47] R. Lohmann, D. Muir, E.Y. Zeng, L.-J. Bao, I.J. Allan, K. Arinaitwe, K. Booi, P. Helm, S. Kaserzon, J.F. Mueller, Y. Shibata, F. Smedes, M. Tsapakis, C.S. Wong, J. You, Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 1060–1067, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05159>.
- [48] Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR), Input Pathways of Persistent Organic Pollutants to Antarctica (IMPACT), (n.d.). (<https://www.scar.org/science/impact/home/>) (Accessed 20 November 2021).
- [49] G. Na, Y. Gao, R. Li, H. Gao, C. Hou, J. Ye, S. Jin, Z. Zhang, Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere and soil from 2013 to 2019 in the Fildes Peninsula, Antarctica, *Mar. Pollut. Bull.* 156 (2020), 111173, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111173>.
- [50] United Nations, Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants - UNEP/POPs/COP. 9/INF/36 (2019) 149.
- [51] S.M. Bengtson Nash, S.J. Wild, D.W. Hawker, R.A. Cropp, H. Hung, F. Wania, H. Xiao, P. Bohlin-Nizzetto, A. Bignert, S. Broomhall, Persistent organic pollutants in the east antarctic atmosphere: inter-annual observations from 2010 to 2015 using high-flow-through passive sampling, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13929–13937, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04224>.
- [52] W. Sattley, B. Burchell, S. Conrad, M. Madigan, Design, construction, and application of an inexpensive, high-resolution water sampler, *Water* 9 (2017) 578, <https://doi.org/10.3390/w9080578>.
- [53] C. Anagnostopoulos, A. Charalampous, G. Balayiannis, EI and NCI GC–MS and GC–MS/MS: comparative study of performance characteristics for the determination of pesticide residues in plant matrix, *Chromatographia* 78 (2015) 109–118, <https://doi.org/10.1007/s10337-014-2800-z>.
- [54] F.C. Küpper, N.A. Kamenos, The future of marine biodiversity and marine ecosystem functioning in UK coastal and territorial waters (including UK Overseas Territories) – with an emphasis on marine macrophyte communities, *Bot. Mar* 61 (2018) 521–535, <https://doi.org/10.1515/bot-2018-0076>.
- [55] W.F. Directive, Water framework directive, J. Ref. OJL 327 (2000) 1–73.
- [56] S.F. Directive, Directive 2008/56/EC of the European parliament and of the council, J. Counc. Decis. (2008).
- [57] F. Rocha, V. Homem, J. Castro-Jiménez, N. Ratola, Marine vegetation analysis for the determination of volatile methylsiloxanes in coastal areas, *Sci. Total Environ.* 650 (2019) 2364–2373, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.012>.
- [58] V. Tornero, G. Hanke, Chemical contaminants entering the marine environment from sea-based sources: a review with a focus on European seas, *Mar. Pollut. Bull.* 112 (2016) 17–38, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.091>.
- [59] M. Brumovsky, J. Bečanová, J. Kohoutek, M. Borghini, L. Nizzetto, Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean, *Environ. Pollut.* 229 (2017) 976–983, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.082>.
- [60] T.A. Bargar, K.R.T. Whelan, D. Alvarez, K. Echols, P.H. Peterman, Baseline aquatic contamination and endocrine status in a resident fish of Biscayne National Park, *Mar. Pollut. Bull.* 115 (2017) 525–533, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.044>.
- [61] C. Rivetti, J.J. López-Perea, C. Laguna, B. Piña, R. Mateo, E. Eljarrat, D. Barceló, C. Barata, Integrated environmental risk assessment of chemical pollution in a Mediterranean floodplain by combining chemical and biological methods, *Sci. Total Environ.* 583 (2017) 248–256, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.061>.
- [62] Y. de Souza Guida, R.O. Meire, J.P.M. Torres, O. Malm, Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas, *Environ. Pollut.* 242 (2018) 19–30, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.061>.
- [63] M. Čelić, M. Gros, M. Farré, D. Barceló, M. Petrović, Pharmaceuticals as chemical markers of wastewater contamination in the vulnerable area of the Ebro Delta (Spain), *Sci. Total Environ.* 652 (2019) 952–963, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.290>.
- [64] M. de, J.S. Chaves, S.C. Barbosa, M. de, M. Malinowski, D. Volpato, Í.B. Castro, T. C.R. dos, S. Franco, E.G. Primel, Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.* 734 (2020), 139374, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>.
- [65] M.J. Rocha, A.B. Ribeiro, D. Campos, E. Rocha, Temporal-spatial survey of PAHs and PCBs in the Atlantic Iberian northwest coastline, and evaluation of their sources and risks for both humans and aquatic organisms, *Chemosphere* 279 (2021), 130506, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130506>.
- [66] O. Solaun, J.G. Rodríguez, I. Menchaca, E. López-García, E. Martínez, B. Zonja, C. Postigo, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja, A. Manzanos, J. Larreta, Contaminants of emerging concern in the Basque coast (N Spain): Occurrence and risk assessment for a better monitoring and management decisions, *Sci. Total Environ.* 765 (2021), 142765, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142765>.
- [67] L. Griffero, J. Alcántara-Durán, C. Alonso, L. Rodríguez-Gallego, D. Moreno-González, J.F. García-Reyes, A. Molina-Díaz, A. Pérez-Parada, Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons, *Sci. Total Environ.* 697 (2019), 134058, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134058>.
- [68] M. Lorenzo, J. Campo, M. Morales Suárez-Varela, Y. Picó, Occurrence, distribution and behavior of emerging persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean wetland protected area, *Sci. Total Environ.* 646 (2019) 1009–1020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.304>.
- [69] A. Serra-Compte, M.G. Pikkemaat, A. Elferink, D. Almeida, J. Diogène, J. A. Campillo, M. Llorca, D. Álvarez-Muñoz, D. Barceló, S. Rodríguez-Mozaz, Combining an effect-based methodology with chemical analysis for antibiotics determination in wastewater and receiving freshwater and marine environment, *Environ. Pollut.* 271 (2021), 116313, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116313>.
- [70] A.C. Souza, T. Combi, J. da Silva, C.C. Martins, Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic, *Mar. Pollut. Bull.* 133 (2018) 436–441, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.052>.
- [71] K.C. Araújo, M.C. Barreto, A.S. Siqueira, A.C.P. Freitas, L.G. Oliveira, M.E.P. A. Bastos, M.E.P. Rocha, L.A. Silva, W.D. Frago, Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds, *Chemosphere* 267 (2021), 129154, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129154>.
- [72] F. Stuer-Lauridsen, Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment, *Environ. Pollut.* 136 (2005) 503–524, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.004>.
- [73] B. Vrana, T. Rusina, K. Okonski, R. Prokeš, P. Carlsson, R. Kopp, F. Smedes, Chasing equilibrium passive sampling of hydrophobic organic compounds in water, *Sci. Total Environ.* 664 (2019) 424–435, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.242>.
- [74] V. Artifon, E. Zanardi-Lamaro, G. Fillmann, Aquatic organic matter: classification and interaction with organic microcontaminants, *Sci. Total Environ.* 649 (2019) 1620–1635, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.385>.
- [75] D.C. Maciel, Í.B. Castro, J.R.B. de Souza, G.T. Yogui, G. Fillmann, E. Zanardi-Lamaro, Assessment of organotins and imposex in two estuaries of the northeastern Brazilian coast, *Mar. Pollut. Bull.* 126 (2018) 473–478, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.061>.
- [76] S.-Y. Oh, Y.-D. Seo, Sorption of halogenated phenols and pharmaceuticals to biochar: affecting factors and mechanisms, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 951–961, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4201-8>.
- [77] L.C. Mézin, R.C. Hale, Combined effects of humic acids and salinity on solid-phase microextraction of DDT and chlorpyrifos, an estimator of their bioavailability, *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 576, <https://doi.org/10.1897/02-430>.
- [78] P. Saranjampour, E.N. Vebrosky, K.L. Armbrust, Salinity impacts on water solubility and n-octanol/water partition coefficients of selected pesticides and oil constituents, *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (2017) 2274–2280, <https://doi.org/10.1002/etc.3784>.
- [79] D.-P. Häder, C.E. Williamson, S.-Å. Wängberg, M. Rautio, K.C. Rose, K. Gao, E. W. Helbling, R.P. Sinha, R. Worrest, Effects of UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with other environmental factors, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015) 108–126, <https://doi.org/10.1039/C4PP90035A>.
- [80] Í.B. Castro, Improper environmental sampling design bias assessments of coastal contamination, *Trends Environ. Anal. Chem.* 24 (2019), e00068, <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00068>.
- [81] P.M. Ondarza, S.P. Haddad, E. Avigliano, K.S.B. Miglironza, B.W. Brooks, Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina:

- Implications for protected areas influenced by urbanization, *Sci. Total Environ.* 649 (2019) 1029–1037, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.383>.
- [82] D.M. dos Santos, A. Turra, M.R.R. de Marchi, R.C. Montone, Distribution of butylin compounds in Brazil's southern and southeastern estuarine ecosystems: assessment of spatial scale and compartments, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 16152–16163, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6720-3>.
- [83] F.N. Begliomini, D.C. Maciel, S.M. de Almeida, D.M. Abessa, L.A. Maranhão, C. S. Pereira, G.T. Yogui, E. Zanardi-Lamardo, Í.B. Castro, Shell alterations in limpets as putative biomarkers for multi-impacted coastal areas, *Environ. Pollut.* 226 (2017) 494–503, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.045>.
- [84] Y. Mattos, W.B. Stotz, M.S. Romero, M. Bravo, G. Fillmann, Í.B. Castro, Butylin contamination in Northern Chilean coast: is there a potential risk for consumers? *Sci. Total Environ.* 595 (2017) 209–217, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.264>.
- [85] M. Ya, Y. Wu, Y. Li, X. Wang, Transport of terrigenous polycyclic aromatic hydrocarbons affected by the coastal upwelling in the northwestern coast of South China Sea, *Environ. Pollut.* 229 (2017) 60–68, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.054>.
- [86] F.S. Mirnaghi, N.P. Pinchin, Z. Yang, B.P. Hollebone, P. Lambert, C.E. Brown, Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination at four oil spill sites using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor-principal component analysis, *Environ. Sci. Process. Impacts* 21 (2019) 413–426, <https://doi.org/10.1039/C8EM00493E>.
- [87] L.G. Oliveira, K.C. Araújo, M.C. Barreto, M.E.P.A. Bastos, S.G. Lemos, W. D. Frago, Applications of chemometrics in oil spill studies, *Microchem. J.* 166 (2021), 106216, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106216>.
- [88] L.G. Oliveira, K.C. Araújo, M.C. Barreto, M.E.P.A. Bastos, S.G. Lemos, W. D. Frago, Applications of chemometrics in oil spill studies, *Microchem. J.* 166 (2021), 106216, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106216>.
- [89] C. Vendevure, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, D. Thiébaud, M.-C. Hennion, Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): a powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates, *J. Chromatogr. A* 1086 (2005) 21–28, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.106>.
- [90] B.J. Pollo, G.L. Alexandrino, F. Augusto, L.W. Hantao, The impact of comprehensive two-dimensional gas chromatography on oil & gas analysis: recent advances and applications in petroleum industry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 105 (2018) 202–217, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.007>.
- [91] C. Yang, M. Kim, C.E. Brown, Z. Wang, Z. Yang, B.P. Hollebone, P. Lambert, Oil fingerprinting analysis using gas chromatography-quadrupole time-of-flight (GC-QTOF), in: *Stand. Handb. Oil Spill Environ. Forensics*, Elsevier, 2016, pp. 449–480.
- [92] G.L. Alexandrino, J. Malmberg, F. Augusto, J.H. Christensen, Investigating weathering in light diesel oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography–High resolution mass spectrometry and pixel-based analysis: possibilities and limitations, *J. Chromatogr. A* 1591 (2019) 155–161, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.042>.
- [93] G.L. Alexandrino, G. Tomasi, P.G.M. Kienhuis, F. Augusto, J.H. Christensen, Forensic investigations of diesel oil spills in the environment using comprehensive two-dimensional gas chromatography–high resolution mass spectrometry and chemometrics: new perspectives in the absence of recalcitrant biomarkers, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 550–559, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05238>.
- [94] R.A. Loayza-Muro, others, Life at the edge: Benthic invertebrates in high altitude Andean streams, *Universiteit van Amsterdam [Host]*, 2013.
- [95] F. Pawlak, K. Koziol, Z. Polkowska, Chemical hazard in glacial melt? The glacial system as a secondary source of POPs (in the Northern Hemisphere). A systematic review, *Sci. Total Environ.* 778 (2021), 145244, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145244>.
- [96] L. Zalazar, L. Ferri, M. Castro, H. Gargantini, M. Gimenez, P. Pitte, L. Ruiz, M. Masiokas, G. Costa, R. Villalba, Spatial distribution and characteristics of Andean ice masses in Argentina: Results from the first National Glacier Inventory, *J. Glaciol.* 66 (2020) 938–949, <https://doi.org/10.1017/jog.2020.55>.
- [97] National Snow, Ice Data Center, Facts about glaciers, 2020. (<https://nsidc.org/cryosphere/glaciers/quickfacts.html>) (Accessed 6 August 2020).
- [98] K.R. Miner, J. Blais, C. Bogdal, S. Villa, M. Schwikowski, P. Pavlova, C. Steinlin, C. Gerbi, K.J. Kreutz, Legacy organochlorine pollutants in glacial watersheds: a review, *Environ. Sci. Process. Impacts* 19 (2017) 1474–1483, <https://doi.org/10.1039/C7EM00393E>.
- [99] K.R. Miner, C. Bogdal, P. Pavlova, C. Steinlin, K.J. Kreutz, Quantitative screening level assessment of human risk from PCBs released in glacial meltwater: Silvretta Glacier, Swiss Alps, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 166 (2018) 251–258, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.066>.
- [100] K.R. Miner, S. Campbell, C. Gerbi, A. Liljedahl, T. Anderson, L.B. Perkins, S. Bernsen, T. Gatesman, K.J. Kreutz, Organochlorine Pollutants within a polythermal glacier in the interior eastern alaska range, *Water* 10 (2018), <https://doi.org/10.3390/w10091157>.
- [101] K.R. Miner, K.J. Kreutz, S. Jain, S. Campbell, A. Liljedahl, A screening-level approach to quantifying risk from glacial release of organochlorine pollutants in the Alaskan Arctic, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 29 (2019) 293–301, <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0100-7>.
- [102] IPCC, IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate, 2019.
- [103] A.M. Milner, K. Khamis, T.J. Battin, J.E. Brittain, N.E. Barrand, L. Füreder, S. Cauvy-Fraunié, G.M. G'v'slason, D. Jacobsen, D.M. Hannah, others, Glacier shrinkage driving global changes in downstream systems, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (2017) 9770–9778.
- [104] W.J. Mitsch, J.G. Gosselink, The value of wetlands: importance of scale and landscape setting, *Ecol. Econ.* 35 (2000) 25–33, [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(00\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(00)00165-8).
- [105] L. Benzaquén, D. Blanco, R. Bó, P. Kandus, G. Lingua, P. Minotti, R. Quintana, Regiones de Humedales de la Argentina, *Minist. Ambient. y Desarr. Sustentable. Fund. Humed. Int., Buenos Aires*, 2017, pp. 17–24.
- [106] S. Hu, Z. Niu, Y. Chen, L. Li, H. Zhang, Global wetlands: Potential distribution, wetland loss, and status, *Sci. Total Environ.* 586 (2017) 319–327, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.001>.
- [107] E. Garrido, D. Camacho-Muñoz, J. Martín, A. Santos, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Monitoring of emerging pollutants in Guadamar River basin (South of Spain): analytical method, spatial distribution and environmental risk assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 25127–25144, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7759-x>.
- [108] P.M. Bradley, K.M. Romanok, J.R. Duncan, W.A. Battaglin, J.M. Clark, M. L. Hladik, B.J. Huffman, L.R. Iwanowicz, C.A. Journey, K.L. Smalling, Exposure and potential effects of pesticides and pharmaceuticals in protected streams of the US National park Service southeast region, *Sci. Total Environ.* 704 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135431>.
- [109] P. Palma, S. Fialho, A. Lima, A. Catarino, M.J. Costa, M.V. Barbieri, L.S. Monllor-Alcaraz, C. Postigo, M.L. de Alda, Occurrence and risk assessment of pesticides in a Mediterranean Basin with strong agricultural pressure (Guadiana Basin: Southern of Portugal), *Sci. Total Environ.* 794 (2021), 148703, <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148703>.
- [110] E. Rolón, P.M. Ondarza, K.S.B. Miglirona, J.J. Rosso, E. Mabragna, A. V. Volpedo, E. Avigliano, Multi-matrix approach reveals the distribution of pesticides in a multipurpose protected area from the Atlantic rainforest: potential risk for aquatic biota and human health? *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2021) <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12699-y>.
- [111] P.M. Bradley, M.A. Kulp, B.J. Huffman, K.M. Romanok, K.L. Smalling, S. E. Breitmeyer, J.M. Clark, C.A. Journey, Reconnaissance of cumulative risk of pesticides and pharmaceuticals in Great Smoky Mountains National Park streams, *Sci. Total Environ.* 781 (2021), 146711, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146711>.
- [112] M. Vecchiato, T. Bonato, C. Barbante, A. Gambaro, R. Piazza, Organic pollutants in protected plain areas: the occurrence of PAHs, musks, UV-filters, flame retardants and hydrocarbons in woodland soils, *Sci. Total Environ.* 796 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149003>.
- [113] X. Ke, Y. Qi, Q. Bao, H. Zhang, Concentrations, Sources, and TEQ of PCDD/Fs in Sediments from the Liaohe River Protected Areas, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 76 (2019) 171–177, <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0567-1>.
- [114] C. Guerranti, G. Perra, E. Alessi, D. Baroni, D. Caserta, D. Caserta, A. Sanctis, E. Fanello, C. Rocca, M. Mariottini, M. Renzi, S. Tait, C. Zagli, A. Mantovani, S. Focardi, Biomonitoring of chemicals in biota of two wetland protected areas exposed to different levels of environmental impact: results of the “PREVIEN” project, *Environ. Monit. Assess.* 189 (2017) 1–14. (<http://proxy.timbo.org.uy/log?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edb&AN=125186676&lang=es&site=eds-live>).
- [115] F. Ernst, D. Alonso, M. Colazzo, L. Pareja, V. Cesio, A. Pereira, A. Márquez, E. Errico, A.M. Segura, H. Heinzen, A. Pérez-Parada, Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems, *Sci. Total Environ.* 631–632 (2018) 169–179, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.320>.
- [116] A. Arukwe, R. Rosbak, A.O. Adeogun, H.A. Langberg, A. Venter, J. Myburgh, C. Botha, M. Benedetti, F. Regoli, Biotransformation and oxidative stress responses in captive Nile crocodile (*Crocodylus niloticus*) exposed to organic contaminants from the natural environment in South Africa, *PLoS One* 10 (2015) 1–20, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0130002>.
- [117] R. Gerber, H. Bouwman, D. Govender, M. Ishizuka, Y. Ikenaka, Y.B. Yohannes, N. J. Smit, V. Wepener, Levels of DDTs and other organochlorine pesticides in healthy wild Nile crocodiles (*Crocodylus niloticus*) from a flagship conservation area, *Chemosphere* 264 (2021), 128368, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128368>.
- [118] Y. Zhao, Y. Ping Chen, Q. Yi Ma, Seasonal variation and positive matrix factorization result reveal the sources of giant pandas' exposure to POPs, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 219 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112363>.
- [119] L. Burkart, A. Olivier, O. Lourda, M. Vittecoq, G. Blouin-Demers, F. Alliot, C. Le Gac, N. Martin, A. Goutte, Determinants of Legacy Persistent Organic Pollutant Levels in the European Pond Turtle (*Emys orbicularis*) in the Camargue Wetland, France, *Environ. Toxicol. Chem.* 40 (2021) 2261–2268, <https://doi.org/10.1002/etc.5077>.
- [120] C. Ferrario, A. Finizio, S. Villa, Legacy and emerging contaminants in meltwater of three Alpine glaciers, *Sci. Total Environ.* 574 (2017) 350–357, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.067>.
- [121] J.M. Ríos, M.F. Ruggeri, G. Poma, G. Malavannan, A. Covaci, S.E. Puliafito, N. F. Ciocco, J.C. Altamirano, Occurrence of organochlorine compounds in fish from freshwater environments of the central Andes, Argentina, *Sci. Total Environ.* 693 (2019), 133389, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.195>.
- [122] V. Umulisa, D. Kalisa, D. Skutlarek, B. Reichert, First evaluation of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) residues and other persistence organic pollutants in soils of Rwanda: nyabarongo urban versus rural wetlands, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 197 (2020), 110574, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110574>.

- [123] X. Xing, Y. Mao, T. Hu, Q. Tian, Z. Chen, T. Liao, Z. Zhang, J. Zhang, Y. Gu, S. Ul Ain Bhutto, S. Qi, Spatial distribution, possible sources and health risks of PAHs and OCPs in surface soils from Dajiuhe Sub-alpine Wetland, central China, *J. Geochemical Explor* 208 (2020), 106393, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106393>.
- [124] C. Rizzi, A. Finizio, V. Maggi, S. Villa, Spatial-temporal analysis and risk characterisation of pesticides in Alpine glacial streams, *Environ. Pollut.* 248 (2019) 659–666, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.067>.
- [125] P. Hajeb, L. Zhu, R. Bossi, K. Vorkamp, Sample preparation techniques for suspect and non-target screening of emerging contaminants, *Chemosphere* 287 (2022), 132306, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132306>.
- [126] N. Gilart, F. Borrull, N. Fontanals, R.M. Marcé, Selective materials for solid-phase extraction in environmental analysis, *Trends Environ. Anal. Chem.* 1 (2014) e8–e18, <https://doi.org/10.1016/j.teac.2013.11.002>.
- [127] A. Buah-Kwofie, M.S. Humphries, The distribution of organochlorine pesticides in sediments from iSimangaliso Wetland Park: ecological risks and implications for conservation in a biodiversity hotspot, *Environ. Pollut.* 229 (2017) 715–723, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.031>.
- [128] A. Quadri-Adrogué, J.P. Seco Pon, G.O. García, M.V. Castano, S. Copello, M. Favero, K.S. Beatriz Miglioranza, Chlorpyrifos and persistent organic pollutants in feathers of the near threatened Olrog's Gull in southeastern Buenos Aires Province, Argentina, *Environ. Pollut.* 272 (2021), 115918, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115918>.
- [129] S. Zheng, P. Wang, H. Sun, J. Matsiko, Y. Hao, D. Meng, Y. Li, G. Zhang, Q. Zhang, G. Jiang, Tissue distribution and maternal transfer of persistent organic pollutants in Kentish Plovers (*Charadrius alexandrinus*) from Cangzhou Wetland, Bohai Bay, China, *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 1105–1113, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.323>.
- [130] A. Hulanicki, Characteristics and specificity of trace analysis, in: *Handbook of Trace Analysis*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 3–16, https://doi.org/10.1007/978-3-319-19614-5_1.
- [131] P. Kościelniak, M. Wiczorek, J. Kozak, Calibration problems in trace analysis, in: *Handbook of Trace Analysis*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 27–48, https://doi.org/10.1007/978-3-319-19614-5_3.

Determination of multiclass emerging contaminants using QuEChERS method

15

Lucía Pareja¹, Andrés Pérez-Parada², Germán Azcune², Agustina Muela¹ and Marcos Colazzo³

¹*Departamento de Química del Litoral, Cenur Litoral Norte, Universidad de la República (UdelaR), Paysandú, Uruguay* ²*Departamento de Desarrollo Tecnológico – DDT, Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República (UdelaR), Rocha, Uruguay* ³*Licenciatura en Análisis Alimentario, Instituto Tecnológico Regional Suroeste, Universidad Tecnológica (UTEC), Polo Tecnológico Paysandú, Paysandú, Uruguay*

List of abbreviations

ASE	Accelerated solvent extraction
BFRs	Brominated flame retardants
CUPs	Currently used pesticides
d-SPE	Dispersive solid-phase extraction
CECs	Contaminants of emerging contaminants
C18	Reverse phase octadecyl
C18EC	End-capped C18
DLLME	Dispersive liquid–liquid micro extraction
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EMR-Lipid	Enhanced matrix removal of lipid
ESI	Electrospray ionization
FA	Formic acid
FUSLE	Focused ultrasound solid–liquid extraction
GC	Gas chromatography
GC-MS/MS	Gas chromatography tandem mass spectrometry
GCB	Graphitized carbon black
GPC	Gel permeation chromatography
HRMS	High-resolution mass spectrometry
LC	Liquid chromatography
LC-MS/MS	Liquid chromatography tandem mass spectrometry
LIT	Linear ion trap
LOQ	Limit of quantification
MRM	Multiple reaction monitoring
MS	Mass spectrometry
MS/MS	Tandem mass spectrometry

MSPD	Matrix solid-phase dispersion
OFRs	Nonhalogenated organophosphorus flame retardants
PAHs	Poly aromatic hydrocarbons
PBDE	Polybrominated diphenyl ethers
PFAS	Per- and polyfluoroalkyl substances
PFOS	Per-Fluoro octane sulfonate
PLE	Pressurized liquid extraction
POPs	Persistent organic pollutants
PPCPs	Pharmaceuticals and personal care products
PSA	Primary secondary amine
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PVDF	Polyvinylidene
QTOF	Quadrupole time-of-flight
QuEChERS	Quick easy cheap effective rugged safe
QqQ	Triple quadrupole
RSD	Relative standard deviation
SEC	Size exclusion chromatography
SAX	Strong anion exchange
SLE	Solid–liquid extraction
SCX	Strong cation exchange
SPE	Solid-phase extraction
TOF	Time-of-flight
UAE	Ultrasonic assisted extraction
UHPLC	Ultra-high-performance chromatography
UV	Ultraviolet

15.1 Introduction

Contaminants of emerging concern (CECs) occurring in the environment are of current interest for their monitoring, fate studies, and risk assessment at a global scale. An increasing number of research studies, scientific reports, and official data by regulatory agencies dealing with CECs have been noticed in the last decade. CECs comprise a wide range of chemical compounds of a multiclass and multisource nature. Extensive and deep reviews on the field have been published (Pal, Gin, Lin, & Reinhard, 2010; Richardson & Kimura, 2020; Richardson & Ternes, 2018; Yang, Ok, Kim, Kwon, & Tsang, 2017). CECs occurrence has been particularly focused on the aquatic environment, such as surface water and wastewater (Yang, Ok, Kim, Kwon, & Tsang, 2017). There is a need for integrated monitoring and fate studies aimed the introduction of novel tools that enable the determination of CECs in complex environmental matrices such as soils, sediments, or wild biota.

The QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) method has risen as one of the most auspicious, environmentally friendly, and straightforward procedure for sample preparation to determine organic contaminants at trace levels in environmentally relevant matrices. QuEChERS' origins began at the determination of pesticide residues in fruit and vegetables by mass spectrometry (MS) techniques (Anastassiades, Lehotaý, Stajnbaher, &

Schenck, 2003). This approach has also been introduced for the determination of other types of contaminants such as mycotoxins, veterinary drugs, and CECs in many different matrices. In this chapter, we describe and discuss the fundamentals, applications, perspectives, and analytical challenges of the QuEChERS method in the field of CECs for environmental sciences.

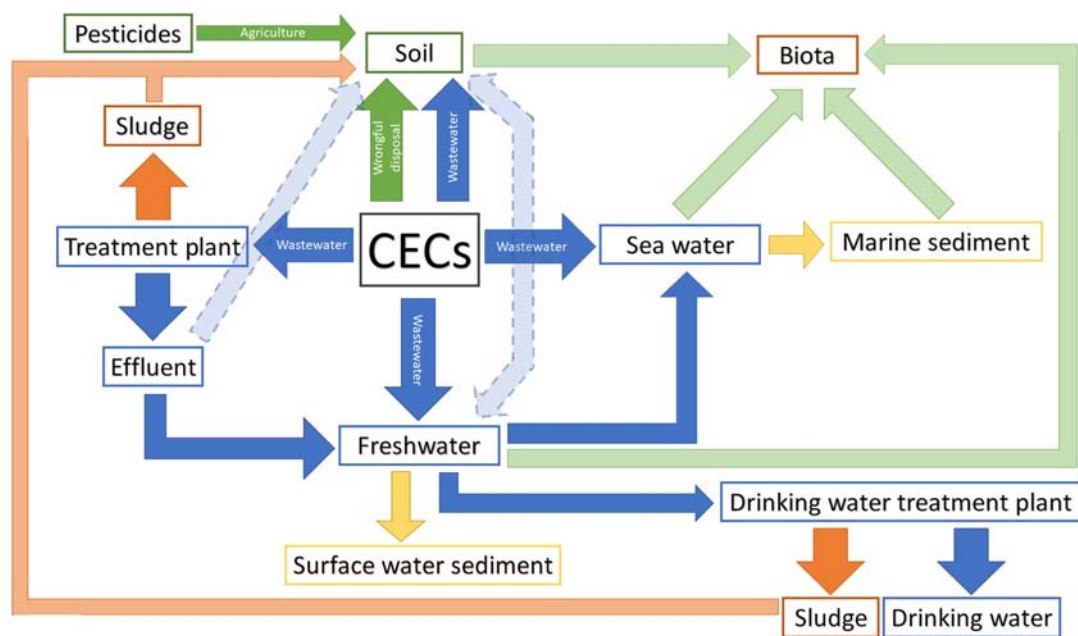
15.2 Emerging contaminants

The CECs concept includes a variety of anthropogenic chemicals from different sources including domestic, agricultural, and industrial activities. Many recent reports state a wide range of ubiquitous environmentally relevant compounds such as pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), cleaning agents, agricultural pesticides, artificial sweeteners, per and polyfluoroalkyl substances, sunscreens, and UV filters, flame retardants, algal toxins, and disinfection byproducts, among others (Richardson & Kimura, 2020; USEPA, 2021a; USGS, 2021). CECs differ from those priority substances with current regulation for occurrence in the environment (European Commission, 2013).

The main pathway for CECs contamination is through water cycling and more specifically through wastewater management. The continuous and widespread use of these substances with their consequent elimination or the elimination of their transformation products made them ubiquitous in the environment (Martín-Pozo et al., 2019). Many CECs are considered persistent or pseudo-persistent after wastewater treatment, being infused into freshwater courses and/or the deep ocean by conventionally treated wastewater or sewages (Archer, Petrie, Kasprzyk-Hordern, & Wolfaardt, 2017). The continuous infusion of CECs into the aquatic environment ensures a chronic exposure of aquatic organisms, even for the relatively short-lived compounds. Once in the water, CECs can reach any other environmental compartments, from sediments to agricultural soils or biota, returning to humans through drinking water and food. Fig. 15.1 illustrates the connectivity of CECs in the environment.

PPCPs compose a large group of emerging contaminants such as pharmaceutical active ingredients, cosmetics (fragrances and sunscreen agents), hygiene products, veterinary and illicit drugs, and their transformation products (Daughton & Ternes, 1999; Richardson & Kimura, 2020). Although this group represents a large number of chemicals, with a vast variety of chemical properties and biological activity, most PPCPs are characterized by their high polarity and low volatility.

Despite the fact that the rate of production and consumption of PPCPs has increased in the last two decades (Pérez-Lemus, López-Serna, Pérez-Elvira, & Barrado, 2019), the presence of PPCPs in the environment has not been regulated yet. A watch list was established to monitor some of these compounds (European Commission, 2018; USEPA, 2021b). This might be explained because PPCPs concentrations in water vary substantially and their environmental effects are not well understood, at least at low concentrations, so prioritization them for risk assessment becomes difficult. Recently, PPCPs have been studied in sewage sludge (Benedetti et al., 2020; Martín-Pozo et al., 2019) and food (Montemurro, Orfanoti, Manasfi, Thomaidis, & Pérez, 2020; Peña-Herrera, Montemurro, Barceló, & Pérez, 2019).

**FIGURE 15.1**

Emerging contaminants pathways in the environment.

Similarly, the intensification of agriculture has introduced a diverse variety of pesticides used for different purposes. Currently used pesticides (CUPs) applied on the field for agricultural production result in a plethora of compounds at trace levels in soil, air, and water environments. CUPs differ from those legacy persistent organic pollutants (POPs) and priority pesticides with dedicated national, regional, or international regulations for restriction such as the Stockholm Convention. CUPs arise from moieties currently approved for agriculture but without or few specific regulations regarding the environment. The co-occurrence of CUPs and CECs in the environment have demonstrated potential risks for humans and wildlife (Álvarez-Ruiz et al., 2020; Griffero et al., 2019; Pérez-Parada, Goyenola, Teixeira De Mello, & Heinzen, 2018; Picó et al., 2019).

Other important groups of CECs are the polyfluorinated substances and emerging flame retardants. Different flame retardants have been used in industrial applications for several decades such as the brominated flame retardants (BFRs). However the per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and halogenated and nonhalogenated organophosphorus flame retardants (OFRs) have received special interest since they are ubiquitously detected in the environment and human fluids, they are persistent, bioaccumulative, and toxic (Beser, Pardo, Beltrán, & Yusà, 2019; Cristale, García Vázquez, Barata, & Lacorte, 2013; Gao, Zhang, Li, Li, & Li, 2018; Lindstrom, Strynar, & Libelo, 2011). Additionally, little information about their presence in the environment is available for these substances. For example, 6300 PFASs are documented but only few compounds have

been studied (Richardson & Kimura, 2020). These compounds are called emerging POPs (Lorenzo, Campo, & Picó, 2018). As PFASs present amphiphilic properties, great stability and chemical inertness, they have been used for food packaging, fire extinguishers, and textiles (Beser et al., 2019). Detailed information on PFASs and OFRs contaminants may be found elsewhere (Li et al., 2019; Lindstrom, Strynar, & Libelo, 2011; Pantelaki & Vousta, 2019; Reemtsma, Quintana, Rodil, García-López, & Rodríguez, 2008; Richardson & Kimura, 2020).

15.2.1 Method development for emerging contaminants determination

15.2.1.1 Sample pretreatment

Although there is no universal protocol for sample pretreatment, there are some crucial aspects to deal with when method development. Depending on the type of matrix, different sample pretreatments are recommended. These steps are intended to avoid sample spoilage or losses of the analytes due to degradation.

Regarding the water samples, several strategies have been reported. For example, acidification of the samples to pH ~ 2 by adding 1% (v/v) formic acid (FA) (Gorga, Petrovic, & Barceló, 2013), diluted sulfuric acid (Pailler, Krein, Pfister, Hoffmann, & Guignard, 2009), or hydrochloric acid (Chang et al., 2012; Pedrouzo, Borrull, Marce, & Pocurull, 2009, 2010) to minimize precipitation and microbial activity. Antimicrobial (sodium omadine, methanol, sodium azide) or antioxidant (ascorbic acid) agents have been also used (Alidina et al., 2014).

For wastewater samples, some reports recommend the filtration of the samples through cellulose membranes or cellulose filters (García-Corcolés et al., 2019). However, filtration has a significant impact on the recovery of compounds that are bound to filterable particulates. Therefore when reporting results, it is important to report if the analysis was performed using the dissolved fraction or the whole-water sample (Petrovic, 2014).

Generally, the physicochemical properties of the sample are considered during the analysis. But in the case of soil matrices, this aspect is of paramount relevance because some compounds can be strongly adsorbed depending on the soil properties. Therefore the pH, the amount of organic matter, and the percentage of sand, clay, and lime, along with the cation exchange capacity are usually determined (Kumirska, Migowska, Caban, & Stepnowski, 2015; Niell et al., 2010; Salvia, Cren-Olivé, & Vulliet, 2013). In addition, soil samples are generally subjected to dryness (freeze-dry or air-dry). Then, they are ground in a mortar, passed through a 0.6–3 mm sieve and stored at 4°C in the dark or freezer before the analysis (Kumirska, Migowska, Caban, & Stepnowski, 2015; Salvia, Cren-Olivé, & Vulliet, 2013).

In the case of biota, such as fish, during the blending step lipid and tissue deterioration may occur. An adequate strategy to avoid sample degradation and the production of peroxides, which can degrade the analytes under study, is to mill the frozen sample or to add dry ice or liquid nitrogen during the homogenization step. Moreover, the use of freeze-drying of biota samples for the analysis of POPs and CECs is also reported (Picó et al., 2019; Zhao et al., 2019). The sample obtained under these procedures is fine powder, which allows representative subsampling and extraction of analytes (Zhao et al., 2019). Finally, the homogenate is frozen until analysis (Colazzo et al., 2019; Ernst et al., 2018). In such cases, rehydration for QuEChERS must be performed.

15.2.1.2 Analytical methodologies

Due to the wide range of CECs for determination in environmental samples, analytical methodologies tend to target or screen as many compounds as possible in the same analysis, to automatize sample preparation (if possible), and do it as fast as possible.

Čelić et al. (2017) divided the trends in CECs analysis into (1) faster chromatography, (2) online solid-phase extraction (SPE) sample preparation, (3) multiresidue methods, and (4) techniques enabling screening by high-resolution mass spectrometry (HRMS). In general, multiresidue methods fulfill several criteria such as (1) simultaneous extraction and pre-concentration of the compounds in one single step, (2) limits of quantification (LOQs) for each analyte low enough to fulfill regulations (if existing), (3) substance-specific detection, and (4) applicability to several matrices. The analytical performance during extraction, separation, and detection for multiresidue methods is acceptable for most targeted compounds but not optimal for all of them, due to their huge diversity of physicochemical properties (Čelić et al., 2017). QuEChERS conceptually fulfills a multiresidue method, semiautomatable, applied for CECs target and nontarget analysis in environmental matrices. However, its introduction in the environmental field is in fact emerging.

Most of the scientific works in CECs analysis are currently optimized for water analysis (Čelić et al., 2017; Meng et al., 2021; Wilkinson, Hooda, Barker, Barton, & Swinden, 2017; Zonja et al., 2014). Sample preparation for large-scale CECs analysis in water has been carried out by SPE using polymeric sorbents (Richardson & Ternes, 2018). Since 2009, Richardson has published an excellent biennial revision covering the development of analytical strategies in water analysis for CECs. The latest improvements in CECs analysis are summarized in Richardson and Kimura (2020). These authors usually review the incorporation of regulatory methods for CECs determination in USEPA, new insights on particular families of CECs, and most relevant information for the field. In addition, the instrumental challenges and the role of MS have been reviewed by Farré, Kantiani, Petrovic, Pérez, and Barceló (2012). Authors detailed technological improvements able to characterize CECs including advances in chromatographic separation, MS/MS, and HRMS. All these developments raised during water analysis of CECs but are potentially applied to other environmental matrices. Interestingly, QuEChERS has also been introduced as a technique for liquid samples such as breast milk in exposure research (Beser et al., 2019), different types of water (Kachhawaha et al., 2017; Song et al., 2020), and other liquid matrices (Cerqueira, Caldas, & Primel, 2014b; Sweeney, Bennett, Brown, Ross, & Gagnon, 2021).

Lorenzo, Campo, and Picó (2018) reviewed analytical methodologies for persistent CECs such as PFASs and OFRs in environmental matrices including water, soils, sediments, marine sediments, and biota. Different analytical techniques are reported for solid–liquid extraction (SLE) in solid matrices. Some of these alternative techniques are ultrasound-assisted extraction (UAE) and focused ultrasound solid–liquid extraction (FUSLE) (Lorenzo, Campo, & Picó, 2018). Pressurized liquid extraction (PLE) was introduced as an instrumental alternative technique for sample preparation. Recent reports summarize its fundamentals and applications in the field of environmental analytical chemistry (Andreu & Picó, 2019; Fontanals, Pocurull, Borrull, & Marcé, 2021). However, all these techniques need to investment in appropriate instruments and additional clean-up steps after extraction. For biota, matrix solid-phase dispersion (MSPD) has been raised as a simple and environmentally friendly technique to disrupt the sample matrix and improve the interaction of the analyte with solvents. Alternative clean-ups may include size exclusion chromatography (SEC) or

gel permeation chromatography (GPC) (Lorenzo, Campo, & Picó, 2018). On the other hand, QuEChERS includes simple and safe materials and reagents available at any laboratory.

15.2.1.3 Instrumentation

Instrumentation for unambiguous CECs identification and quantification involves state-of-the-art performance in terms of selectivity and sensitivity. These features require the use of separation techniques coupled to advanced MS systems. Most recent literature uses target liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and/or complement the LC-MS/MS with gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) for large-scale target determination of CECs in the environment. When combined, both techniques enable a wide spectrum of compounds that can be determined, from polar and semi-polar to nonpolar nature. Currently, the standard analyzer is at least the triple quadrupole (QqQ) tandem MS/MS. Specific reviews of instrumental techniques applied to CECs determination can be consulted (Farré et al., 2012). Hybrid MS as QTOF (quadrupole time-of-flight) and QLIT (quadrupole linear ion trap) instruments enable an interesting combination of features that introduced additional capabilities for confirmatory and structural elucidation goals (Pérez-Parada et al., 2012). HRMS instruments with MS/MS features such as QTOF and Q/Orbitrap have gained interest in CECs analysis because of its excellent performance for the identification of trace analytes in complex extracts of environmental samples and high sensitivity. Technological advances in the field of advanced MS and software-aided practices are pushing new workflows that enable target, nontarget, and suspect CECs analysis. Hence data treatment becomes crucial in current advanced CECs analysis. Readers may go to specific literature in the field of nontarget CECs determination via HRMS (Hollender, Schymanski, Singer, & Ferguson, 2017). Additionally, recently introduced techniques such as ion mobility separation (IMS) coupled to HRMS have great perspectives in the CECs analytical chemistry (Celma et al., 2020).

15.3 QuEChERS method and its evolution

The QuEChERS method was introduced in 2003 by Anastassiades and coworkers as an environmentally friendly analytical strategy for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables (Anastassiades, Lehotaý, Stajnbaher, & Schenck, 2003). It was intended to be a flexible template that can be adapted or customized for several types of contaminants and matrices: food, biological fluids, and environmental samples (Cruz, Marques, Casal, & Cunha, 2019; Salvia, Cren-Olivé, & Vulliet, 2013; Sell, Sniegocki, Zmudzki, & Posyniak, 2018; Zhou et al., 2018).

QuEChERS is an effective sample preparation technique that allows the recovery of a wide variety of multiclass pesticides from a vast range of food matrices (Anastassiades, Lehotaý, Stajnbaher, & Schenck, 2003; Kmellár et al., 2011; Lazartigues et al., 2011; Souza et al., 2021).

15.3.1 Original QuEChERS

Briefly, the QuEChERS method consists of two steps: extraction and clean-up. The extraction of hydrated samples is performed with acetonitrile (MeCN) at a 1/1 v/w ratio followed by the dispersion of salting-out salts. QuEChERS extraction is usually carried out in disposable materials such

as 50 mL polypropylene tubes. The sample is weighed into the tube while a certain amount of salts and aliquots of solvents are introduced. In particular, sodium chloride (NaCl) salting-out is used to promote the water partition from the organic phase and it helps to control the polarity of the extraction solvent increasing the selectivity of extraction (Schenck, Callery, Gannet, Daft, & Lehotay, 2002), while anhydrous magnesium sulfate (MgSO_4) contributes to the dehydration of the extract. Additionally, exothermic MgSO_4 hydration produces a warming-up of the organic phase that promotes an additional extraction capability of MeCN (Geis-Asteggiane, Lehotay, & Heinzen, 2012). The best ratio of $\text{MgSO}_4/\text{NaCl}$ proposed for the salting-out is 4:1 (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, 2003).

In this step, the target compounds are partitioned between the aqueous and organic phases. The ability of the analyte to efficiently move to the organic phase determines its potentiality to be determined by QuEChERS. A critical aspect, namely the extractability of QuEChERS has been studied for several pesticides in different food matrices (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, 2003; Hepperle, Dörk, Barth, Taşdelen, & Anastassiades, 2015). Analytical scopes range from polar ($\text{pKow} \sim 1$) to nonpolar compounds ($\text{pKow} \sim 7$). After a brief shaking by hand or machine, the organic extract is centrifuged and purified by a dispersive solid-phase extraction (d-SPE) with appropriate porous sorbents and dehydrating salts for matrix coextractives removal. The original QuEChERS version introduced different sorbents for the d-SPE, primary secondary amine (PSA), graphitized carbon black (GCB), and/or octadecyl silica (C18), and additional anhydrous MgSO_4 . This step is performed on an aliquot of the extract placed in a 15 mL polypropylene tube containing the selected adsorbents. The tube is vortexed for a few seconds and finally centrifuged. The addition of MgSO_4 during the d-SPE removes the remaining water in the extract, making the extract compatible with GC. The PSA is a weak anion exchanger that removes coextracted compounds from the matrix, that is, acidic compounds such as sugars and free fatty acids, and, to some extent, anthocyanidins, whereas C18 is used for the removal of fats and nonpolar compounds. Finally, the extract is filtered through $0.45 \mu\text{m}$ polytetrafluoroethylene (PTFE) or polyvinylidene fluoride (PVDF) disposable filters for GC or liquid chromatography (LC)-MS/MS analysis (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, 2003). Fig. 15.2 depicts a general workflow for the analysis of environmental samples.

The original QuEChERS uses MeCN as the extraction solvent based on the acceptable recoveries obtained for the studied pesticides during QuEChERS development (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher,

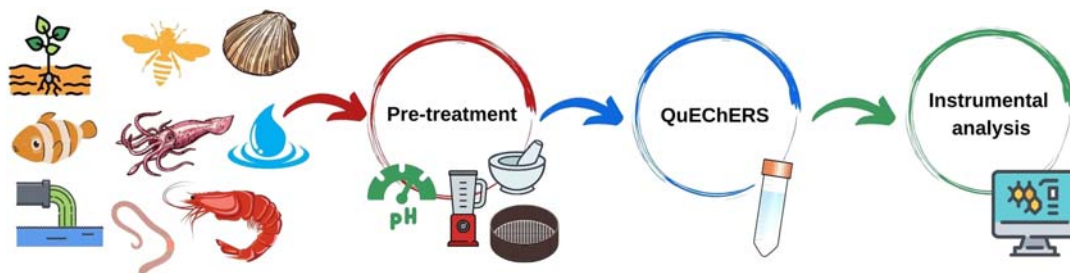


FIGURE 15.2

General workflow for the analysis of organic contaminants in environmental samples.

& Schenck, 2003; Perestrelo et al., 2019). MeCN is an aprotic polar solvent with low vapor pressure. These features enabled a safer alternative for analysts to volatile solvents.

During QuEChERS analysis several parameters should be optimized or customized depending on the matrix/analyte combination such as sample size, sample/solvent ratio, pH control, types and amounts of extraction salts and sorbents used for the clean-up, and time and method of agitation (Perestrelo et al., 2019). The selectivity and yield of the extraction will be conditioned to these customized parameters.

15.3.2 QuEChERS modifications

Most of the improvements related to the QuEChERS method comprise the combination of different solvents and salts for the salting-out, which are chosen depending on the physicochemical characteristics of the selected compounds. Other critical parameters are more related to the type of the sample, for instance, sample size, sample/solvent ratio, and the amount of water added to the sample prior to the extraction. Another critical aspect that justifies the need for method optimization is the type and amounts of sorbents during the clean-up. Especially in complex matrices, the d-SPE clean-up reduces the matrix effect, which may improve the recoveries and sensitivity of the method, while increasing the compatibility for routine analysis (Perestrelo et al., 2019). Some of the most used improvements of the method are discussed below (Fig. 15.3).

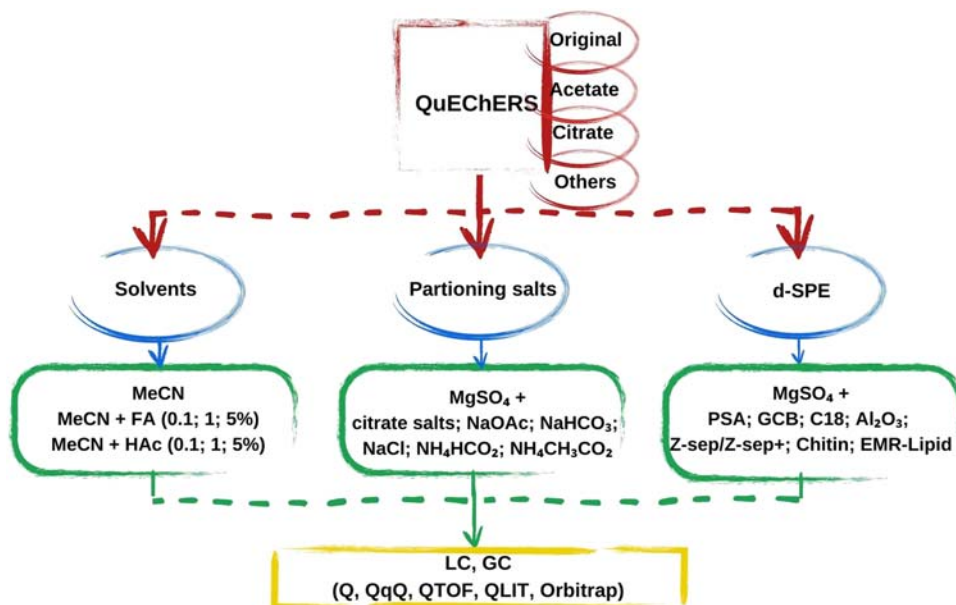


FIGURE 15.3

Summary of the different extraction conditions and adsorbents used for the d-SPE in QuEChERS for emerging compounds analysis.

15.3.2.1 Type of solvent

Despite the fact that MeCN is widely employed for QuEChERS methodology, there are several reports that use other strategies to improve extraction yields in food matrices. However few reports dealing with the analysis of CECs describe the use of other strategies different than MeCN such as methanol (MeOH), mixtures MeOH:MeCN, and ethyl acetate, among others (Lehotay et al., 2010).

15.3.2.2 Dry matrices

Dry commodities such as cereals, dried fruits, or environmental samples with a low amount of water like soil and sediments, or dehydrated samples require the addition of water before extraction to weaken interactions of the compounds with the matrix, standardize water composition, and ensure adequate partitioning (Anastassiades, Scherbaum, Taşdelen, & Štajnbaher, 2007; Pinto et al., 2010). Moreover, for those samples containing <25% water (e.g., dried soil, dried biota) the size of the analytical sample may have to be reduced (1–5 g) depending on the load of matrix coextractives expected in the final extract. This is a critical aspect when dealing with environmental samples because an excessive decrease in sample amount may result in lower detection limits.

15.3.2.3 Salting-out step

CECs comprise compounds with very different acidic-basic properties thus their partition during the salting-out step is strongly influenced by this phenomenon. Those analytes that contain one acidic/basic moiety that lead to charged molecules in a wide range of pH values will present difficulties for their extraction, as it is difficult to reach the optimal pH in which the water-solvent partition is satisfactory or optimum for these analytes (Bruzzoniti et al., 2014). In addition, certain environmental matrices or samples have different intrinsic acidity. Therefore the use of buffered QuEChERS approaches allowed keeping a controlled and adequate pH to broaden the scope of the method. Several modifications have been reported to the original QuEChERS trying to maximize the extractability and minimize the degradation of those pH-dependent analytes during analysis (Anastassiades, Scherbaum, Taşdelen, & Štajnbaher, 2007; Lehotay, Mastovská, & Lightfield, 2005; Payá et al., 2007).

Lehotay, Mastovská, and Lightfield (2005) have introduced the acetate-buffered QuEChERS at pH ~5 for all samples resulting in the official AOAC 2007.01 method for fruits and vegetables. This method includes an extraction step using acetic acid (HAc) in MeCN and 1.5 g of sodium acetate (NaOAc) with 6 g of anhydrous MgSO₄. This approach was applied by Lee et al. (2017) who developed a method for the analysis of 10 CECs (veterinary drugs used in breeding).

QuEChERS was refined using citrate buffer, resulting in the European Standard EN 15,662 published in 2008 (European Standard EN 15662, 2008). The EN method adds 1 g of trisodium citrate dihydrate (Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O) and 0.5 g of sodium hydrogen citrate sesquihydrate (Na₂C₆H₆O₇ · 1.5H₂O) to the original salting-out salts (MgSO₄ and NaCl).

Both approaches produce a pH ~ 5 during the extraction, which fulfills recoveries for a wide variety of pH-dependent pesticides (Lehotay et al., 2010). Buffered QuEChERS is considered mandatory for compounds with low pK_a (<5), mainly acidic compounds (CVUA, 2011). Despite the fact these two buffered strategies are widely used in routine analysis, they are not recommended for fatty matrices, especially when using PSA during the clean-up, as the number of coextractives

in fatty extracts may reduce the capacity of this sorbent to retain acidic interferences (Kim, Lee, Cho, & Choi, 2019).

Phosphate buffers have also been applied for the extraction of difficult compounds in several matrices (Bessaire et al., 2018), while some authors reported the use of sodium hydroxide or hydrochloric acid during the extraction (Niell, Besil, Colazzo, Cesio, & Heinzen, 2017; Wang, Lee, Chen, Chou, & Lee, 2012).

Ammonium formate for the extraction step has been introduced for CECs determination in shrimp by Han, Sapozhnikova, and Lehotay (2014). Ammonium formate QuEChERS has the advantage of simultaneously performing the salting-out and the buffering. In this case, MgSO_4 or auxiliary salts or acids, such as NaCl or HAC, are avoided performing a streamlined analytical workflow. Moreover, this salt is compatible with LC-MS/MS, so extracts may be analyzed directly or with the inclusion of a clean-up step if needed. These authors indicate acidic pH values as in acetate or citrate buffered versions (Han et al., 2014). In addition, González-Curbelo, Lehotay, Hernández-Borges, and Rodríguez-Delgado (2014) state that MgSO_4 is not the best choice for mass spectrometry. Therefore they compared other more volatile salts such as ammonium chloride, acetate buffers, and ammonium formate to induce the phase separation of 43 representative pesticides in different food commodities. The main conclusion of this work is that ammonium formate buffering is the most promising for the selected compounds. Moreover, Nanita and Padivitage (2013) compared the extraction performance of several ammonium salts; ammonium chloride, acetate, formate, carbonate, and sulfate with original QuEChERS salts (NaCl and MgSO_4) during the salting-out. The study comprises nine food matrices (canola, grapefruit, sorghum, rice, milk, eggs, beef, urine, and blood plasma) and 14 pesticides. Based on the results the authors validate a method using ammonium chloride (NH_4Cl) for the salting-out. The method is not efficient for the analysis of very polar compounds but it presents fewer coextractives than the other approaches, avoiding the introduction of nonvolatile salts into the source.

15.3.2.4 Clean-up

As discussed previously, the popular d-SPE approach is based on the simultaneous and complementary action of different sorbents for coextractive removal. The removal of coextractives is of paramount importance in method development and routine analysis as it can increase bias, matrix effect, and instrument damage. Matrix coextractives reduce the efficiency of the ionization in LC-MS, reduce inlet performance in GC-MS, comprise selectivity and detection processes as well as shorten analytical columns life and the analytical system overall (Gilbert-López, García-Reyes, & Molina-Díaz, 2009; Lankova, Lacina, Pulkrabova, & Hajslova, 2013). QuEChERS clean-up is based on the incorporation of selected sorbents and salts, in a suitable combination, to remove specific compounds from each matrix. One example of this purification step could be the typical dispersive one using PSA and MgSO_4 , followed by an additional one such as a freeze-out procedure to facilitate precipitation of the fats (Anastassiades et al., 2007).

In addition to these sorbents, some others have been introduced to improve the purification of the extract. GCB was initially introduced as an alternative to remove pigments such as chlorophyll. It presents a strong affinity with carotenoids and chlorophyll pigments, but at the same time, it can remove planar analytes producing low recoveries of certain target analytes (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, 2003).

Some authors reported the use of GCB-PSA double-layer SPE cartridges using toluene as elution solvent to improve analytes recoveries (Lehotay, Mastovská, & Lightfield, 2005). In the case of lipids and fats, different strategies have been reported with good results depending on the amount of fats specially C18, zirconia-based sorbents: Z-Sep (zirconium oxide) and Z-Sep plus (zirconium oxide and C18) or enhanced-matrixed removal-lipids (EMR-Lipid).

A new combination of sorbents, Z-Sep +, and carbon was introduced in the market in 2015 for chlorophyll removal, SupelTM QuE Verde, to improve the recovery of planar compounds. Han, Matarrita, Sapozhnikova, and Lehotay (2016) studied the performance of this sorbent in combination with MgSO₄ of PSA and C18 for the analysis of 117 multiclass contaminants in highly pigmented and fatty matrices. The authors found that some polar compounds such as azole fungicides or organophosphorus insecticides like methamidophos, acephate, and omethoate present recoveries below 70%. However, it is effective for chlorophyll removal, and compared with GCB they stated that is easier to use as it is more dense and nonfriable.

Other strategies have been also suggested for the clean-up of complex extracts, such as aminopropyl SPE sorbent that should be used at 75 mg mL⁻¹ of the extract as an alternative to PSA (Lehotay, 2006) and chitin that presented good results in sludge samples (Cerqueira et al., 2014b). Recently, Wang, Duan, Fan, Zhang, and Zhang (2021) developed a new material based on magnetic fluorinated multiwall carbon nanotubes for the clean-up of the QuEChERS extracts. This approach was used for the purification of *Lycium ruthenicum* Murr. samples during the determination of organophosphorus pesticides by GC-MS. Considering QuEChERS' flexibility, a plethora of companies have introduced their portfolio of pre-weighed salts and sorbents, trendy and designed materials, or a combination of sorbents for QuEChERS extraction and clean-up. Studies have demonstrated that different quality materials may result in different extraction efficiency. For instance, Geis-Asteggianti, Lehotay, and Heinzen (2012) studied anhydrous MgSO₄ purity for AOAC 2007.01 method. When compared $\geq 99\%$ versus $\geq 97\%$ purity of this sorbent the difference in extraction temperature was 6°C–9°C, without significant differences in the recovery percentages of pesticides.

15.3.3 QA/QC in QuEChERS method

In general, it is recommended the use of surrogate standards as quality assurance/quality control (QA/QC) during QuEChERS method. Surrogate compounds are intended to evaluate the overall extraction efficiency and batch proficiency. Since the introduction of the original QuEChERS, triphenyl phosphate has been applied for the determination of pesticide residues in food (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, 2003; Lehotay, Mastovská, & Lightfield, 2005). It is widely known that several compounds in LC-MS/MS with electrospray ionization (ESI) or GC-MS/MS may present matrix effect. Most QuEChERS literature uses external matrix-matched calibration curves after matrix effect evaluation against solvent calibration (Han et al., 2016; Jesús et al., 2018; Souza et al., 2021). In those cases, the matrix effect is evaluated for each compound in the matrix. In matrix-matched calibration, the curve is elaborated in blank extracts and therefore bias due to analyte response is reduced and compensated. Matrix-matched calibration is a frequently used option to compensate for the matrix effect in multiresidue analysis when such internal standards are not available or are too expensive (Petrovic, 2014). However, in environmental analysis the possibility to find representative blank samples is limited.

Alternatively, authors use isotopically labeled internal standards for certain groups of compounds (Peña-Herrera et al., 2019), especially isotopic labeled analytes of ^2H or ^{13}C .

15.4 QuEChERS applications for emerging contaminants

The QuEChERS method has been applied for the analysis of hundreds of pesticides in food matrices for more than 10 years. More recently, QuEChERS has expanded to environmental applications, not only to the analysis of pesticides but also to other relevant organic pollutants. Moreover, based on the principles that a multiresidue method should be simple, cheap, environmentally friendly, and cover a wide range of contaminants, the analytical strategy called multiclass analysis has been adopted. Table 15.1 lists different multiclass or multiresidue applications of QuEChERS reported for CECs analysis in biotic and abiotic samples.

15.4.1 Personal care products

15.4.1.1 Abiotic matrices

Due to their intrinsic properties, PPCPs spread mainly through the aquatic environment. Their main source is either discharged or untreated wastewater that comes from the wastewater treatment plants, which are mostly unable to eliminate these compounds (Wilkinson et al., 2017).

While the QuEChERS method is almost exclusively used in solid samples, some authors applied the technique in water matrices (Wu et al., 2013; Yu et al., 2019). Kachhawaha et al. (2017) developed a methodology to determine 19 multiclass PPCPs in surface and sewage water, extracting 10 mL of water with 1% HAC in MeCN, anhydrous MgSO_4 , and ammonium acetate. An aliquot of 5 mL of supernatant adjusted to pH 6.5 by the addition of ammonium hydroxide (NH_4OH) was dried and reconstituted in MeOH. The subsequent extract was analyzed by LC-MS/MS. LOQs were between 0.002 and 0.25 ng mL^{-1} , with recoveries ranging from 73% to 125%.

Regarding environmental solid matrices, sewage sludge is currently the most widely studied one, since it is the most frequent entryway for CECs to the environment. It is reflected in the extensive literature on this topic, such as the reviews of analytical methodologies recently carried out by Martín-Pozo et al. (2019) and Pérez-Lemus et al. (2019). As an example, Peysson and Vulliet (2013) optimized a QuEChERS method for the determination of 119 pharmaceuticals and 17 hormonal steroids, by extracting 2 g of freeze-dried sludge sample with 1% HAC in MeCN, in the presence of 10 mL of 0.1 M ethylenediaminetetraacetic (EDTA), heptane, NaOAc, and MgSO_4 , assisting the agitation by adding 10 metal balls to the extraction tube. The clean-up step consisted of a d-SPE using PSA and MgSO_4 to 9.5 mL of the extract. After concentration and solvent exchange, analyses were made by LC coupled to a time-of-flight (TOF) HRMS. LOQs ranged from 1 to 2500 ng g^{-1} , with average recoveries of 69%, 74%, and 77% for the extraction of sludge spiked at 250, 1000, and 25,000 ng g^{-1} , respectively. More recently, Benedetti et al. (2020) developed a modified QuEChERS method for the determination of 13 multiclass CECs, seven of which are considered PPCPs. In this work 100 mg of dried sludge was extracted with 10 mL of MeCN/ H_2O (50/50, v/v), with 0.1% (v/v) of FA and 0.2% (w/v) Na_2EDTA . Two aliquots of the MeCN layer were collected, 1 mL was dried, and then reconstituted with MeOH/ H_2O (50/50, v/v) for

Table 15.1 Examples of QuEChERS methodologies for the analysis of CECs in biotic and abiotic matrices.

Contaminants	Matrix	Extraction	Clean-up	Determination				References
		Sample amount (g)	Solvent	Extraction conditions	Sorbent	Instrument	LOQ (ng/g)	
10 Multiclass veterinary drugs	Agricultural soil	10	10 mL 1% HAc in MeCN	1.5 g NaOAc	d-SPE: 0.5 g C18 in 6 mL extract	LC-MS/MS	0.05–10	Lee et al. (2017)
73 Organic micro-contaminants (64 PPCPs + 6 PPCPs metabolites, 2 herbicides, and 1 pesticide)	Agricultural soil	1	10 mL 1% HAc in MeCN	4 mL H ₂ O, 5 g MgSO ₄ +1.5 g NaOAc	d-SPE: 750 mg MgSO ₄ +125 mg C18 in 5 mL extract	LC-MS/MS	0.1–5	Martínez-Piarnas et al. (2018)
21 Pharmaceuticals and 6 personal care products	Drinking-water treatment sludge	10	10 mL 1% HAc in MeCN	4 g MgSO ₄ +1 g NaCl	d-SPE: 300 mg MgSO ₄ +125 mg PSA in 2 mL extract	UHPLC-MS/MS	0.5–10	Cerqueira et al. (2014a)
9 PPCPs (Parabenes)	Drinking-water treatment sludge	10	10 mL 1% FA in MeCN	4 g MgSO ₄ +1 g NaCl	d-SPE: 150 mg MgSO ₄ +50 mg chitin in 2 mL extract	LC-MS/MS	5–500	Marta-Sánchez, Caldas, Schneider, Cardoso, and Primel, (2018)
16 PAHs, 12PCBs, 7OCPs, carbamazepine, 9 musks, and 6 sunscreens	Marine sediment	2	10 mL EtOAc/ toluene (75/25 v/v)	4 mL H ₂ O, 4 g MgSO ₄ +1 g NaCl + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	1200 mg MgSO ₄ +400 mg PSA + 400 mg C18EC	GC-MS	0.03–9.64	Miossec, Lancelour, & Monperrus (2018)
9 EDCs	Marine sediment	1	10 mL 1% HAc in MeCN	5 mL H ₂ O, 1 g MgSO ₄ +1 g NaCl	d-SPE: n.a. PSA + n.a. C18 in 5 mL extract	GC-MS/MS	1.0–25.0	dos Santos et al. (2018)
26 PhACs	Sewage and surface water	10 mL	10 mL 1% HAc in MeCN	4 g MgSO ₄ +0.2 g NH ₄ Ac	No clean-up, pH adjustment to 6.5 with NH ₄ OH	LC-MS/MS	5.0–50.0	Kachhawaha et al. (2017)
19 Multiclass pharmaceuticals and personal care products						LC-MS/MS	0.002–0.5 (ng/mL)	
25 Multiclass pharmaceuticals						LC-MS/MS (LIT/Orbitrap)	1.3–47.0	
	Surface water sediment	2	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O, 6 g MgSO ₄ + 1.5 g NaOAc	d-SPE: 600 mg MgSO ₄ +50 mg PSA + 50 mg C18 in 4 mL extract			Nannou, Boti, and Albanis, (2019)

33 PPCPs	Surface water sediment	10	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O, 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	150 mg MgSO ₄ + 25 mg C18 in 1.5 mL extract	LC-MS/MS	1.0–50.0	Chaves et al. (2020)
Ciprofloxacin	Sewage sludge	0.1	10 mL of MeCN/H ₂ O (50/50, v/v), with 0.1%, v/v of FA and 0.2%, w/v Na ₂ EDTA	4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	1 mL without clean-up	HPLC–MS/MS	26.5	Benedetti et al. (2020)
12 Multiclass emerging contaminants	Sewage sludge	2	10 mL MeCN 1% HAc	10 mL EDTA 0.1 M, 1 mL heptane + 10 metal balls + 1.5 g NaOAc + 6 g MgSO ₄	d-SPE: 300 mg MgSO ₄ + 100 mg PSA in 2 mL extract	HPLC–MS/MS	1.7–71.4	Peysson and Vulliet (2013)
119 Pharmaceuticals and 17 hormonal steroids					d-SPE: 150 mg PSA + 900 mg MgSO ₄ in 9.5 mL extract	LC–TOF/MS	1.0–2500	
14 Sulphonamides, 12 fluoroquinolones/quinolones, 5 ionophores, and dinitrocarbanilide					d-SPE: 500 mg Bondesil NH ₂ in the MeCN layer	LC-MS/MS (QqQ)	4.0–200	
7 Nitroimidazoles	Chicken muscle	5	15 mL 1% HAc in MeCN	5 g Na ₂ SO ₄	d-SPE + SPE: 500 mg Bondesil NH ₂ in the MeCN layer + SCX SPE		2.0–3.0	Stubblings and Bigwood (2009)
32 Veterinary drug residues	Fish	5	10 mL MeCN: MeOH (75:25, v/v)	2 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaOAc	-	UHPLC-MS/MS (QqQ)	10.0–50.0	Lopes et al. (2012)
2 Anticonvulsants and 6 transformation products	Marine mussels	2	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O, 4 g Na ₂ SO ₄ anhydrous + 1 g NaCl + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	d-SPE: 750 mg Na ₂ SO ₄ + 125 mg Bondesil-C18 + 125 mg PSA silica bulk + 50 µL of FA in 2.5 mL of upper layer	LC-MS/MS (Orbitrap)	0.2–1.0	Martínez Bueno et al. (2013)

(Continued)

Table 15.1 Examples of QuEChERS methodologies for the analysis of CECs in biotic and abiotic matrices. *Continued*

Contaminants	Matrix	Extraction	Clean-up	Determination				References
		Sample amount (g)	Solvent	Extraction conditions	Sorbent	Instrument	LOQ (ng/g)	
Selected PCPs (3 UV Filters, 2 UV stabilizers, and 4 musks)	Marine mussels	2	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O + 4 g Na ₂ SO ₄ anhydrous + 1 g NaCl + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	d-SPE: 750 mg Na ₂ SO ₄ + 125 mg Bondesil-C18 + 125 mg PSA silica bulk + 50 µL of formic acid in 2.5 mL of upper layer	GC-MS/MS	0.5–50	Picot Groz et al. (2014)
20 Pharmaceuticals and metabolites, 1 UV filter, 7 hormones	Three benthic invertebrates	0.012–0.020	0.5 mL MeCN	0.5 mL H ₂ O + 0.2 mL hexane + 308 mg MgSO ₄ + 77 mg NaCl + 77 mg Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O + 38.5 mg Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	LLE: The hexane added in the extraction step was used as clean-up.	nanoLC-MS/MS	0.3–490	Berlitz-Barbier et al. (2014)
11 Hormones, 14 veterinary antibiotics, 5 pharmaceutically active chemicals	Earthworms	0.25	10 mL MeCN	6 mL H ₂ O + 3 mL hexane + 6 g MgSO ₄ + 1.5 g NaOAc	d-SPE: 950 mg MgSO ₄ + 150 mg PSA + 150 mg C18 in 6 mL MeCN layer	LC-MS/MS	1.6–40	Bergé and Vulliet (2015)
12 UV filters	Mussels, clams, mullet, flounder	3.5	10 mL MeCN	5 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	DLLME: 75 µL trichloroethylene + 4 mL H ₂ O pH 3 in 1 mL MeCN	GC-MS	1–250	Cunha et al. (2015)
14 Sulfonamides antibiotics	Fish	1	5 mL MeCN	-	d-SPE: 20 mg C18 in 1 mL MeCN	HPLC-MS/MS	1.27–3.71	Kung et al. (2015)
7 Pharmaceuticals	Bivalves	1	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	d-SPE: 1 g silica	LC-MS/MS (QqQ)	15–100	Núñez, Borrull, Fontanals, and Pocurull (2015))

10 Synthetic musks	Fish, squid, shrimp and mussel	0.5	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	d-SPE: 2 g Florisil	GC-MS (IT)	5.0–30.0	Trabalón et al. (2015)
9 Synthetic musks	Oysters, mussels, salmon and glass eels	0.2	1 mL MeCN	170 mg Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O + 80 mg Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O + 670 mg MgSO ₄ + 170 mg NaCl	d-SPE: 25 mg PSA + 25 mg C18 + 150 mg of MgSO ₄	GC-MS	0.001–1.94 (MDL)	Saraiva, Cavalheiro, Lanceleur, and Monperrus (2016)
16 Biocides, 4 synthetic musks, and 4 benzotriazoles	Fish muscle and liver	2 (muscle); 0.5 (liver)	10 mL 1% HAc in MeCN	5 mL H ₂ O + 6 g MgSO ₄ + 1.5 anhydrous NaOAc	d-SPE: 900 mg MgSO ₄ , 150 mg PSA + 150 mg C18 in 7 mL MeCN layer	GC-MS (synthetic musks)	0.02–2.12 (muscle); 0.22–12.2 (liver)	Yao et al. (2016)
90 Veterinary drugs	Royal Jelly	1	20 mL 5% HAc in MeCN	5.0 mL mixed solution of 0.1 M citric acid and 0.2 M Na ₂ HPO ₄ (8:5, v/v, pH 4)	d-SPE: 2.0 g NaCl + 2.0 g Na ₂ SO ₄ in the supernatant/ 200 mg NH ₂ sorbent in 10 mL MeCN layer	LC-MS/MS (QqQ) UHPLC-MS/MS (QTOF)	0.21– 20	Zhang et al. (2016)
5 UV filters and 3 estrogens	Crayfish, oysters, and mussels	0.05	5 mL MeCN	5 mL H ₂ O + 2.5 g MgSO ₄ + 1.0 g NaCl	SPE: 2.5 mL upper layer through HLB cartridges	LC-MS/MS	0.7–6.7	He et al. (2017)
7 Veterinary drugs (3 sulfonamides, tilmicosin and, 3 avermectins)	Bovine, caprine, swine meat and their kidneys	10	10 mL 1% FA in MeCN	3 mL H ₂ O + 3 g NaCl	LLE/mPFC: 5 mL n-hexane + 5 mL supernatant/ MultiPlug Filtration Clean-up (50 mg PSA + 35 mg C18 + 150 mg MgSO ₄) of 1 mL of the clarified bottom liquid	LC-MS/MS (QqQ)	1.0–5.0	Qin et al. (2017)

(Continued)

Table 15.1 Examples of QuEChERS methodologies for the analysis of CECs in biotic and abiotic matrices. *Continued*

Contaminants	Matrix	Extraction	Clean-up	Determination				References
		Sample amount (g)	Solvent	Extraction conditions	Sorbent	Instrument	LOQ (ng/g)	
	Milk			3 g NaCl	MultiPlug Filtration Clean-up: (50 mg PSA, 35 mg C18 and 150 mg MgSO ₄) of 1 mL supernatant			
11 Synthetic musks and 2 organic UVB filters	5 Coastline plant species	2.5	10 mL hexane/dichloromethane	6 g MgSO ₄ anhydrous + 1.5 g of NaOAc	d-SPE: 900 mg MgSO ₄ + 300 mg PSA + 150 mg C18 in the supernatant	GC-MS (IT)	0.02 to 1.32 (LOD)	Ribeiro et al. (2017)
23 Antibiotics and 4 metabolites	Clams, mussels, and fish	0.5	10 mL MeCN: MeOH (75:25, v/v)	2 mL H ₂ O + 6 g MgSO ₄ + 1.5 g NaOAc	-	UPLC-MS/MS	0.2–1.03	Serra-Compte et al. (2017)
11 UV filters	Mackerel, tuna, salmon, sea bream, cod, monkfish, crab, shrimp, octopus, perch, and plaise	2	10 mL MeCN	7 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	LLE-d-SPE: 3 mL MeCN extract + 7 mL H ₂ O + 4 mL hexane:ter-butylmethylether (3:1). Remove the organic phase; add 4 mL of hexane: benzene (3:1 v/v); combine the organic phases and add 200 mg of Z-Sep.	GC-MS/MS	1.0–20.0	Cunha et al. (2018)
10 Musks		0.5	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O and 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 2 g Florisil		5.0–20.0	

5 UV filters and 7 musks	Mussels	0.5	4 mL MeCN	5 mL H ₂ O + 2 g MgSO ₄ + 0.5 g NaCl	DLLME: 60 µL trichloroethylene + 3 mL H ₂ O pH 2 in 1 mL MeCN	GC-MS	0.5–50	Castro et al. (2018)
105 Antibiotic, antiinflammatory, antiparasitic agents and tranquilizers	Milk-, meat/ seafood-, and egg-based products	1	30 mL 0.1% FA in MeCN	8 mL H ₂ O + 4 g Na ₂ SO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O, and 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE Multifamily: 900 mg Na ₂ SO ₄ + 50 mg PSA + 150 mg C18 in 6 mL MeCN layer d-SPE Avermectins: 1200 mg MgSO ₄ + 400 mg PSA + 400 mg C ₁₈ in 8 mL MeCN layer	LC-MS/MS (QqQ)	0.3–15 (STC)	Desmarchelier et al. (2018)
7 Pharmaceutically active chemicals	Fish and mollusks	0.5 mixed with Al ₂ O ₃ and hydromatrix	10 mL MeCN	10 mL H ₂ O + QuEChERS AOAC acetate buffer salts.	d-SPE + SPE: AOAC acetate clean-up salts + C ₁₈ SPE	LC-MS/MS	0.02–1.5 (MDL)	Omar, Aris, Yusoff, and Mustafa (2019)
Screening of nontargeted contaminants (musk)	Honeybees	2	5 mL MeCN	2 mL H ₂ O + 2 g MgSO ₄ + 0.5 g NaCl + 0.5 g 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O + 0.25 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 125 mg PSA + 125 mg Z-Sep + 750 mg MgSO ₄ in 3 mL MeCN	GC-HR-MS/MS (QTOF and Orbitrap)	-	Gómez-Ramos, Ucles, Ferrer, Fernández-Alba and Hernando (2019)
35 Psychoactive substances	Mussels	10	10 mL MeCN	4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 40 mg PSA + 400 mg C18 + 1200 mg MgSO ₄	LC-MS/MS	0.3–30.0	López-García et al. (2019)
21 Pharmaceuticals	Fish	1	10 mL MeCN	9 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	d-SPE 1: 5 mL MeCN + 1.0 g EMR-Lipid + d-SPE 2: 400 mg NaCl + 1600 mg MgSO ₄	LC-HR-MS/MS	0.82–84.82	Peña-Herrera et al. (2019)

(Continued)

Table 15.1 Examples of QuEChERS methodologies for the analysis of CECs in biotic and abiotic matrices. *Continued*

Contaminants	Matrix	Extraction	Clean-up	Determination				References
		Sample amount (g)	Solvent	Extraction conditions	Sorbent	Instrument	LOQ (ng/g)	
28 Antibiotics	Plant tissues (root, stem, leaf, and seed)	0.2	10 mL 1% HAc in MeCN	5 mL of citric acid buffer (pH 3) + 4 g anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O and 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	d-SPE: 900 mg MgSO ₄ + 150 mg PSA in 7 mL MeCN layer	UHPLC-MS/MS	0.12–12.1	Chen et al. (2020)
25 Veterinary drugs	Raw milk	5	15 mL MeCN/ H ₂ O (2:1, v/v)	4 g anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 1.2 g MgSO ₄ + 120 mg C18 in 8 mL of MeCN layer	LC-MS/MS (QQ)	5.0–20.0	Souza et al. (2021)
2 PFASs (PFOS and PFOA)	Honey	5	5 mL warm H ₂ O + 10 mL 0.1% FA in MeCN	4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	d-SPE: 0.9 g MgSO ₄ + 0.15 g ENV (polymer-based)	LC-MS/MS	0.05–0.13	Surma, Wiczowski, Cieřlik, and Zieliński (2015)
2 PFASs (PFOS and PFOA)	Fish	5	10 mL 0.2% FA in MeCN	5 mL H ₂ O + 4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	d-SPE: 1.50 g MgSO ₄ + 0.10 g C18 + 0.04 g GCB	LC-MS/MS	0.03–0.05	Meng et al. (2017)
19 PFASs (12 PFCAs, 7 PFASs)	Shrimp, shellfish, and fish	2	10 mL MeCN	2 mL H ₂ O + UAE assisted 10 min. 2 g NaCl	d-SPE: 100 mg PSA + 40 mg C ₁₈ + 20 mg GCB	LC-MS/MS	0.02–2	Li et al. (2018)
30 PFASs	Fish	2	4 mL MeCN portions (repeated twice)	2 g of MgSO ₄ + 0.5 g of NaCl	d-SPE: 0.20 g PSA + 0.10 g C18 + 0.10 g Florisil + 0.05 g Envicarb	UPLC-MS/MS (QTRAP)	0.005–0.2	Gao et al. (2018)
21 PFASs and OFRs	Breast milk	10	10 mL MeCN + 240 µL FA	4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	d-SPE: 150 mg PSA + 150 mg C18 + 900 mg MgSO ₄ .	UPLC-HR/MS (Orbitrap)	PFR: 1.9–19; PFAs: 0.06–0.13 ng/mL	Beser, et al. (2019)

40 Pesticides	Fish fillet	10	10 mL 1% HAc in MeCN	2 g NaCl + 0.3 g MgSO ₄ + 1.7 NaOAc	d-SPE: 75 mg PSA + 375 mg C ₁₈ + 450 mg MgSO ₄	GC-MS/MS (QqQ)	1.0–25	Munaretto et al. (2013)
4 Pesticides and 8 PPCPs	Sludge	10	10 mL 1% HAc in MeCN	4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl	d-SPE: 900 mg MgSO ₄ + 50 mg chitin	LC-MS/MS	1–50	Cerqueira et al. (2014b)
43 Pesticides	Food	15; (5 wheat)	7.5 g of ammonium formate + 15 mL of 5% FA in MeCN	6 g MgSO ₄	d-SPE: 150 mg anhydrous MgSO ₄ + 50 mg PSA (150 mg for wheat) + 50 mg C ₁₈ + 7.5 mg GCB	LP GC-MS/MS and LC-MS/MS (QqQ)	10	González-Curbelo et al. (2014)
18 Pesticides, 20 PPCPs, 7 PBDEs, 23 PAHs, & PCBs	Breast milk/fish muscle	3 (milk); 10 (fish)	10 mL MeCN	4 g MgSO ₄ + 1 g NaCl/1.2 g MgSO ₄ + 0.3 g NaCl	Polar compounds-SPE: Captiva nondrip cartridge; Non polar compounds-d-SPE: 50 mg Z-Sep + 150 mg MgSO ₄	GC-MS/MS (QqQ); LC-MS/MS (QTOF)	0.08–5.4	Baduel et al. (2015)
52 Pesticides	Fish	20	10 mL MeCN	4 g anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 400 mg PSA + 400 mg C ₁₈ + 1200 mg MgSO ₄	LC-MS/MS (QqQ)	1.1–20.6	Barbieri et al. (2019)
77 Pesticides	Fish fillet	10	10 mL MeCN	4 g MgSO ₄ anhydrous + 1.5 g of NaCl	d-SPE: 50 mg PSA + 180 mg C-18 + 1 g MgSO ₄	LC-MS/MS (QLIT) and GC-MS	1–15	Colazzo et al. (2019)
13 Pesticides	Paddy field soil	10	100 µL HAc + 15 mL MeCN	6 g MgSO ₄ anhydrous + 1.5 g NaOAc	d-SPE: 400 mg PSA + 400 mg C ₁₈ EC + 1200 mg MgSO ₄	UPLC-MS/MS (QqQ)	0.08–1	Zaidon et al. (2019)
294 Pesticides and veterinary drugs	Beeswax	5	10 mL H ₂ O + 10 mL MeCN	4 g anhydrous MgSO ₄ + 1 g NaCl + 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 300 mg PSA + 1 g CaCl ₂	GC/LC-MS/MS (QqQ)/MS	10	El Agrebi et al. (2020)

(Continued)

Table 15.1 Examples of QuEChERS methodologies for the analysis of CECs in biotic and abiotic matrices. *Continued*

Contaminants	Matrix	Extraction	Clean-up	Determination				References
		Sample amount (g)	Solvent	Extraction conditions	Sorbent	Instrument	LOQ (ng/g)	
9 Pesticides	Blood/urine	2 mL	1 mL of buffer (pH 9.2) + 200 mg NaCl + 5 mL MeCN	2 g mixture MgSO ₄ · NaOAc (4:1, w/w)	d-SPE: 500 mg EMR-Lipid	GC-MS	0.01 mg/L	Iqbal et al. (2020)
55 Pesticides	Agricultural water	10 mL	5 mL MeCN	4 g anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O, and 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	d-SPE: 7.5 mg ENVI-Carb + 25 mg PSA + 150 mg MgSO ₄	LC-MS/MS	0.1–9.9 µg/L	Song et al. (2020)
218 Pesticides	Clay loam soil	10	2.5% FA in MeCN	6 g MgSO ₄ anhydrous + 1.5 g NaOAc	No clean-up	GC/LC-MS/MS (QqQ)/MS	5	Acosta-Dacal, Rial-Berriel, Díaz-Díaz, Bernal-Suárez, and Luzardo (2021)
50 Wastewater-borne pollutants	Earthworms	0.5	10 mL MeCN	8 mL H ₂ O + 4 g anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O, and 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	Freeze-out: -40 °C overnight + SPE: HLB OASIS PRiME	LC-HR-MS/MS (QTOF)	0.01–1.4	Montemurro, Joedicke, and Pérez (2021)
73 Pesticides	Odonates nymphs	0.5	10 mL MeCN	4 g anhydrous MgSO ₄ + 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2 H ₂ O + 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5 H ₂ O	Freezed-out: 2 h + SPE: 25 mg PSA + 25 mg C18 + 150 mg/mL MgSO ₄ · GCB (59:1)	GC/LC-MS/MS (QqQ)/MS	1–10	Jesús et al. (2018)
260 Pesticides	Honeybees	30 honeybees (2 g approx.)	5 mL H ₂ O + 5 mL MeCN	UASE: 2 g anhydrous MgSO ₄ , 0.5 g NaCl, 0.5 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O and 0.25 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	d-SPE: 750 mg MgSO ₄ +125 mg PSA + 125 mg Z-Sep	GC/LC-MS/MS (QqQ)/MS	5	Gil García et al. (2018)

24 Pesticides	Soil	10	20 mL MeCN	4 g Anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl, 1 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O, and 0.5 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	d-SPE: 950 mg MgSO ₄ + 150 mg PSA	GC-MS/LC-MS (IT)	0.08–292	Lesueur et al. (2008)
42 Pesticides	Soil and sediment	10	4 mL H ₂ O + 20 mL MeCN	8 g Anhydrous MgSO ₄ , 2 g NaCl, 2 g Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O and 1 g Na ₂ C ₆ H ₆ O ₇ · 1.5H ₂ O	d-SPE: 1.5 g MgSO ₄ +250 mg PSA	GC-MS	4–25.9	Yang, Ying, and Kookana (2010)
9 Pesticides and i somers	Soil	10	5 mL H ₂ O + 10 mL MeCN	4 g Anhydrous MgSO ₄ , 1 g NaCl	d-SPE: 150 mg MgSO ₄ + 50 mg C ₁₈ /1.5 mL	UPLC-MS/MS (QqQ)	2–5	Li et al. (2013)
9 Pesticides	Sediment	4	0–20 mL H ₂ O + 10 mL 1% NH ₃ or HAc in MeCN	2 g NaOAc + MgSO ₄	2 g MgSO ₄	LC-MS/MS	1.0–6.0	Kvíčalová et al. (2012)

Notes: Al₂O₃, Aluminum oxide; AOAC, Association of Official Agricultural Chemists; C18, Octadecylsilane; C18EC, Octadecylsilane endcapped; CaCl₂, Calcium chloride; DLLME, Dispersive liquid-liquid microextraction; d-SPE, Dispersive solid phase extraction; EDCs, Endocrine disrupting chemicals; EDTA, Ethylenediaminetetraacetic acid; EMR, Enhanced matrix removal; EtOAc, Ethyl acetate; FA, Formic acid; GCB, Graphitized carbon black; GC-HR-MS/MS, Gas chromatography high resolution mass spectrometry; GC-MS, Gas chromatography mass spectrometry; GC-MS/MS, Gas chromatography tandem mass spectrometry; HAc, Acetic acid; HLB, Hydrophilic-lipophilic balance; H₂O, Water; HPLC-MS/MS, Liquid chromatography tandem mass spectrometry; IT, Ion trap; LC-MS, Liquid chromatography mass spectrometry; LC-HR-MS/MS, Liquid chromatography high resolution mass spectrometry; LC-MS/MS, Liquid chromatography tandem mass spectrometry; LP GC-MS/MS, Low pressure gas chromatography tandem mass spectrometry; LC-QTOF/MS, Liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry; LC-TOF/MS, Liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry; LIT, Linear ion trap; LLE, Liquid-liquid extraction; LOD, limit of detection; MeCN, Acetonitrile; MeOH, Methanol; MDL, Method detection limits; MgSO₄, Magnesium sulphate; n.a., Not available; Na₂C₆H₆O₇ · 1.5H₂O, Disodium hydrogenecitrate sesquihydrate; Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O, Trisodium citrate dehydrate; NaCl, Sodium chloride; Na₂EDTA, Disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate; Na₂HPO₄, Disodium hydrogen phosphate; NaOAc, Sodium acetate; Na₂SO₄, Sodium sulphate; NH₃, Aminopropyl; ND, not detected; NH₃, Ammonia; NH₄Ac, Ammonium acetate; NH₄OH, Ammonium hydroxide; OCPs, Organochlorine pesticides; OFRs, Non halogenated organophosphorus flame retardants; PAHs, Polycyclic aromatic hydrocarbons; PBDEs, Polybrominated diphenyl ethers; PCBs, Polychlorinated biphenyls; PCPs, polychlorinated pesticides; PFAs, Perfluoroalkyl acids; PFASs, Per- and polyfluoroalkyl substances; PFCAs, Perfluorinated carboxylic acids; PFOA, Perfluorooctanoic acid; PFOS, Perfluorooctane sulfonate; PFR, Organophosphate flame retardants; PFSA, Perfluoroalkane sulfonic acids; PhACs, Pharmaceutical active compounds; PPCPs, Pharmaceuticals and personal care products; PSA, Primary and secondary amine; QLIT, Quadrupole linear ion trap; QqQ, Triple quadrupole; QTOF, quadrupole time-of-flight; SCX, Strong cation exchange; SPE, Solid phase extraction; STC, screening target concentration; UASE, Ultrasound-assisted sequential extraction; UAE, Ultrasound assisted extraction; UHPLC-HR/MS, Ultrahigh-pressure liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry; UHPLC-MS/MS, Ultrahigh-pressure liquid chromatography coupled to mass spectrometry; UV, Ultra Violet; UV B, Ultra Violet B.

ciprofloxacin determination, while the other 2 mL was cleaned up by d-SPE with MgSO_4 and PSA and again dried and reconstituted. Samples were analyzed by LC-MS/MS. LOQs ranged from 1.7 to 71.4 ng g^{-1} , while recoveries were in the range of 68%–104% for all analytes.

Due to wastewater discharge (treated or untreated), contaminants reach oceans and surface water. As solid samples associated with these compartments, we can find marine and surface water sediments. Regarding marine sediment, [Miossec, Lanceleur, & Monperrus \(2018\)](#) adapted and validated a QuEChERS method for the analysis of 51 pollutants, 35 of them priority pollutants, one pharmaceutical, nine musks, and six sunscreens. Two grams of freeze-dried sediment were rehydrated with 4 mL of ultrapure water and then extracted with 10 mL EtOAc/toluene (75/25, v/v) in the presence of MgSO_4 , NaCl, and citrate salts. Then, a clean-up stage was performed by d-SPE, adding MgSO_4 , PSA, and C18 end-capped (C18EC). After concentration, the sample was analyzed in a GC-MS. LOQs ranged from 0.03 to 9.64 ng g^{-1} with recoveries between 62% and 131%. [dos Santos et al. \(2018\)](#) reported a QuEChERS extraction for the determination of 26 pharmaceutically active chemicals and nine endocrine-disrupting chemicals in the same type of matrix. In the extraction stage, 1 g of dried sediment was rehydrated with 5 mL of ultrapure water and then extracted with 1% HAc in MeCN, in the presence of MgSO_4 and NaCl. The clean-up was performed by dispersive SPE by adding PSA and C18 to 5 mL of extract. For pharmaceuticals, cleaned extracts were injected directly into LC-MS/MS whereas the endocrine disruptors were analyzed by GC-MS/MS after concentration and derivatization (silylation). LOQs ranged from 5 to 50 ng g^{-1} and from 1 to 25 ng g^{-1} for pharmaceuticals and endocrine disruptors, respectively.

Regarding surface water sediments, [Nannou, Boti, and Albanis \(2019\)](#) analyzed 25 multiclass pharmaceuticals, using a modified QuEChERS approach and LC coupled to linear ion trap (LIT)/Orbitrap HRMS. For the extraction, 2 g of dried sediment were rehydrated with 10 mL of distilled water and then extracted with 10 mL MeCN in presence of MgSO_4 and NaOAc. Dispersive SPE clean-up was performed to 4 mL of supernatant by adding MgSO_4 , PSA, and C18. The extract was evaporated and reconstituted with MeOH/0.1% FA in H_2O (10:90, v/v) for LC injection. Method LOQs ranged from 1.3 to 47 ng g^{-1} with recoveries between 64% and 101% and relative standard deviations (RSDs) below 14%. More recently, [Chaves et al. \(2020\)](#) studied 33 PPCPs in Brazilian wetland, using SPE and QuEChERS sample preparation techniques for water and sediment samples, respectively. For sediment extraction, 10 g of dried sample was hydrated with 10 mL water and then extracted with 10 mL MeCN in the presence of MgSO_4 and NaCl. Afterward, a clean-up step was performed by adding C18 and MgSO_4 to 1.5 mL of the extract and finally analyzed by LC-MS/MS. Method LOQs varied from 1.0 to 50.0 ng g^{-1} , with recovery values between 50% and 120%, and RSDs below 10%.

After reaching freshwater, PPCPs are prone to reach drinking-water treatment plants, thus drinking-water sludge becomes a matrix of great interest. [Cerqueira et al. \(2014a\)](#) optimized a QuEChERS method for the determination of 21 pharmaceuticals and six personal care products. The extraction was performed by adding 10 mL of 1% HAc in MeCN to 10 g of sludge, MgSO_4 , and NaCl, while the d-SPE clean-up was assayed for 2 mL of extract with MgSO_4 and PSA. The LOQs obtained after LC-MS/MS were between 0.5 and 10 ng g^{-1} with recoveries between 50% and 93%. [Marta-Sánchez, Caldas, Schneider, Cardoso, and Primel \(2018\)](#) studied nine parabens in drinking-water treatment sludge, treated water, and mineral-water samples using a QuEChERS protocol. Ten grams of sludge was extracted with 10 mL of 1% FA in MeCN with MgSO_4 and NaCl. The clean-up stage was executed by adding MgSO_4 and chitin to 2 mL extract and analyzed by

LC-MS/MS. LOQs ranged from 5 to 500 ng g⁻¹ with recoveries from 62% to 119% and RSD below 20% for the majority of the analytes.

PPCPs can reach agricultural soil due to direct sewage contamination or to indirect contamination, either by the addition of sludge to soils, or during soil irrigation with treated or freshwater. Lee et al. (2017) used acetate-buffered QuEChERS and LC-MS/MS to determine 10 multiclass veterinary drugs in agricultural soil. Ten grams of dried samples were rehydrated by adding 5 mL of distilled water and subsequently extracted with 10 mL of 0.1% HAc in MeCN and NaOAc. An aliquot of 6 mL of the extract was purified with C18, then evaporated and re-dissolved in 0.1% FA in MeOH: H₂O (50:50, v/v) for LC-MS/MS injection. LOQs were between 0.05 and 10 ng g⁻¹ with recoveries ranging from 60.2% to 131.9%. Concerning specifically reclaimed water-irrigated soils, Martínez-Piernas, Plaza-Bolaños, García-Gómez, Fernández-Ibáñez, and Agüera (2018) validated a QuEChERS approach for 73 organic micro-contaminants (64 PPCPs, six PPCPs metabolites, and three CUPs) and a suspect screening workflow for more than 1300 analytes. The extraction was performed by hydration of 1 g of freeze-dried soil with 4 mL of ultrapure water, and then 10 mL of 1% HAc in MeCN, MgSO₄, and NaOAc. The d-SPE was performed by adding MgSO₄ and C18 to 5 mL of MeCN extract. After evaporation and reconstitution in MeCN: H₂O (10:90, v/v), the extract was injected in a LC-QLIT-MS/MS system for target analysis and LC-QTOF-HRMS for suspect analysis. Target analysis achieved to extract 53 out of 73 compounds with recoveries ranging from 70% to 120% and LOQs between 0.1 and 5 ng g⁻¹.

15.4.1.2 Biotic matrices

As stated in previous sections, PPCPs are of particular concern due to their high rate of usage, their physicochemical properties, and the fact that they end up in the water ecosystem, generating interactions on aquatic food webs (Nilsen et al., 2019). Several works based on the QuEChERS approach report the occurrence of PPCPs in different species and related products such as fish (Cunha et al., 2018; Kung, Tsai, Ku, & Wang, 2015; Lopes, Reyes, Romero-González, Vidal, & Frenich, 2012; Peña-Herrera et al., 2019; Trabalón et al., 2015; Yao et al., 2016), bivalves (Castro, Fernandes, Pena, & Cunha, 2018; Cunha et al., 2015; He, Timm, & Blaney, 2017; López-García, Postigo, & López de Alda, 2019; Martínez Bueno et al., 2013; Núñez, Borrull, Fontanals, & Pocurull, 2015; Omar, Aris, Yusoff, & Mustafa, 2019; Picot Groz et al., 2014; Serra-Compte, Álvarez-Muñoz, Rodríguez-Mozaz, & Barceló, 2017), plants (Chen et al., 2020; Ribeiro, Ramos, Homem, & Santos, 2017), invertebrates (Berlitz-Barbier et al., 2014), bovine, caprine, and swine meat and milk (Desmarchelier et al., 2018; Qin et al., 2017; Souza et al., 2021), and honeybees or related products (Gómez-Ramos, Ucles, Ferrer, Fernández-Alba, & Hernando, 2019; Zhang et al., 2016) (Table 15.1).

One of the first applications of QuEChERS in the field of PPCP's was done by Stubbings and Bigwood (2009), who reported a methodology for the analysis of 39 veterinary drugs (14 sulfonamides, 12 fluoroquinolones/quinolones, five ionophores, seven nitroimidazoles, and dinitrocarbanilide) in chicken muscle. In the final method, 5 g of sample was extracted with 15 mL of 1% HAc in MeCN and anhydrous sodium sulfate (Na₂SO₄) followed by two clean-up steps; first a d-SPE with NH₂ sorbent and, second, an SPE using a strong cation exchange (SCX) cartridge, necessary for the determination of nitroimidazoles. The analytical determination was carried out by LC-QqQ/MS.

For the analysis of fish muscle, Lopes et al. (2012) developed a methodology for the quantification of 32 veterinary drugs belonging to different classes (i.e., macrolides, penicillins, quinolones,

sulfonamides, and tetracyclines) in gilthead sea bream (*Sparus aurata*) from Almeria, Spain. It consisted of the extraction of 5 g of sample with water and a mixture of MeCN: MeOH (75:25, v/v) solution (MeOH improves the extraction of tetracyclines and quinolones) followed by the addition of MgSO_4 and NaOAc. Recovery and precision studies were performed at four levels (10, 25, 50, and $100 \mu\text{g kg}^{-1}$) obtaining recoveries between 69% and 118%, for all analytes at 50 and $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ levels and an intra-day precision lower or equal than 20% for all the compounds.

Yao et al. (2016) reported the simultaneous analysis of 24 PCPs in fish muscle and liver with a water and 1% HAc in MeCN extraction followed by a salting-out with MgSO_4 and NaOAc. This methodology included a d-SPE clean-up step with MgSO_4 , PSA, and C18. Recoveries were performed at three fortification levels (1, 5, and $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ wet weight for fish muscle and 4, 20, and $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ wet weight for liver). The methodology was successfully applied to the analysis of 18 fish muscle samples and 10 liver samples from Dongjiang River in south China.

A study, carried out by Cunha et al. (2015), reported the application of a QuEChERS strategy for the determination of 12 UV filters in seafood (fish, mussels, mullet, and clam) and macroalgae samples using GC-MS. Method performance in terms of recovery and intra-day repeatability was evaluated at 100 and $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ in fillet mackerel samples, with recoveries in the range 59%–115%. This method combines a traditional extraction approach with H_2O and MeCN, MgSO_4 , and NaCl for the salting-out with a dispersive liquid–liquid micro extraction (DLLME) clean-up step with trichloroethylene. Four compounds (benzophenone 3, 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate, and octocrylene) were detected in mussels, clams, and mullet samples at concentrations below the method quantification level.

Cunha et al. (2018) worked on two methodologies previously developed by Cunha et al. (2015) (with some modifications) and Trabalón et al. (2015) for the determination of 11 UV filters and 10 musk fragrances, respectively. These QuEChERS-based methodologies were applied to the analysis of 62 seafood samples (14 seafood species) commercialized in the European Union by GC-MS/MS (QQ and ion trap). The most relevant UV filters found were 4-methylbenzylidenecamphor (highest frequency of occurrence) and octocrylene (highest average concentration, $103.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight). All polycyclic musk studied were detected, being galaxolide the one that presented the highest concentration ($414.4 \mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight in plaice/sole and $109.8 \mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight in mussels).

The mussel *Mytilus galloprovincialis*, a common filter feeder occurring along the European sea coast, can bioaccumulate substances through their gills (dissolved substances) and/or digestive tract (substances sorbed on particles) thus many authors reported its use as a biomonitor for organic pollutants (Martínez Bueno et al., 2013). Working with the same extraction conditions (H_2O /MeCN and Na_2SO_4 , NaCl, and citrate buffer salts) and clean-up strategy (d-SPE with Na_2SO_4 , PSA, and C18), Martínez Bueno et al. (2013) and Picot Groz et al. (2014) reported the determination of two anticonvulsants and six transformation products as well as three UV filters, two UV stabilizers, and four musks, respectively. The presence of the psychiatric drug carbamazepine was reported at levels up to $3.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight in samples collected from Mediterranean Sea cultures in southeastern France. Regarding the PCP, the method applied to wild mussel samples collected in four different sites on the south coast of Portugal showed the presence of the UV filters octocrylene 2-ethylhexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC), octyldimethyl p-aminobenzoic acid (OD-PABA), and octocrylene (OC) and the musk galaxolide.

The widespread use of veterinary drugs in livestock farming to prevent diseases could lead to the bioaccumulation of residues in animal tissues. Therefore the development of reliable

methodologies in order to determine the presence of residues not only in animals but also in their related products is of great concern. [Qin et al. \(2017\)](#) presented a QuEChERS strategy based on extraction with 1% FA in MeCN and NaCl for the analysis of three sulfonamides, tilmicosin, and three avermectins in bovine, caprine, and swine meat and kidney as well as milk. The clean-up introduces the use of a multiplug filtration device denominated m-PFC, which contains MgSO_4 , PSA, and C18. The analytical determination was performed by LC-QqQ/MS. The method was applied to the analysis of 20 samples from the local market in Beijing. Abamectin was detected in five caprine meat samples ($3.2\text{--}67\ \mu\text{g kg}^{-1}$) and three kidney samples ($2.3\text{--}84\ \mu\text{g kg}^{-1}$), whereas sulfamethazine was detected in two bovine meat samples (15 and $72\ \mu\text{g kg}^{-1}$).

Antibiotics play a significant role in the prevention and treatment of infectious diseases in humans, animals, and plants. However, due to their incomplete removal in wastewater treatment plants, antibiotic release to the environment is of paramount importance. Phytoremediation is an alternative that can reduce the concentration levels of these compounds both in the aquatic and terrestrial environments. For further investigations in this field, it is necessary to develop analytical methodologies for the determination of residues in different plant tissues. Recently, [Chen et al. \(2020\)](#) presented an improved QuEChERS method to determine 28 antibiotics in different plant tissues (root, stem, leaf, and seed). It consisted of the extraction with 1% HAc in MeCN and citric acid buffer ($\text{pH} = 3$), MgSO_4 , NaCl, and citrate buffer salts, combined with a d-SPE clean-up with MgSO_4 and PSA. The validated method was finally applied to the analysis of antibiotics in roots, stems, and leaves of hydroponic wetland plants exposed to antibiotics-spiked water. [Labad et al.](#) compared different QuEChERS methods to analyze 45 compounds by LC-QToF/MS. Finally they choose the original approach for the analysis of roots and the citrate method for the leaves ([Labad, Montemurro, Sibora, Thomaidis, & Pérez, 2021](#)).

Several species of insects have also been used as biomonitors of environmental pollution and pollinators such as honeybees. Regarding the analysis biomonitors, [Gómez-Ramos, Ucles, Ferrer, Fernández-Alba, and Hernando \(2019\)](#) presented an analytical approach by GC-HR/MS (GC-ToF and GC-Orbitrap) for the investigation of nontargeted environmental contaminants in 75 samples of honeybees from apiaries from different Spanish regions. The extraction methodology was based on a modified QuEChERS citrate, followed by a clean-up with MgSO_4 , PSA, and Z-Sep. Different environmental contaminants; PAHs, phthalates, and synthetic musks along with veterinary drug residues were identified.

15.4.2 Polyfluoroalkyl substances and organophosphorus flame retardants

The QuEChERS method has been dealing with exposure of less studied compounds. Human breast milk was used to monitor 21 PFASs and OFRs while the QuEChERS method was validated and applied to real samples of this matrix. Briefly, 10 g of breast milk was acidified with $240\ \mu\text{L}$ FA. Afterward, 10 mL of MeCN were added and shaken with MgSO_4 and NaCl. An aliquot was cleaned up with PSA, C18, and MgSO_4 . A new aliquot was pre-concentrated to dryness under mild N_2 stream and re-dissolved for LC-HRMS target analysis with Orbitrap ([Beser et al., 2019](#)).

Different reports show the analysis of PFASs in fish and seafood. [Gao et al. \(2018\)](#) reported the analysis of 30 PFASs in a fish homogenate. Two grams of sample were extracted with two portions of 4 mL MeCN, MgSO_4 , and NaCl, twice. Then, the organic extracts were combined and an aliquot was purified with PSA, C18, Florisil, and Envicarb before centrifugation, filtration,

and analysis by UHPLC (ultrahigh-pressure liquid chromatography)-MS/MS. LOQs ranged from 0.005 to 0.2 ng g⁻¹.

Another report showed the determination of 19 PFASs in shrimp, shellfish, and fish. Subsamples of 2 g were hydrated with a 2 mL portion of water and 10 mL MeCN. These authors combined ultrasound and hand shaking to improve the extractability of PFASs while using NaCl solely for salting-out. Extracts were purified with PSA, C18, and GCB. A 1 mL aliquot was pre-concentrated to dryness under a mild N₂ stream and re-dissolved for LC-MS/MS target analysis. LOQs ranged from 0.02 to 2 ng g⁻¹ (Li et al., 2019).

Some studies have concentrated on the analysis of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) since these compounds are considered novel POPs.

PFOS and PFOA were analyzed in fish using the QuEChERS method. Briefly, 5 g of fish homogenate were hydrated with 5 mL water. After that, 10 mL of 0.2% FA in MeCN were used for extraction. Salting-out was performed under the original QuEChERS template using MgSO₄ and NaCl. Finally, an aliquot was purified with MgSO₄, C18, and GCB. The instrumental determination was carried out with LC-MS/MS obtaining LOQs between 0.03 and 0.05 ng g⁻¹ (Meng, Guo, Qian, & Han, 2017).

On the other hand, honey was tested for PFOS and PFOA. Similarly, 5 mL warm water was used for hydration and dissolution of a 5-g sample. These authors used 10 mL of 0.1% FA in MeCN for extraction and MgSO₄ and NaCl for salting-out. Although they tested a variety of sorbents for clean-up, these authors finally opted for MgSO₄, ENV (a polymer-based sorbent of styrene-divinylbenzene). The determination was performed with LC-MS/MS obtaining LOQs in the range 0.05–0.13 ng g⁻¹ (Surma, Wiczowski, Cieřlik, & Zieliński, 2015).

15.4.3 Pesticides

Pesticides are considered important pollutants because of their chemical stability, environmental mobility, and ecotoxicology (Samsidar, Siddiquee, & Shaarani, 2018). Except for some pesticides that have been detected in the aquatic environment for decades, they cannot be fully classified as CECs. However, transformation products formed in the environment have gained importance in the last decade (Kümmerer, 2011) and thus several CUPs are in fact considered CECs. Due to the detrimental effects of these contaminants in the environment and on human health, CUPs monitoring is of paramount importance.

In the literature, there are several reports that comprised different methods involving the determination of pesticides in food (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher, & Schenck, 2003; Kmellár et al., 2011; Pareja, Cesio, Heinzen, & Fernández-Alba, 2011; Perestrelo et al., 2019; Souza et al., 2021; Souza, Pareja, Cesio, & Heinzen, 2016) and environmental samples. Some of the methods reported for environmental samples are presented in Table 15.1.

For example, for fish matrix, Lazartigues et al. (2011) developed a QuEChERS methodology for three types of fish species consisting of the extraction of 3 g of sample maintained at 20°C in a water bath with 10 mL MeCN followed by the addition of 1 mL of H₂O and 3 mL of hexane. The salting-out was performed with citrate salts and the extract was injected in LC-MS/MS without further clean-up. Also, Munaretto et al. (2013) developed a method for the simultaneous determination of 44 pesticides by GC-MS/MS. In this case, 10 g of sample were extracted with 10 mL of 1% HAc in MeCN in an acetate-buffered media with NaCl. The extract is purified with a d-SPE with

MgSO₄, PSA, and C18 before the analysis. Some authors highlight the use of PSA, C18, MgSO₄, and z-Sep ([Sapozhnikova & Lehotay, 2015](#)) for the clean-up. Another interesting approach was reported by [Molina-Ruiz, Cieslik, Cieslik, & Walkowska, 2015](#) that compared a dual d-SPE clean-up, consisting of the addition of chloroform and C18 after a d-SPE of PSA + SAX (strong anion exchanger) + aminopropyl. The authors reported that this dual d-SPE clean-up achieved cleaner extracts free of fats and waxes with good recoveries and high sensitivity in samples with high-fat content.

In the same matrix, a method for the analysis of 52 multiclass pesticides in 10 g of fish muscle were extracted with 10 mL of MeCN and using the citrate approach. The purification of the extract was performed with MgSO₄, PSA, and C18 ([Barbieri et al., 2019](#)). [Colazzo et al. \(2019\)](#) used 10 g of samples, which were extracted with the original QuEChERS using MgSO₄, PSA, and C18 followed by GC-MS and LC-MS/MS analysis. [Baduel, Mueller, Tsai, and Gómez-Ramos \(2015\)](#) developed an original multiclass QuEChERS including different classes of pesticides in fish (10 g of sample) and breast milk (3 g of sample) with two types of clean-up, one with Captiva ND lipid cartridge for the polar compounds, which were injected in an LC-QTOF/MS, and another one with d-SPE using Z-sep and MgSO₄ for GC-QqQ/MS analysis.

Other types of biological matrices used for the monitoring of CUPs pollution have been tested. Odonates were analyzed using the QuEChERS template. The authors reported a miniaturized method using extraction of 0.2 g of odonate nymphs with 0.5 mL of water, 1 mL MeCN and citrate buffer salts. The extract is frozen for 2 h and cleaned up with PSA, C18, and MgSO₄: GCB (59:1 w/w) for the analysis of 72 pesticides by LC and GC-MS/MS ([Jesús et al., 2018](#)).

QuEChERS method was also successfully applied to human blood and urine samples. A QuEChERS procedure involving the extraction of 1 mL of sample with buffer pH 9.2, NaCl, and MeCN, which was rotated for 1 minute on a Fisher digital rotator. Afterward, MgSO₄/NaOAc (4:1 w/w) were added and vortexed. Finally a clean-up is performed with EMR-Lipid for GC-MS analysis ([Iqbal et al., 2020](#)).

Bees and bee products such as beeswax, pollen, and propolis are interesting matrices to monitor the environmental pollution, as bees are considered a good indicator for environmental assessment. The literature described several methods for the determination of pesticides in this group of matrices. [El Agrebi et al. \(2020\)](#) applied a citrate approach to study the occurrence, concentration, and toxicity to bees of CUPs in different bee products; brood comb wax, recycled comb wax, honeycomb wax, and cappings wax. In addition, [Niell et al. \(2014\)](#) developed a QuEChERS-based method for the multiresidue analysis of pesticides in beeswax by LC-MS/MS and GC × GC-TOF beeswax. a 2-g sample with 10 mL of MeCN were placed in a water bath at ~80°C. After the wax had melted, the tube was shaken vigorously for 10 – 15 s and placed back into the water bath to melt again (four times). Then, a freeze-out step was performed at –18°C, for at least 2 h for precipitation of the wax. An aliquot of the extract was purified with PSA and C18 before analysis.

Regarding honey, a modified QuEChERS method for 207 pesticide residues by LC and GC–MS/MS using acetate-buffered extraction with Z-Sep + and PSA for the clean-up were used during a 3-year monitoring of Polish honey ([Gaweł et al., 2019](#)). [Gil García, Martínez Galera, Uclés, Lozano, and Fernández-Alba \(2018\)](#) reported a study of 260 pesticide residues in honeybees using an ultrasonic probe to avoid the homogenization step and reduce the extraction time. The determination of the selected compounds was carried out by complementary GC/LC coupled to QqQ mass spectrometry.

QuEChERS method or its modifications have been widely employed for the determination of pesticides in soil and sludge. Several authors proposed different extraction conditions for soil, which are deeply discussed by Pszczolińska & Michel, 2016. Cerqueira et al. (2014b) developed a multiclass method including four pesticides. The method consists of the extraction of 10 g of sludge sample with MeCN, acidified with HAc, and a salting-out with MgSO₄ and NaCl. After the extraction, the clean-up with MgSO₄ and chitin was performed before LC-MS/MS analysis.

Finally, the performance of QuEChERS has also been explored in liquid samples, such as agricultural waters. An aliquot of the water sample was extracted with 5 mL MeCN. The salting-out consists of the addition of the citrate salts with MgSO₄ and NaCl followed by a shaking step of 10 min. In this work, several combinations of sorbents for the purification of the extract were compared. The best performance was obtained combining ENVI-Carb, PSA, and MgSO₄ (Song et al., 2020).

15.4.4 Occurrence of emerging compounds using the QuEChERS approach

The QuEChERS method has been applied in several monitoring reports in different matrices worldwide. Table 15.2 summarizes the main findings in terms of matrices, identified compounds, detection frequency, and range of levels.

15.5 Comparison of QuEChERS with other extraction methods

Despite the fact of the inherent advantages of QuEChERS, especially its simplicity and flexibility, it has not been automated in most routine laboratories yet. However, laboratories have increased their productivity by incorporation of commercially available kits of pre-weighed salts for the salting-out, buffers, and sorbents for the clean-up step with the aim to maximize sample throughput. Moreover, different devices to automatize the agitation step have also been introduced. However, due to their high cost, few laboratories have implemented these devices in practice.

Some advantages of the QuEChERS method over traditional extraction techniques are that it requires a reduced amount of sample and organic solvent and little laboratory glassware, in agreement with green chemistry principles. In addition, several authors state that QuEChERS provides better analytical performances than conventional extraction methods (Lehotay & Quick, 2006; Perestrelo et al., 2019).

Moreover, this technique is by far one of the cheapest and fastest approaches for the multiclass analyses of organic pollutants. However, it requires the discarding of the sorbents, which may contain the coextractives and some of the target contaminants (Bruzoniti et al., 2014).

On the contrary, one of the drawbacks of this method is the low enrichment factors compared with other traditional methods such as SPE, UAE, or PLE, especially when dealing with environmental matrices (Bruzoniti et al., 2014). Peña-Herrera et al. (2019) compared UAE with different extraction strategies and different QuEChERS approaches for the determination of 21 pharmaceutical compounds by UHPLC-MS/MS in fish muscle. Authors concluded that QuEChERS presented advantages in terms of economy and simplicity but similar analytical performance compared to UAE. Additionally, the use of EMR-Lipid for the clean-up provided an enhancement of analytical signals affected by the lipid matrix effect during pharmaceutical extractions in fish samples. This is

Table 15.2 Levels of CECs found in different matrices analyzed by QuEChERS.

Matrix/ Species	Type of contaminant	Concentration level (ng/g)	Country/ Year	References
Breast milk	21 OFRs and PFAAs	0.07–0.18 ng/mL	Spain/2015	Beser et al. (2019)
Fish	30 PFASs	ND–0.62	China/2016	Gao et al. (2018)
Fish, shrimp, shellfish	19 PFASs (mainly PFOS and PFOA)	-	China/-	Li et al. (2019)
Fish	PFOS and PFOA	ND–18,100	China/ 2014–2015	Meng et al. (2017)
Honey	PFOS and PFOA	ND–0.22	England, France, Italy, Scotland, Spain/-	Surma, Wiczowski, Cieřlik, & Zieliński, (2015)
Fish	Bisphenol A, chlorpyrifos, bifenthrin	2.1–34.7	Brazil/-	Munaretto et al. (2013)
Fish	Quinoxifen, terbutryn, metolachlor, acetamiprid, irgarol	< LOQ–2.97	Italy/2015	Barbieri et al. (2019)
Fish, breast milk	Pesticides: hexachlorobenzene, lindane, terbufos, endosulfan peak 1, DDE pp, endosulfan peak 2, DDT pp, DEET, PPCPs: acetaminophen, caffeine, galaxolide, tonalide, benzophenone	Breast milk pesticides: 0.16–4.70, PPCPS: 0.22–355.8, Fish, pesticides: 0.27–1.21, PPCPs: 0.20–4.58	Australia & Vietnam/-	Baduel et al. (2015)
Fish	Cis-bifenthrin, cyhalorin lambda, permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin/ tralomethrin	0.6–78.2	Spain/2010	Picó et al. (2019)
Odonate nymphs	Metsulfuron methyl	< LOQ–1.0	Uruguay	Jesús et al. (2018)
Honeybees	8 Insecticide/acaricides, 4 insecticides, 14 fungicides, and 4 herbicides	0.1–3910	Spain/2015	Gil García et al. (2018)
Clay loam soil	39 Pesticide residues and metabolites	0.55–536.97	Spain	Acosta-Dacal, Rial-Berriel, Díaz-Díaz, Bernal-Suárez, and Luzardo (2021)
Brood comb wax	54 Pesticide residues and metabolites	0.010–16.7 mg kg ⁻¹	Belgium/2016	El Agrebi et al. (2020)

(Continued)

Table 15.2 Levels of CECs found in different matrices analyzed by QuEChERS. *Continued*

Matrix/ Species	Type of contaminant	Concentration level (ng/g)	Country/ Year	References
Paddy soil	Azoxystrobin, buprofezin, chlorantraniliprole, difenoconazole, fipronil, imidacloprid, isoprothiolane, pretilachlor, propiconazole, pymetrozine, tebuconazole, tricyclazole, trifloxystrobin	< LOQ–34.81	Malaysia	Zaidon et al. (2019)
Agricultural soils, sediments	Atrazine, butachlor, dichlorvos, fipronil, pyridaben, isoprocab	< LOQ–224,000	China/2009	Yang et al. (2010)
Roaches muscle	Carbendazim, diflufenican, isoproturon	< LOQ–0.64	France 2007–2009	Lazartigues et al. (2011)
Soil	(2 R, 3 R; 2 S, 3 S)-paclobutrazol, fenamiphos, benalaxyl	10.32–34.66, 7.85–25.48, 6.94–41.73	China	Li et al. (2013)
White sturgeon (liver and gonad tissues)	Trifluralin, pendimethalin, chlordane, trans nonachlor, DDE, DDT	Median values, 16–373/15–240	United States/2013–2014	Morrison, Sieve, Ratajczak, Bringolf, and Belden (2016)
Predatory fish (liver and muscle)	S-metolachlor, DDT (pp; op), DDE, HCH-beta, atrazine, heptachlor, metoxychlor	5–47	Poland/2015	Kaczyński, Łozowicka, Perkowski, and Szabuńko (2017)
Agricultural soil	27 Pharmaceutical products	0.2–10.0	Korea/-	Lee et al. (2017)
Agricultural soil	22 Pharmaceutical products	< LOQ–17	Spain/2016–2017	Martínez-Piernas et al. (2018)
Drinking-water, treatment sludge	Benzophenone-3, caffeine	< LOQ–13	Brazil/2012	Cerqueira et al. (2014a)
Drinking-water, treatment sludge	Methyl 4-hydroxybenzoate	10	Brazil/2016	Marta-Sánchez, Caldas, Schneider, Cardoso, and Primel (2018)
Marine sediment	4-Nonylphenol, triclosan, methyltriclosan, 4-t-octylphenol, bisphenol A, estrone, 17- α ethynylestradiol	< LOQ–72.5	Brazil/2012–2013	dos Santos et al. (2018)
Sewage, surface water	Acetaminophen, atenolol, metformin, sulfamethoxazole, carbamazepine, methylparaben, triclosan	Surface water: 0.10–1.40 ng mL ⁻¹ , Sewage water: 0.10–3.4 ng mL ⁻¹	India/-	Kachhawaha et al. (2017)

Table 15.2 Levels of CECs found in different matrices analyzed by QuEChERS. *Continued*

Matrix/ Species	Type of contaminant	Concentration level (ng/g)	Country/ Year	References
Surface water sediment	Paracetamol, risperidone, venlafaxine, citalopram, carbamazepine	< LOQ–25.7	Greece/-	Nannou, Boti, and Albanis (2019)
Surface water, sediment	Albendazole, avobenzone, benzophenone-3, caffeine, ketoconazole, enalapril maleate, mebendazole, methylparaben, nifedipine, propranolol, triclosan, triclocarban	< LOQ–1318	Brazil/ 2018–2019	Chaves et al. (2020)
Sewage sludge	Clarithromycin, azithromycin, ciprofloxacin, imidacloprid, estrone	< LOQ–597	United Kingdom, Italy, Greece, Spain, & Netherlands	Benedetti et al. (2020)
Sewage sludge	34 Pharmaceutical products	< LOQ–5957	France/2012	Peysson and Vulliet (2013)
Aquaculture fish	Albendazole, enrofloxacin, fenbendazole, mebendazole, oxfendazole, oxolinic acid, thiabendazole	< LOQ	Spain	Lopes et al. (2012)
Marine mussels	Carbamazepine	0.5–3.5	France	Martínez Bueno et al. (2013)
Marine mussels	UV Filters: 2-ethyl-hexyl-4- trimethoxycinnamate, (EHMC), octyldimethyl p- amino benzoic acid, octocrylene. Musks: 1,3,4,6,7,8-hexahydro- 4,6,6,7,8,8- hexamethylcyclopenta-(g)-2- benzopyran, musk ketone	UV Filters: LOQ –3992, Musks: LOQ–12	Portugal/ 2011	Picot Groz et al. (2014)
Three benthic invertebrates	Pharmaceuticals: amitriptyline, atenolol, carbamazepine, diclofenac, ketoprofen, lidocaine, nicardipine, oxazepam, roxithromycin, ibuprofen; hormones: estrone, levonogestrel, testosterone	Pharmaceuticals: <LOQ–105.4, hormones: <LOQ–51.5	France/2012	Berlitz-Barbier et al. (2014)
Earthworms	25 Pharmaceutical products	< LOQ–73.5	France	Bergé and Vulliet (2015)

(Continued)

Table 15.2 Levels of CECs found in different matrices analyzed by QuEChERS. *Continued*

Matrix/ Species	Type of contaminant	Concentration level (ng/g)	Country/ Year	References
Mussels, clams, mullet, flounder	UV Filters: 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate, octocrylene. Musks: 6,7-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanone, 4-acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butylindane, 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindane, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran, 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran-1-one.	UV Filters: <LOQ, Musks: LOQ–63.51	Europe	Cunha et al. (2015)
Fish (muscle and liver)	Biocides: fluconazole, carbendazim, thiabendazole, DEET, icaridin, ketoconazole, climbazole, clotrimazole, miconazole, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, triclocarban, triclosan. Musks: 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran, musk ketone, Benzotriazoles: Benzotriazole, 5-methyl-1H-benzotriazole, 5-chloro-1H-benzotriazole, 5,6-dimethyl-1H-benzotriazole	Biocides: <LOQ–25.4, Musks: Biocides <LOQ–119, Benzotriazoles: <LOQ–54.6	China/2012	Yao et al. (2016)

Table 15.2 Levels of CECs found in different matrices analyzed by QuEChERS. *Continued*

Matrix/ Species	Type of contaminant	Concentration level (ng/g)	Country/ Year	References
Bovine, caprine, and swine meat, kidneys, and milk	Abamectin, sulfamethazine	2.3–84	China	Qin et al. (2017)
Honeybees	Eight veterinary treatments beehive and 16 environmental contaminants	-	Spain	Gómez-Ramos, Ucles, Ferrer, Fernández-Alba, & Hernando, (2019)
Mussels	Caffeine, sertraline	1.5–12.8	Spain	López-García et al. (2019)
Fish	Acetaminophen, propranolol, venlafaxine	< LOQ–79.6	Greece/Italy	Peña-Herrera et al. (2019)
Milk	Albendazole, difenoconazole, fenbendazole, methomyl	< LOQ–16	Uruguay	Souza et al. (2021)
<i>Notes:</i> DDE, Dichloro-diphenyl-dichloroethylene; DDT, Dichloro-diphenyl-trichloroethane; HCH, Hexachlorocyclohexane; LOQ, Limit of Quantification; ND, not detected; OFRs, Nonhalogenated organophosphorus flame retardants; PFAAs, Gómez-Ramos, Ucles, Ferrer, Fernández-Alba, & Hemando, 2019s; PFASs, Per- and polyfluoroalkyl substances; PFOA, Perfluorooctanoic acid; PFOS, Perfluorooctane sulfonate; PPCPs, Pharmaceuticals and personal care products; UV, Ultra Violet.				

a critical issue as some authors report that QuEChERS extracts contained high amounts of coextractives that may compromise the robustness of the method in fatty matrices ([Grabicova et al., 2018](#)). [Liu et al. \(2016\)](#) evaluated different conditions of both SPE and QuEChERS, for the determination of 135 pesticide residues in roots and rhizomes of Chinese herbal medicines. Finally, the authors validated a QuEChERS method that was applied to 65 types of rhizomes and roots of herbs. [Lesueur, Gartner, Mentler, and Fuerhacker \(2008\)](#) compared the extraction efficiency of four different methodologies (pressurized liquid extraction, the Norm method DIN 12393, QuEChERS with an ultrasonic system, based on an ultrasonic cylindrical probe), for 24 pesticides in soil by GC-MS and LC-MS/MS. The authors found that QuEChERS and PLE provided the highest LODs. The ultrasonic extraction method recovered all the studied compounds with a median repeatability of 8.5%. However, QuEChERS presented the highest recoveries, with a median recovery of 72.7%, being the most appropriate for the selected compounds.

15.6 Conclusions

Emerging contaminants consist of a vast range of multiclass chemical compounds from different sources, such as domestic, agricultural, and industrial activities. Water cycling is the main pathway for CECs spreading, making them ubiquitous in the environment.

This chapter exhibited the fundamentals, applications, and evolution of QuEChERS. The QuEChERS method has been extensively applied for solid and liquid environmental samples from biotic and abiotic origin. Sample preparation is still an important and time-consuming step in organic contaminants determination in environmental matrices. The current trend is to develop multiclass methodologies to cover as many compounds as possible in the same analytical workflow. Thus QuEChERS has become a widely used sample preparation method not only for pesticide residue analysis in food but also for environmental analytical chemistry, particularly for CECs analysis. Different CECs such as PPCPs, PFASs, OFRs, and CUPs are prone to simultaneous determination in customized QuEChERS templates.

The use of the QuEChERS method for the determination of CECs in environmental samples has progressively increased. Different authors have tested QuEChERS for the analysis of different types of contaminants concluding that its performance is acceptable, showing the highest recoveries of the compounds and good reproducibility. However, in some cases, the LOQs are quite high for state-of-the-art analysis in environmental matrices. In such a way, the clean-up is one of the steps that could be improved as novel different sorbents have been developed and kits are commercially available. Another possibility for the near future is to increase the automation and miniaturization of QuEChERS-based techniques to facilitate its routine implementation.

Target analysis of QuEChERS extracts using MS/MS techniques is the current standard. The use of HRMS enabling suspect and nontarget screening have shown a margin of improvement for CECs analysis, particularly in tracing CECs fate, CECs occurring in food samples, and CECs transformation products.

Acknowledgments

Authors acknowledge economic assistance from Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas (PEDECIBA Química). LP and APP acknowledge Sistema Nacional de Investigadores from the Agencia Nacional de Investigación e Innovación.

References

- Acosta-Dacal, A., Rial-Berriel, C., Díaz-Díaz, R., Bernal-Suárez, Md. M., & Luzardo, O. P. (2021). Optimization and validation of a QuEChERS-based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil. *Science of the Total Environment*, 753, 142015.
- Alidina, M., Hoppe-Jones, C., Yoon, M., Hamadeh, A. F., Li, D., & Drewes, J. E. (2014). The occurrence of emerging trace organic chemicals in wastewater effluents in Saudi Arabia. *Science of the Total Environment*, 478, 152–162.
- Álvarez-Ruiz, R., Picó, Y., Alfathan, A. H., El-Sheikh, M. A., Alshahrani, H. O., & Barceló, D. (2020). Dataset of pesticides, pharmaceuticals and personal care products occurrence in wetlands of Saudi Arabia. *Data in Brief*, 31, 105776.
- Anastassiades, M. A., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86, 412–431.

- Anastassiades, M. A., Scherbaum, E., Taşdelen, B., & Štajnbaher, D. (2007). Recent Developments in QuEChERS methodology for pesticide multiresidue analysis. In H. Ohkawa, M. Hisashi, & W. L. Philip (Eds.), *Pesticide chemistry: Crop protection, public health, environmental safety* (pp. 439–458). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Andreu, V., & Picó, Y. (2019). Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 118, 709–721.
- Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B., & Wolfaardt, G. M. (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, 174, 437–446.
- Baduel, C., Mueller, J. F., Tsai, H., & Gómez-Ramos, M. J. (2015). Development of sample extraction and clean-up strategies for target and non-target analysis of environmental contaminants in biological matrices. *Journal of Chromatography A*, 1426, 33–47.
- Barbieri, M. V., Postigo, C., Guillem-Argiles, N., Monllor-Alcaraz, L. S., Simionato, J. I., Stella, E., ... López de Alda, M. (2019). Analysis of 52 pesticides in fresh fish muscle by QuEChERS extraction followed by LC-MS/MS determination. *Science of the Total Environment*, 653, 958–967.
- Benedetti, B., Majone, M., Cavaliere, C., Montone, C. M., Fatone, F., Frison, N., ... Capriotti, A. L. (2020). Determination of multi-class emerging contaminants in sludge and recovery materials from waste water treatment plants: Development of a modified QuEChERS method coupled to LC–MS/MS. *Microchemical Journal*, 155, 104732.
- Bergé, A., & Vulliet, E. (2015). Development of a method for the analysis of hormones and pharmaceuticals in earthworms by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 7995–8008.
- Berlitz-Barbier, A., Buleté, A., Faburé, J., Garric, J., Cren-Olivé, C., & Vulliet, E. (2014). Multi-residue analysis of emerging pollutants in benthic invertebrates by modified micro-quick-easy-cheap-efficient-rugged-safe extraction and nanoliquid chromatography-nanospray-tandem mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, 1367, 16–32.
- Beser, M. I., Pardo, O., Beltrán, J., & Yusà, V. (2019). Determination of 21 perfluoroalkyl substances and organophosphorus compounds in breast milk by liquid chromatography coupled to orbitrap high-resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1049, 123–132.
- Bessaire, T., Mujahid, C., Beck, A., Tarres, A., Savoy, M. C., Woo, P. M., ... Desmarchelier, A. (2018). Screening of 23 β lactams in foodstuffs by LC-MS/MS using an alkaline QuEChERS-like extraction. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 35, 661–673.
- Bruzzoniti, M. C., Checchini, L., De Carlo, R. M., Orlandini, S., Rivoira, L., & Del Bubba, M. (2014). QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: A critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 4089–4116.
- Castro, M., Fernandes, J. O., Pena, A., & Cunha, S. C. (2018). Occurrence, profile and spatial distribution of UV-filters and musk fragrances in mussels from Portuguese coastline. *Marine Environmental Research*, 138, 110–118.
- Čelić, M., Farré, M., Lopez de Alda, M., Pérez, S., Barceló, D., & Petrović, M. (2017). Environmental analysis: Emerging pollutants. In S. Fanali, P. R. Haddad, C. F. Poole, & M.-L. Riekkola (Eds.), *Liquid chromatography: Applications* (2nd Edition, pp. 451–477). Amsterdam: Elsevier.
- Celma, A., Sancho, J. V., Schymanski, E. L., Fabregat-Safont, D., Ibáñez, M., Goshawk, J., ... Bijlsma, L. (2020). Improving target and suspect screening high-resolution mass spectrometry workflows in environmental analysis by ion mobility separation. *Environmental Science & Technology*, 54(23), 15120–15131.
- Cerqueira, M. B. R., Caldas, S., & Primel, E. G. (2014b). New sorbent in the dispersive solid phase extraction step of quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe for the extraction of organic contaminants in drinking water treatment sludge. *Journal of Chromatography A*, 1336, 10–22.

- Cerqueira, M. B. R., Guilherme, J. R., Caldas, S. S., Martins, M. L., Zanella, R., & Primel, E. G. (2014a). Evaluation of the QuEChERS method for the extraction of pharmaceuticals and personal care products from drinking-water treatment sludge with determination by UPLC-ESI-MS/MS. *Chemosphere*, 107, 74–82.
- Chang, H., Wu, F., Jin, F., Feng, C., Zhao, X., & Liao, H. (2012). Picogram per liter level determination of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in water by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1223, 131–135.
- Chaves, M. J. S., Barbosa, S. C., Malinowski, M. M., Volpato, D., Castro, Í. B., Franco, T. C. R., ... Primel, E. G. (2020). Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 734, 139374.
- Chen, J., He, L. X., Cheng, Y. X., Ye, P., Wu, D. L., Fang, Z. Q., ... Ying, G. G. (2020). Trace analysis of 28 antibiotics in plant tissues (root, stem, leaf and seed) by optimized QuEChERS pretreatment with UHPLC-MS/MS detection. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1161, 21–23.
- Colazzo, M., Alonso, B., Ernst, F., Cesio, M. V., Pérez-Parada, A., Heinzen, H., & Pareja, L. (2019). Determination of multiclass, semi-polar pesticide residues in fatty fish muscle tissue by gas and liquid chromatography mass spectrometry. *Methods X*, 6, 929–937.
- Cristale, J., García Vázquez, A., Barata, C., & Lacorte, S. (2013). Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. *Environment International*, 59, 232–243.
- Cruz, R., Marques, A., Casal, S., & Cunha, S. C. (2019). Fast and environmentally friendly methods for the determination of polybrominated diphenyl ethers and their metabolites in fish tissues and feed. *Science of the Total Environment*, 646, 1503–1515.
- Cunha, S. C., Fernandes, J. O., Vallecillos, L., Cano-Sancho, G., Domingo, J. L., Pocurull, E., ... Kotterman, M. (2015). Co-occurrence of musk fragrances and UV-filters in seafood and macroalgae collected in European hotspots. *Environmental Research*, 143, 65–71.
- Cunha, S. C., Trabalón, L., Jacobs, S., Castro, M., Fernandez-Tejedor, M., Granby, K., ... Domingo, J. L. (2018). UV-filters and musk fragrances in seafood commercialized in Europe Union: Occurrence, risk and exposure assessment. *Environmental Research*, 161, 399–408.
- CVUA. 20 Acidic pesticides using QuEChERS method. Retrieved from <https://www.quechers.com/pdf/acidic-pesticides.pdf>, 2011 (accessed on 29 January 2021).
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107, 907–938.
- Desmarchelier, A., Fan, K., Minh Tien, M., Savoy, M.-C., Tarres, A., Fuger, D., ... Mottier, P. (2018). Determination of 105 antibiotic, anti-inflammatory, antiparasitic agents and tranquilizers by LC-MS/MS based on an acidic QuEChERS-like extraction. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 35, 647–661.
- dos Santos, D. M., Buruaem, L., Gonçalves, R. M., Williams, M., Abessa, D. M. S., Kookana, R., & de Marchi, M. R. R. (2018). Multiresidue determination and predicted risk assessment of contaminants of emerging concern in marine sediments from the vicinities of submarine sewage outfalls. *Marine Pollution Bulletin*, 129, 299–307.
- El Agrebi, N., Traynor, K., Wilmart, O., Tosi, S., Leinartz, L., Danneels, E., ... Saegerman, C. (2020). Pesticide and veterinary drug residues in Belgian beeswax: Occurrence, toxicity, and risk to honey bees. *Science of the Total Environment*, 745, 141036.
- Ernst, F., Alonso, B., Colazzo, M., Pareja, L., Cesio, V., Pereira, A., ... Pérez-Parada, A. (2018). Occurrence of pesticide residues in fish from South American rainfed agroecosystems. *Science of the Total Environment*, 631–632, 169–179.
- European Commission. (2013). *Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance*. Official Journal of the European Union, L 226, 24–28.

- European Commission. (2018), *Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 (notified under document C (2018) 3362) C/2018/3362*. Official Journal of the European Union L 141, 9–12.
- European Standard EN 15662. (2008), *Foods of plant origin—determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- Farré, M., Kantiani, L., Petrovic, M., Pérez, S., & Barceló, D. (2012). Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *Journal of Chromatography A*, 1259, 86–99.
- Fontanals, N., Pocurull, E., Borrull, F., & Marcé, R. M. (2021). Clean-up techniques in the pressurized liquid extraction of abiotic environmental solid samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 29, e00111.
- Gao, Y., Zhang, Q., Li, X., Li, X., & Li, H. (2018). Simultaneous determination of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in fish by QuEChERS coupled with ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical Methods*, 10, 5715–5722.
- García-Corcolés, M. T., Rodríguez-Gómez, R., de Alarcón-Gómez, B., Cipac, M., Martín-Pozo, L., Kauffmann, J.-M., & Zafra-Gómez, A. (2019). Chromatographic methods for the determination of emerging contaminants in natural water and wastewater samples: A review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(2), 160–186.
- Gawel, M., Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Semeniuk, S., Goliszek, M., Burek, O., & Posyniak, A. (2019). Determination of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 82, 36–47.
- Geis-Asteggianti, L., Lehotay, S. J., & Heinzen, H. (2012). Effects of temperature and purity of magnesium sulfate during extraction of pesticide residues using the QuEChERS method. *Journal of AOAC International*, 95(5), 1311–1318.
- Gil García, M. D., Martínez Galera, M. M., Uclés, S., Lozano, A., & Fernández-Alba, A. R. (2018). Ultrasound-assisted extraction based on QuEChERS of pesticide residues in honeybees and determination by LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 5195–5210.
- Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., & Molina-Díaz, A. (2009). Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review. *Talanta*, 79(2), 109–128.
- Gómez-Ramos, M. M., Ucles, S., Ferrer, C., Fernández-Alba, A. R., & Hernando, M. D. (2019). Exploration of environmental contaminants in honeybees using GC-TOF-MS and GC-Orbitrap-MS. *Science of the Total Environment*, 647, 232–244.
- González-Curbelo, M. A., Lehotay, S. J., Hernández-Borges, J., & Rodríguez-Delgado, M. A. (2014). Use of ammonium formate in QuEChERS for high-throughput analysis of pesticides in food by fast, low-pressure gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1358, 75–84.
- Gorga, M., Petrovic, M., & Barceló, D. (2013). Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1295, 57–66.
- Grabicova, K., Staňová, A. V., Olga Ucin, K., Borik, A., Randak, T., & Grabic, R. (2018). Development of a robust extraction procedure for the HPLC-ESI-HRPS determination of multi-residual pharmaceuticals in biota samples. *Analytica Chimica Acta*, 1022, 53–60.
- Griffero, L., Alcántara-Durán, J., Alonso, C., Rodríguez-Gallego, L., Moreno-González, D., García-Reyes, J. F., . . . Pérez-Parada, A. (2019). Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons. *Science of the Total Environment*, 697, 134058.

- Han, L., Matarrita, J., Sapozhnikova, Y., & Lehotay, S. J. (2016). Evaluation of a recent product to remove lipids and other matrix co-extractives in the analysis of pesticide residues and environmental contaminants in foods. *Journal of Chromatography A*, 1449, 17–29.
- Han, L., Sapozhnikova, Y., & Lehotay, S. J. (2014). Streamlined sample clean-up using combined dispersive solid-phase extraction and in-vial filtration for analysis of pesticides and environmental pollutants in shrimp. *Analytica Chimica Acta*, 827, 40–46.
- He, K., Timm, A., & Blaney, L. (2017). Simultaneous determination of UV-filters and estrogens in aquatic invertebrates by modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1509, 91–101.
- Hepperle, J., Dörk, D., Barth, A., Taşdelen, B., & Anastassiades, M. (2015). Studies to improve the extraction yields of incurred pesticide residues from crops using the QuEChERS method. *Journal of AOAC International*, 98, 450–463.
- Hollender, J., Schymanski, E. L., Singer, H. P., & Ferguson, P. L. (2017). Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: Ready to go? *Environmental Science & Technology*, 51(20), 11505–11512.
- Iqbal, S., Iqbal, M. M., Javed, M., Bahadur, A., Yasien, S., Najam-ud-din, ... Liu, G. (2020). Modified QuEChERS extraction method followed by simultaneous quantitation of nine multi-class pesticides in human blood and urine by using GC-MS. *Journal of Chromatography B*, 1152, 122227.
- Jesús, F., Hladki, R., Gérez, N., Besil, N., Niell, S., Fernández, G., ... Cesio, M. V. (2018). Miniaturized QuEChERS based methodology for multiresidue determination of pesticides in odonate nymphs as ecosystem biomonitors. *Talanta*, 178, 410–418.
- Kachhawaha, A. S., Nagarnaik, P. M., Jadhav, M., Pudale, A., Labhasetwar, P. K., & Banerjee, K. (2017). Optimization of a modified QuEChERS method for multiresidue analysis of pharmaceuticals and personal care products in sewage and surface water by LC-MS/MS. *Journal of AOAC International*, 100, 592–597.
- Kaczyński, P., Łozowicka, B., Perkowski, M., & Szabuńko, J. (2017). Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-clean-up strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 179–189.
- Kim, L., Lee, D., Cho, H.-K., & Choi, S.-D. (2019). Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 22, e00063.
- Kmellár, B., Fodor, P., Pareja, L., Ferrer, C., Martínez-Uroz, V., Valverde, V., & Fernández-Alba, A. R. (2011). Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1215, 37–50.
- Kumirska, J., Migowska, N., Caban, M., & Stepnowski, P. (2015). Simultaneous determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in environmental solid samples. *Science of the Total Environment*, 508, 498–505.
- Kümmerer, K. (2011). Emerging contaminants, aquatic chemistry and biology. In P. Wilderer (Ed.), *Treatise on water science* (1st. Edition, pp. 69–87). Amsterdam: Elsevier.
- Kung, T. A., Tsai, C. W., Ku, B. C., & Wang, W. H. (2015). A generic and rapid strategy for determining trace multiresidue of sulfonamides in aquatic products by using an improved QuEChERS method and liquid chromatography-electrospray quadrupole tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 175, 189–196.
- Kvičalová, M., Doubravová, P., Jobánek, R., Jokešová, M., Očenášková, V., Süssenbeková, H., & Svobodová, A. (2012). Application of different extraction methods for the determination of selected pesticide residues in sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89, 21–26.
- Labad, F., Montemurro, N., Sibora, B., Thomaidis, N. S., & Pérez, S. (2021). One-step extraction and analysis of 45 contaminants of emerging concern using QuEChERS methodology and HR-MS in radish leaves and roots. *MethodsX*, 8, 101308.

- Lankova, D., Lacina, O., Pulkrabova, J., & Hajslova, J. (2013). The determination of perfluoroalkyl substances, brominated flame retardants and their metabolites in human breast milk and infant formula. *Talanta*, 117, 318–325.
- Lazartigues, A., Wiest, L., Baudot, R., Thomas, M., Feidt, C., & Cren-Olivé, C. (2011). Multiresidue method to quantify pesticides in fish muscle by QuEChERS-based extraction and LC-MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, 2185–2193.
- Lee, Y.-J., Choi, J.-H., El-Aty, A. M. A., Chung, H. S., Lee, H. S., Kim, S.-W., Rahman, M. M., Park, B.-J., Kim, J.-E., Shin, H.-C., & Shim, J.-H. (2017). Development of a single-run analytical method for the detection of ten multi-class emerging contaminants in agricultural soil using an acetate-buffered QuEChERS method coupled with LC–MS/MS. *Journal of Separation Science*, 40(2), 415–423.
- Lehotay, S. J. (2006). Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach for determining pesticide residues. In J. L. Vidal Martínez, & A. Garrido Frenich (Eds.), *Pesticide analysis in methods in biotechnology* (vol 19, pp. 239–261). New Jersey: Humana Press Inc.
- Lehotay, S. J., Mastovská, K., & Lightfield, A. R. (2005). Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *Journal of AOAC International*, 88, 615–629.
- Lehotay, S. J., Son, K. A., Kwon, H., Koesukwiwat, U., Fu, W., Mastovska, K., Hoh, E., & Leepipatpiboon, N. (2010). Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2548–2560.
- Lesueur, C., Gartner, M., Mentler, A., & Fuerhacker, M. (2008). Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–ion trap–mass spectrometry. *Talanta*, 75, 284–293.
- Li, J., Cui, Y., Xie, S., Wang, H., Peng, D., Huang, L., . . . Yuan, Z. (2018). Determination of perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonic acids in aquatic products by quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe sample preparation with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods*, 11(6), 1627–1635.
- Li, J., Zhao, L., Letcher, R. J., Zhang, Y., Jian, K., Zhang, J., & Su, G. (2019). A review on organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions. *Environment International*, 127, 35–51.
- Li, Y., Dong, F., Liu, X., Xu, J., Chen, X., Han, Y., . . . Zheng, Y. (2013). Development of a multi-residue enantiomeric analysis method for 9 pesticides in soil and water by chiral liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 9–18.
- Lindstrom, A. B., Strynar, M. J., & Libelo, E. L. (2011). Polyfluorinated compounds: Past, present, and future. *Environmental Science & Technology*, 45, 7954–7961.
- Liu, J., Tong, L., Li, D., Meng, W., Sun, W., Zhao, Y., & Yu, Z. (2016). Comparison of two extraction methods for the determination of 135 pesticides in *Corydalis Rhizoma*, *Chuanxiong Rhizoma* and *Angelicae Sinensis Radix* by liquid chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry. Application to the roots and rhizomes of Chinese herbal medicines. *Journal of Chromatography B*, 1017-1018, 233–240.
- Lopes, R. P., Reyes, R. C., Romero-González, R., Vidal, J. L. M., & Frenich, A. G. (2012). Multiresidue determination of veterinary drugs in aquaculture fish samples by ultra-high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 895–896, 39–47.
- López-García, E., Postigo, C., & López de Alda, M. (2019). Psychoactive substances in mussels: Analysis and occurrence assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 985–992.
- Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *Trends in Analytical Chemistry*, 103, 137–155.

- Marta-Sánchez, A. V., Caldas, S. S., Schneider, A., Cardoso, S. M. V. S., & Primel, E. G. (2018). Trace analysis of parabens preservatives in drinking water treatment sludge, treated, and mineral water samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 14460–14470.
- Martínez Bueno, M. J., Boillot, C., Fenet, H., Chiron, S., Casellas, C., & Gómez, E. (2013). Fast and easy extraction combined with high resolution-mass spectrometry for residue analysis of two anticonvulsants and their transformation products in marine mussels. *Journal of Chromatography A*, 1305, 27–34.
- Martínez-Piñas, A. B., Plaza-Bolaños, P., García-Gómez, E., Fernández-Ibáñez, P., & Agüera, A. (2018). Determination of organic microcontaminants in agricultural soils irrigated with reclaimed wastewater: Target and suspect approaches. *Analytica Chimica Acta*, 1030, 115–124.
- Martín-Pozo, L., de Alarcón-Gómez, B., Rodríguez-Gómez, R., García-Córcoles, M. T., Çipa, M., & Zafra-Gómez, A. (2019). Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*, 192, 508–533.
- Meng, D., Guo, M., Qian, Y., & Han, G. (2017). Occurrence and dietary exposure assessment of PFOs and PFOA in cultured *Trachinotus ovatus* in China. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52, 690–698.
- Meng, Y., Liu, W., Liu, X., Zhang, J., Peng, M., & Zhang, T. (2021). A review on analytical methods for pharmaceutical and personal care products and their transformation products. *Journal of Environmental Sciences*, 101, 260–281.
- Miossec, C., Lancelleur, L., & Monperrus, M. (2018). Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography—mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98, 695–708.
- Molina-Ruiz, J. M., Cieslik, E., Cieslik, I., & Walkowska, I. (2015). Determination of pesticide residues in fish tissues by modified QuEChERS method and dual-d-SPE clean-up coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22, 369–378.
- Montemurro, N., Joedicke, J., & Pérez, S. (2021). Development and application of a QuEChERS method with liquid chromatography-quadrupole time of flight-mass spectrometry for the determination of 50 wastewater-borne pollutants in earthworms exposed through treated wastewater. *Chemosphere*, 263, 128222.
- Montemurro, N., Orfanioti, A., Manasfi, R., Thomaidis, N. S., & Pérez, S. (2020). Comparison of high-resolution MRM and sequential window acquisition of all theoretical fragment-ion acquisition modes for the quantitation of 48 wastewater-borne pollutants in lettuce. *Journal of Chromatography A*, 1631, 461566.
- Morrison, S. A., Sieve, K. K., Ratajczak, R. E., Bringolf, R. B., & Belden, J. B. (2016). Simultaneous extraction and clean-up of high-lipid organs from white sturgeon (*Acipenser transmontanus*) for multiple legacy and emerging organic contaminants using QuEChERS sample preparation. *Talanta*, 146, 16–22.
- Munaretto, J. S., Ferronato, G., Ribeiro, L. C., Martins, M. L., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2013). Development of a multi-residue method for the determination of endocrine disrupters in fish fillet using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Talanta*, 116, 827–834.
- Nanita, S. C., & Padivitage, N. L. T. (2013). Ammonium chloride salting out extraction/clean-up for trace-level quantitative analysis in food and biological matrices by flow injection tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 768, 1–11.
- Nannou, C. I., Boti, V. I., & Albanis, T. A. (2019). A modified QuEChERS approach for the analysis of pharmaceuticals in sediments by LC-Orbitrap HRMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, 1383–1396.
- Niell, S., Besil, N., Colazzo, M., Cesio, M. V., & Heinzen, H. (2017). QuEChERS and their MRM sample preparation methods SPE, SPME, DLLME, SBSE, ASE, MAE, SFE. In H. Heinzen, L. M. L. Nollet, & A. R. Fernández-Alba (Eds.), *Multiresidue methods for the analysis of pesticide residue transformation products of pesticide residues in food* (p. 155). Boca Ratón: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Niell, S., Cesio, V., Hepperle, J., Doerk, D., Kirsch, L., Kolberg, D., ... Heinzen, H. (2014). QuEChERS-based method for the multiresidue analysis of pesticides in beeswax by LC-MS/MS and GC × GC-TOF. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(17), 3675–3683.

- Niell, S., Pareja, L., Rohers, R., Geis-Asteggianti, L., Pizzutti, I., García, C., ... Cesio, M. V. (2010). Development of methods for multiresidue analysis of rice post-emergence herbicides in loam soil and their possible applications to soils of different composition. *Journal of AOAC International*, 93(2), 425–431.
- Nilsen, E., Smalling, K. L., Ahrens, L., Gros, M., Miglioranza, K. S. B., Picó, Y., & Schoenfuss, H. L. (2019). Critical review: Grand challenges in assessing the adverse effects of contaminants of emerging concern on aquatic food webs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38, 46–60.
- Núñez, M., Borrull, F., Fontanals, N., & Pocurull, E. (2015). Determination of pharmaceuticals in bivalves using QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 3841–3849.
- Omar, T. F. T., Aris, A. Z., Yusoff, F. M., & Mustafa, S. (2019). Occurrence and level of emerging organic contaminant in fish and mollusk from Klang River estuary, Malaysia and assessment on human health risk. *Environmental Pollution*, 248, 763–773.
- Pailler, J. Y., Krein, A., Pfister, L., Hoffmann, L., & Guignard, C. (2009). Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Science of the Total Environment*, 407, 4736–4743.
- Pal, A., Gin, K. Y., Lin, A. Y., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408, 6062–6069.
- Pantelaki, I., & Vousta, D. (2019). Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 649, 247–263.
- Pareja, L., Cesio, V., Heinzen, H., & Fernández-Alba, A. R. (2011). Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC–MS/MS. *Talanta*, 83, 1613–1622.
- Payá, P., Anastassiades, M., Mack, D., Sigalova, I., Tasdelen, B., Oliva, J., & Barba, A. (2007). Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 1697–1714.
- Pedrouzo, M., Borrull, F., Marce, R. M., & Pocurull, E. (2009). Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1216, 6994–7000.
- Pedrouzo, M., Borrull, F., Marce, R. M., & Pocurull, E. (2010). Stir-bar sorptive extraction and ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for simultaneous analysis of UV filters and antimicrobial agents in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 2833–2839.
- Peña-Herrera, J. M., Montemurro, N., Barceló, D., & Pérez, S. (2019). Development and validation of an analytical method for determination of pharmaceuticals in fish muscle based on QuEChERS extraction and SWATH acquisition using LC-QTOF-MS/MS system. *Talanta*, 199, 370–379.
- Perestrelo, R., Silva, P., Porto-Figueira, P., Pereira, J. A. M., Silva, C., Medina, S., & Cámara, J. S. (2019). QuEChERS – Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends. *Analytica Chimica Acta*, 1070, 1–28.
- Pérez-Lemus, N., López-Serna, R., Pérez-Elvira, S. I., & Barrado, E. (2019). Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 1083, 19–40.
- Pérez-Parada, A., Gómez-Ramos, M., Martínez Bueno, M. J., Uclés, S., Uclés, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Analytical improvements of hybrid LC-MS/MS techniques for the efficient evaluation of emerging contaminants in river waters: A case study of the Henares River (Madrid, Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 467–481.

- Pérez-Parada, A., Goyenola, G., Teixeira De Mello, F., & Heinzen, H. (2018). Recent advances and open questions around pesticide dynamics and effects on freshwater fishes. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 4, 38–44.
- Petrovic, M. (2014). Methodological challenges of multi-residue analysis of pharmaceuticals in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 1, e25–e33.
- Peysson, W., & Vulliet, E. (2013). Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1290, 46–61.
- Picó, Y., Belenguer, V., Corcellas, C., Diaz-Cruz, M. S., Eljarrat, E., Farre, M., ... Barceló, D. (2019). Contaminants of emerging concern in freshwater fish from four Spanish Rivers. *Science of the Total Environment*, 659, 1186–1198.
- Picot Groz, M., Martínez Bueno, M. J., Rosain, D., Fenet, H., Casellas, C., Pereira, C., Maria, V., Bebianno, M. J., & Gómez, E. (2014). Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC-MS/MS. *Science of the Total Environment*, 493, 162–169.
- Pinto, C. G., Laespada, M. E. F., Martin, S. H., Ferreira, A. M. C., Pavón, J. L. P., & Cordero, B. M. (2010). Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds from soil samples. *Talanta*, 81, 385–391.
- Pszczolińska, K., & Michel, M. (2016). The QuEChERS approach for the determination of pesticide residues in soil samples: An overview. *Journal of AOAC International*, 99(6), 1403–1413.
- Qin, Y., Jatamunua, F., Zhang, J., Li, Y., Han, Y., Zou, N., Shan, J., Jiang, Y., & Pan, C. (2017). Analysis of sulfonamides, tilmicosin and avermectins residues in typical animal matrices with multi-plug filtration clean-up by liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography B*, 1053, 27–33.
- Reemtsma, T., Quintana, J. B., Rodil, R., García-López, M., & Rodríguez, I. (2008). Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 727–737.
- Ribeiro, H., Ramos, S., Homem, V., & Santos, L. (2017). Can coastline plant species be used as biosamplers of emerging contaminants? - UV-filters and synthetic musks as case studies. *Chemosphere*, 184, 1134–1140.
- Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2020). Water Analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 92, 473–505.
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2018). Water Analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 90, 398–428.
- Salvia, M. V., Cren-Olivé, C., & Vulliet, E. (2013). Statistical evaluation of the influence of soil properties on recoveries and matrix effects during the analysis of pharmaceutical compounds and steroids by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1315, 53–60.
- Samsidar, A., Siddiquee, S., & Shaarani, S. Md (2018). A review of extraction, analytical and advanced methods for the determination of pesticides in environment and foodstuff. *Trends in Food Science & Technology*, 71, 188–201.
- Sapozhnikova, Y., & Lehotay, J. S. (2015). Evaluation of different parameters in the extraction of incurred pesticides and environmental contaminants in fish. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(21), 5163–5168.
- Saraiva, M., Cavalheiro, J., Lancelour, L., & Monperrus, M. (2016). Synthetic musk in seafood products from south Europe using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. *Food Chemistry*, 200, 330–335.
- Schenck, F. J., Callery, P., Gannet, P. M., Daft, J. R., & Lehotay, S. J. (2002). Comparison of magnesium sulphate and sodium sulphate for removal of water from pesticide extracts of food. *Journal of AOAC International*, 85, 1177–1180.

- Sell, B., Sniegocki, T., Zmudzki, J., & Posyniak, A. (2018). Development of an analytical procedure for the determination of multi-class compounds for forensic veterinary toxicology. *Journal of Analytical Toxicology*, 42, 183–191.
- Serra-Compte, A., Álvarez-Muñoz, D., Rodríguez-Mozaz, S., & Barceló, D. (2017). Multi-residue method for the determination of antibiotics and some of their metabolites in seafood. *Food and Chemical Toxicology*, 104, 3–13.
- Song, N.-E., Jung, Y. S., Choi, Y. J., Koo, M., Choi, H.-K., Seo, D.-H., Lim, T.-G., & Nam, T.-G. (2020). Development and application of a multi-residue method to determine pesticides in agricultural water using QuEChERS extraction and LC-MS/MS analysis. *Separations*, 7, 52–64.
- Souza, R., Fernández, P., Muela, A., Cesio, M. V., Heinzen, H., & Pareja, L. (2021). Development of a methodology for the simultaneous analysis of multiclass contaminants in milk. *Food Analytical Methods*, 14 (18), 1–12.
- Souza, R., Pareja, L., Cesio, M. V., & Heinzen, H. (2016). Development of a straightforward and cheap ethyl acetate based method for the simultaneous determination of pesticides and veterinary drugs residues in bovine liver and muscle. *Chromatographia*, 79, 1101–1112.
- Stubbings, G., & Bigwood, T. (2009). The development and validation of a multiclass liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) approach. *Analytica Chimica Acta*, 637, 68–78.
- Surma, M., Wiczowski, W., Cieřlik, E., & Zieliński, H. (2015). Method development for the determination of PFOA and PFOS in honey based on the dispersive Solid Phase Extraction (d-SPE) with micro-UHPLC-MS/MS system. *Microchemical Journal*, 121, 150–156.
- Sweeney, C. L., Bennett, J. L., Brown, C. A. M., Ross, N. W., & Gagnon, G. A. (2021). Validation of a QuEChERS method for extraction of estrogens from a complex water matrix and quantitation via high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, 263, 128315.
- Trabalón, L., Cano-Sancho, G., Pocurull, E., Nadal, M., Domingo, J. L., & Borrull, F. (2015). Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption: Risk assessment. *Environmental Research*, 143, 116–122.
- USEPA. US Environmental Protection Agency. *Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products*. Retrieved from <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>, 2021a (accessed on 13 January 2021).
- USEPA. US Environmental Protection Agency. *Contaminant Candidate List (CCL) and regulatory determination. Contaminant Candidate List 4-CCL 4*. Retrieved from <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-4-ccl-4-0>, 2021b (accessed on 20 January 2021).
- USGS. US Geological Survey. *Emerging Contaminants*. Retrieved from https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/emerging-contaminants?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects, 2021, (accessed on 20 January 2021).
- Wang, J., Duan, H., Fan, L., Zhang, J., & Zhang, Z. (2021). A magnetic fluorinated multi-walled carbon nanotubes-based QuEChERS method for organophosphorus pesticide residues analysis in *Lycium ruthenicum* Murr. *Food Chemistry*, 338, 127805.
- Wang, P.-C., Lee, R.-J., Chen, C.-Y., Chou, C.-C., & Lee, M.-R. (2012). Determination of cyromazine and melamine in chicken eggs using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 752, 78–86.
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954–970.

- Wu, X., Xu, J., Liu, X., Dong, F., Wu, Y., Zhang, Y., & Zheng, Y. (2013). Determination of herbicide propisochlor in soil, water and rice by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) method using by UPLC-ESI-MS/MS. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34, 917–921.
- Yang, X.-B., Ying, G.-G., & Kookana, R. S. (2010). Rapid multiresidue determination for currently used pesticides in agricultural drainage waters and soils using gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 45, 152–161.
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596-597, 303–320.
- Yao, L., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Yang, Y.-Y., Liu, W.-R., & Ying, G.-G. (2016). Simultaneous determination of 24 personal care products in fish muscle and liver tissues using QuEChERS extraction coupled with ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometer analyses. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408, 8177–8193.
- Yu, Q., Zhang, P., He, Y., Xu, Z., He, X., Hu, Y., Zhang, H., & He, L. (2019). Dissipation dynamics and residue of four herbicides in paddy fields using HPLC-MS/MS and GC-MS. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(2), 236–251.
- Zaidon, S. Z., Ho, Y. B., Hamsan, H., Hashim, Z., Saari, N., & Praveena, S. M. (2019). Improved QuEChERS and solid phase extraction for multiresidue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 145, 614–621.
- Zhang, Y., Liu, X., Li, X., Zhang, J., Cao, Y., Su, M., Shi, Z., & Sun, H. (2016). Rapid screening and quantification of multi-class multi-residue veterinary drugs in royal jelly by ultra-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Control*, 60, 667–676.
- Zhao, X., Cui, T., Guo, R., Liu, Y., Wang, X., An, Y.-X., Qiao, X., & Zheng, B. A. (2019). Clean method for determination of multi-class of persistent organic pollutants in sediment and biota samples with an aliquot sample. *Analytica Chimica Acta*, 1047, 71–80.
- Zhou, J., Xu, J. J., Cong, J. M., Cai, Z. X., Zhang, J. S., Wang, J. L., & Ren, Y. P. (2018). Optimization for quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction of mycotoxins and veterinary drugs by response surface methodology for application to egg and milk. *Journal of Chromatography A*, 1532, 20–29.
- Zonja, B., Aceña, J., Jelic, A., Petrovic, M., Pérez Solsona, S., & Barceló, D. (2014). Transformation products of emerging contaminants: Analytical challenges and future needs. In D. A. Lambropoulou, & L. M. L. Nollet (Eds.), *Transformation products of emerging contaminants in the environment* (pp. 303–324). New Jersey: John Wiley and Sons Ltd.

Implementación de la datación mediante ^{210}Pb - ^{137}Cs en Uruguay para el reconocimiento de la variabilidad climático-ambiental del Holoceno superior. Caso de estudio: Laguna de las Nutrias, Rocha, Uruguay

Dating through ^{210}Pb - ^{137}Cs implementation in Uruguay in the recognition of climatic-environmental variability of the upper Holocene. Case study: Laguna de las Nutrias, Rocha, Uruguay

Implementação da datação através de ^{210}Pb - ^{137}Cs no Uruguai para o reconhecimento da variabilidade climático-ambiental do alto Holoceno. Estudo de caso: Laguna de las Nutrias, Rocha, Uruguay

RECIBIDO: 30/3/2020 → APROBADO: 28/5/2020 ✉ german.azcune@gmail.com

✉ AZCUNE, GERMÁN (1); PÉREZ PARADA, ANDRÉS (1); FORNARO, LAURA (1)

(1) GRUPO DE DESARROLLO DE MATERIALES Y ESTUDIOS AMBIENTALES, DEPARTAMENTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO, CENTRO UNIVERSITARIO REGIONAL DEL ESTE, UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA, URUGUAY

RESUMEN

La geocronología constituye una herramienta fundamental para el estudio de eventos históricos. Su desarrollo en Uruguay se ha vinculado estrechamente con estudios arqueológicos. En los últimos 20 años, las técnicas de datación se han expandido hacia otras disciplinas, propiciando cambios y mejoras metodológicas. El método mayormente utilizado para estudiar la cronología de eventos climáticos y ambientales más recientes del Holoceno es el de ^{210}Pb - ^{137}Cs . El objetivo del presente trabajo es el desarrollo en Uruguay del método geocronológico de ^{210}Pb - ^{137}Cs y su aplicación a un caso de estudio. Para ello, se tomó un testigo vertical de sedimento en la Laguna de las Nutrias (Rocha), que fue submuestreado, y las secciones fueron medidas por espectrometría gamma, determinando los radionucleidos ^{210}Pb , ^{226}Ra y ^{137}Cs .

La concentración de ^{210}Pb fue modelada matemáticamente, encontrándose que el modelo de mejor ajuste es el de flujo constante. Este modelo fue corroborado positivamente contra el perfil histórico de actividad de ^{137}Cs procedente de eventos nucleares. Se determinó la tasa de sedimentación anual, siendo de 3.1 ± 1.5 mm/año⁻¹, desde 1870 a 1986 AD; y de 4.7 ± 0.8 mm/año⁻¹, de 1986 AD hasta el presente. Asimismo, se infirió un evento extremo posiblemente asociado a la variabilidad climática inherente a la pequeña edad del hielo.

PALABRAS CLAVE: geocronología, sedimentación, paleolimnología.

ABSTRACT

Geochronology constitutes a fundamental tool for the study of historical events. Its development in Uruguay has been closely linked with archaeological studies. In the last 20 years, dating techniques have expanded into other disciplines, leading to methodological changes and improvements. The most widely used method to study the chronology of most recent Holocene climatic and environmental events is ^{210}Pb - ^{137}Cs . The objective of this manuscript is the development in Uruguay of the ^{210}Pb - ^{137}Cs geochronological method and its application to a study case. For this, a vertical sediment core was taken from Laguna de las Nutrias (Rocha), which was sub-sampled, and the sections were measured by gamma spectrometry, determining the ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{137}Cs radionuclides. The ^{210}Pb concentration was mathematically modeled, finding that the best fit model is the constant rate of supply model. This model was positively corroborated against the historical profile of ^{137}Cs activity from nuclear events. The annual sedimentation rate was calculated to be 3.1 ± 1.5 mm/year⁻¹ from 1870 to 1986 AD and 4.7 ± 0.8 mm.year⁻¹ after 1986 AD. Likewise, an extreme event possibly associated to the inherent climatic variability of Little Ice Age was inferred.

KEY WORDS: geochronology, sedimentation, paleolimnology.

RESUMO

A geocronologia constitui uma ferramenta fundamental para o estudo de eventos históricos. Seu desenvolvimento no Uruguai está intimamente ligado a estudos arqueológicos. Nos últimos 20 anos as técnicas de datação expandiram-se para outras disciplinas, promovendo mudanças e melhorias metodológicas. O método mais utilizado para estudar a cronologia de eventos climáticos e ambientais mais recentes do Holoceno é o ^{210}Pb - ^{137}Cs . O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento no Uruguai do método geocronológico ^{210}Pb - ^{137}Cs e sua aplicação em um estudo de caso. Para isso, foi coletado um testemunho vertical de sedimentos na Laguna de las Nutrias (Rocha), o qual foi subamostrado, e as seções foram medidas por espectrometria gama, determinando os radionuclídeos ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs . A concentração de ^{210}Pb foi modelada matematicamente, constatando que o melhor modelo de ajuste é o modelo de fluxo constante. Este modelo foi corroborado positivamente contra o perfil histórico da atividade de ^{137}Cs de eventos nucleares. A taxa anual de sedimentação foi determinada, sendo de $3,1 \pm 1,5$ mm/ano⁻¹, de 1870 a 1986 dC,

e $4,7 \pm 0,8 \text{ mm/año}^{-1}$, de 1986 dC até o presente. Da mesma forma, um evento extremo foi inferido possivelmente associado à variabilidade climática inerente à pequena edad de hielo.

PALAVRAS CHAVE: geocronología, sedimentação, paleolimnología.

INTRODUCCIÓN

Dos son los conceptos fundamentales sobre los que se apoya la percepción del tiempo: la duración y la sucesión. La duración es el intervalo entre un acontecimiento y otro, mientras que la sucesión distingue entre diferentes acontecimientos, dándoles un orden. En la cultura occidental el tiempo es percibido como algo lineal e irreversible. Mediante la mecanización del tiempo se establece la medida del mismo, dando la noción de que está dividido en fracciones de igual duración (Puente, 2005). En este marco, la geocronología es una herramienta fundamental para el estudio de eventos históricos o sucesiones de eventos. Si bien en Uruguay el desarrollo de la geocronología se vincula estrechamente con los estudios arqueológicos, en los últimos 20 años, las técnicas de datación se han expandido a otras disciplinas científicas como las ciencias ambientales o el estudio del cambio climático. La interdisciplina ha hecho propicia la mejora metodológica de las técnicas de datación, así como la aplicación de nuevas técnicas, adecuadas para otras matrices y otros rangos temporales.

Los primeros fechados realizados sobre muestras del Uruguay fueron mediante ^{14}C , alrededor de 1980 (Baeza, et al., 1977; Baeza, 1985). Más del 80% de los trabajos de Uruguay en los que se emplea geocronología utiliza esta metodología (Azcune, et al., 2019), siendo asociados en su mayoría a datos arqueológicos de registros prehispánicos.

Para la cronología de eventos recientes, donde se pretende estudiar, por ejemplo, la influencia antropogénica en un cuerpo de agua, el método más utilizado es el de ^{210}Pb - ^{137}Cs (Madella, et al., 1998). Debido a su rango dinámico, que abarca únicamente los últimos 150 años (Ivanovich y Harmon, 1992), el método comenzó a utilizarse en Uruguay en 2002 (García-Rodríguez, et al., 2002) en el estudio de eventos recientes, tanto climáticos como ambientales.

El ^{210}Pb es un isótopo inestable del Pb y pertenece a la serie de decaimiento natural del ^{238}U . El mismo presenta un período de semidesintegración ($t_{1/2}$) de 22.20 años, decayendo por β^- a ^{210}Bi , y presentando una emisión γ asociada de 46.539 keV con 4.25% de probabilidad de ocurrencia (Shamsuzzoha Basunia, 2014). Si bien en sistemas cerrados la serie de decaimiento del ^{238}U debería estar en equilibrio, en sistemas abiertos este equilibrio se rompe por el escape a la atmósfera del ^{222}Rn , gaseoso. El ^{222}Rn , radionucleido de $t_{1/2}=3.8$ días, ya en la atmósfera, decae de manera sucesiva a través de varios radionucleidos a ^{210}Pb , el cual se asocia con aerosoles, precipitándose con la lluvia en zonas continentales y alojándose por escorrentía en el sistema sedimentario reciente de sistemas continentales léticos u oceánicos.

El ^{210}Pb alojado en el sedimento proviene de dos fuentes: 1) del equilibrio del ^{238}U en el sedimento, y más precisamente del equilibrio del ^{226}Ra , con el que alcanza un

equilibrio secular. A este ^{210}Pb se le asigna la nomenclatura ^{210}Pb base ($^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$). 2) El ^{210}Pb depositado por precipitación pluvial es adsorbido en partículas suspendidas en la columna de agua y posteriormente sepultado en el fondo lagunar. A este ^{210}Pb se lo denomina ^{210}Pb en exceso ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) (Crusius y Anderson, 1995). El ^{210}Pb base, al encontrarse en equilibrio secular con el ^{226}Ra , radionucleido de $t_{1/2}=1600$ años, puede ser considerado constante a escala anual o decadal (Rink y Thompson, 2015). En cambio, la actividad del ^{210}Pb en exceso se encuentra sujeta a su decaimiento radioactivo, permitiendo calcular la fecha de sedimentación al evaluar la desintegración radioactiva en función de la profundidad.

Los principios del método de ^{210}Pb han sido propuestos en 1963 y 1964 (Goldberg, 1963; Crozaz, et al., 1964) para muestras de nieve en la Antártida, adaptándose la técnica para sedimentos lacustres en 1971 (Krishnaswamy, et al., 1971) y marinos en 1972-1973 (Koide, et al., 1972; Koide, et al., 1973).

Pese a que se trata de una técnica ampliamente utilizada, la misma asume que el proceso de sedimentación sigue un modelo conocido y que no ocurren procesos de transformación post-depositacional del ^{210}Pb en exceso. Dichas suposiciones, en caso de ser cumplidas en mayor o menor medida, pueden derivar en edades certeras (Hu, et al., 2018), o totalmente erróneas (Tylmann, et al., 2016). Esto deriva en la necesidad de validar el modelo de datación obtenido por ^{210}Pb con un método de datación diferente u otras fuentes de información complementarias (Chang, et al., 2017). Por este motivo, se utiliza el método ^{210}Pb - ^{137}Cs en lugar de emplear únicamente el método de ^{210}Pb , ya que el ^{137}Cs , de origen antrópico, podrá confirmar o contradecir el modelo de edad obtenido mediante el modelo de ^{210}Pb . Por su parte, el ^{137}Cs es producido por fisión nuclear, presenta un decaimiento β^- a ^{137}Ba , con un $t_{1/2}=30.08$ años, y su aparición en sedimentos se debe al *fall out* en el planeta. Dicho *fall out* se ha originado por el vertido a la atmósfera de eventos nucleares armamentistas (bombas o ensayos) o pacíficos (accidentes de reactor u otros), cuyos acontecimientos principales son de fecha conocida.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo en Uruguay de la metodología para realizar geocronología mediante ^{210}Pb - ^{137}Cs , y su aplicación a un caso de estudio nacional. Estas capacidades metodológicas son de gran importancia para las ciencias ambientales, ya que permiten evaluar la evolución histórica de distintos sistemas ambientales en el pasado reciente. Hasta el presente trabajo, en Uruguay, todas las cronologías que utilizaron esta metodología en sistemas sedimentarios fueron realizadas en laboratorios extranjeros, tales como: Laboratorio de Química Inorgánica Marina, Instituto Oceanográfico, Universidad de San Pablo, Brasil (Bueno, et al., 2018), Bremen State Radioactivity Measurements Laboratory, Alemania (Marrero, et al., 2014), UFZ Centre for Environmental Research, Alemania (García-Rodríguez, et al., 2002).

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

El muestreo fue realizado en febrero de 2018 en la Laguna de las Nutrias, Rocha, Uruguay (Figura 1), laguna natural de 33.8 ha de área, con una cuenca de 44.7 ha y una profundidad máxima de 1.5 m. Se trata de una laguna somera, de agua dulce y turbia, desarrollada sobre depósitos de la Formación Laguna Merín, con

un alto nivel de eutrofización según sus niveles de nitrógeno y fósforo (Kruk, et al., 2006, 2009). La elección de este sistema léntico se basa en sus características sedimentológicas e hidrodinámicas, la cuales aseguran la decantación y ausencia de mezcla de sedimentos (al no contar con afluentes, solamente incorpora agua mediante precipitación pluvial y escorrentía). Asimismo, la laguna está alejada de actividades antrópicas de gran porte que generen perturbaciones de importancia (Sánchez-Cabeza, et al., 2012). Se tomó un testigo vertical de sedimento de 65 cm de longitud en la zona de mayor profundidad y libre de colonización masiva de macrófitas de la laguna, de forma manual, empleando para ello un tubo de cloruro de polivinilo (PVC) de 150 mm de diámetro interno (coordenadas de muestreo 34°40'50.8" S, 54°17'42.0" O). Se inmovilizó la interfase agua-sedimento mediante el empleo de espuma fenólica saturada en agua (espuma floral) previo al sellado, y se dispuso la columna de sedimento de forma horizontal, de manera de evitar la compactación y movimiento de agua intersticial (García-Rodríguez, 2002). El testigo de sedimento fue almacenado a 4°C hasta el momento de su apertura.



Figura 1. Localización de la Laguna de las Nutrias en la costa uruguaya
(cotas imagen: 34°34'22" S 54°31'30" O – 34°47'00" S 54°07'07" O)

Preparación de muestra

El testigo fue abierto de manera longitudinal, y luego fraccionado de forma transversal cada 1 cm, desde la superficie hasta los 30 cm de profundidad, y cada 2 cm, desde los 30 cm hasta el final (Figura 2).



Figura 2. Apertura de testigo de sedimento y submuestreo

Cada sección de sedimento fue secada a 60°C hasta masa constante (aproximadamente 48 h), molida en molino Micro-Mill de Bel-ArtTM SP SciencewareTM hasta un tamaño menor a $125\mu\text{m}$, y sellada en placas Petri de $35\text{mm} \times 10\text{mm}$ por al menos 4 semanas, para así alcanzar el equilibrio secular de las series naturales del ^{238}U y ^{232}Th .

Determinación de radionucleidos

Para la determinación de los radionucleidos ^{210}Pb , ^{226}Ra y ^{137}Cs , las muestras fueron medidas por 150.000 segundos cada una, con un tiempo muerto que varió desde 0.1 a 0.4%. Para ello se utilizó un sistema de espectrometría gamma con detector de germanio de alta pureza (HPGe) ORTEC GMX35P4-76-RB acoplado al sistema de espectrometría Gamma DSPEC jr. ORTEC-AMETEK. Para la calibración en eficiencia fue utilizado el patrón IAEA 385 – Irish Sea Sediment, preparado y medido en las mismas condiciones que la muestra. El ^{210}Pb fue estudiado mediante su fotopico de 46.54 keV, el ^{226}Ra mediante el fotopico del ^{214}Pb de 351.93 keV, y el ^{137}Cs mediante el fotopico del ^{137}Ba de 661.66 keV.

Análisis de datos

La concentración de ^{210}Pb fue modelada matemáticamente mediante el modelo de actividad constante o concentración inicial constante (CIC – Constant Initial Concentration) (Robbins y Edgington, 1975) y el modelo de flujo constante (CRS – Constant Rate of Supply) (Appleby y Oldfield, 1978). Para la realización de dichos modelos matemáticos se utilizó el software Microsoft® Excel® para Office 365 MSO (16.0.12527.20260) 32 bits.

Modelo de concentración inicial constante – CIC

Este modelo supone como hipótesis una concentración inicial (C_0) de depósito del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ constante, con lo cual la concentración de actividad de cualquier sección i (C_i) se calculará mediante la ley de desintegración radiactiva como:

$$C_i = C_0 \times e^{-\lambda t} \quad \text{con} \quad \lambda = \ln(2)/t_{1/2} \quad \text{siendo} \quad t_{1/2} = 22.2 \text{ años para el } ^{210}\text{Pb}$$

Por lo tanto, la edad de cada sección puede calcularse como:

$$t_i=(1/\lambda)\times\ln\left(C_0/C_i\right)$$

Modelo de flujo constante - CRS

Este modelo tiene como hipótesis un flujo constante, es decir que la cantidad de ²¹⁰Pb_{ex} anual por área es la misma. Se define la actividad acumulada específica por unidad de área A_i como:

$$A_i=\int_i^{\infty}\left(C_i/S\right)di\text{ con S como la sección del testigo}$$

De forma análoga a CIC, la edad de cada sección se puede calcular como:

$$t_i=(1/\lambda)\times\ln\left(A_0/A_i\right)$$

RESULTADOS

Actividad específica de los radionucleidos

La actividad específica de ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra para cada una de las secciones, calculada en base a la masa de sedimento medida, a la corrección por autoabsorción y a la eficiencia del detector, es presentada en la Figura 3. Para el cálculo de incertidumbres se tuvieron en cuenta las asociadas a la actividad radioactiva, que cumple con una distribución Poisson, tanto de las muestras como del ruido de fondo, así como las informadas para el patrón utilizado.

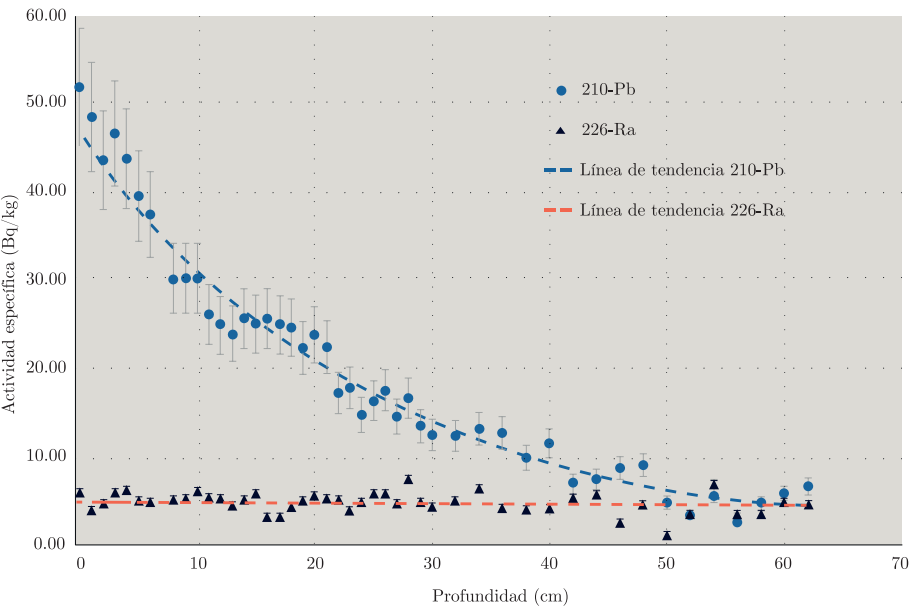


Figura 3. Distribución de actividad específica de ²²⁶Ra y ²¹⁰Pb en relación a profundidad

La actividad específica del ²²⁶Ra oscila en base a una actividad constante, ya que la misma depende únicamente del decaimiento radiactivo de la serie natural del ²³⁸U. Para el ²¹⁰Pb, se observa un decaimiento exponencial con la profundidad, hasta valores de actividad de ²¹⁰Pb constantes, actuando en la parte exponencial el decaimiento radiactivo del ²¹⁰Pb depositado por precipitación pluvial (²¹⁰Pb en exceso). Podría afirmarse que la base constante constituye únicamente la actividad del ²¹⁰Pb proveniente del decaimiento de la serie del ²³⁸U en el mismo sedimento (²¹⁰Pb base) (Sánchez-Cabeza, et al., 2012). Este comportamiento pseudo-constante a tiempos cortos se debe al equilibrio secular existente entre el ²¹⁰Pb y el ²²⁶Ra encapsulado en el sedimento. Restando ambas contribuciones, puede calcularse la actividad del ²¹⁰Pb_{ex}, la cual es presentada en la Figura 4 para todo el testigo.

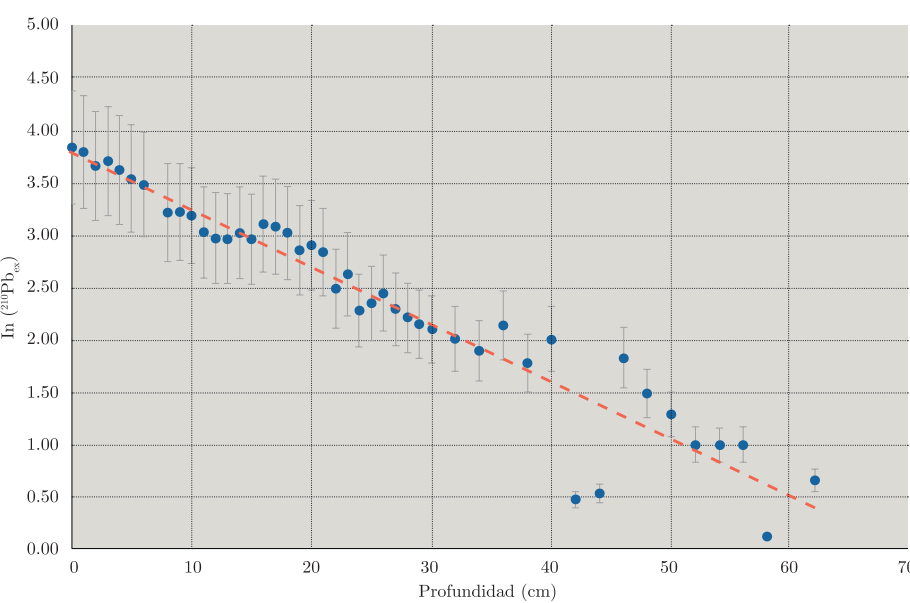


Figura 4. Distribución de logaritmo de actividad específica ²¹⁰Pb_{ex} en relación a la profundidad

Al igual que para la actividad específica de ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra, la actividad específica de ¹³⁷Cs para cada una de las secciones fue calculada en base a la masa de sedimento medida, la corrección por autoabsorción y la eficiencia del detector. La misma es presentada en la Figura 5.

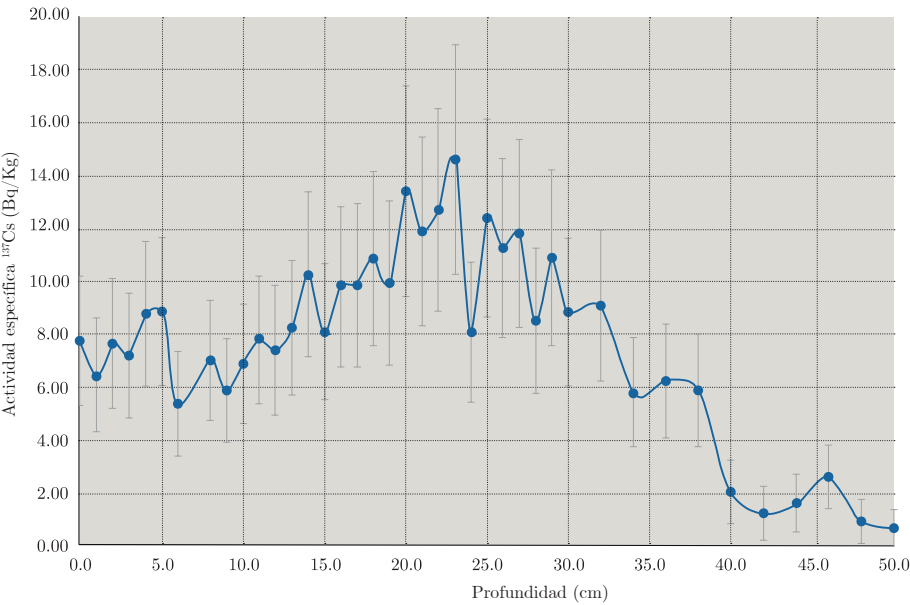


Figura 5. Distribución de actividad específica de ^{137}Cs en relación a profundidad

Modelado de la actividad del ^{210}Pb en exceso

Para el modelo CIC se hizo la suposición de concentración inicial constante de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, presentándose en la Figura 6 un gráfico de la edad en relación a la profundidad.

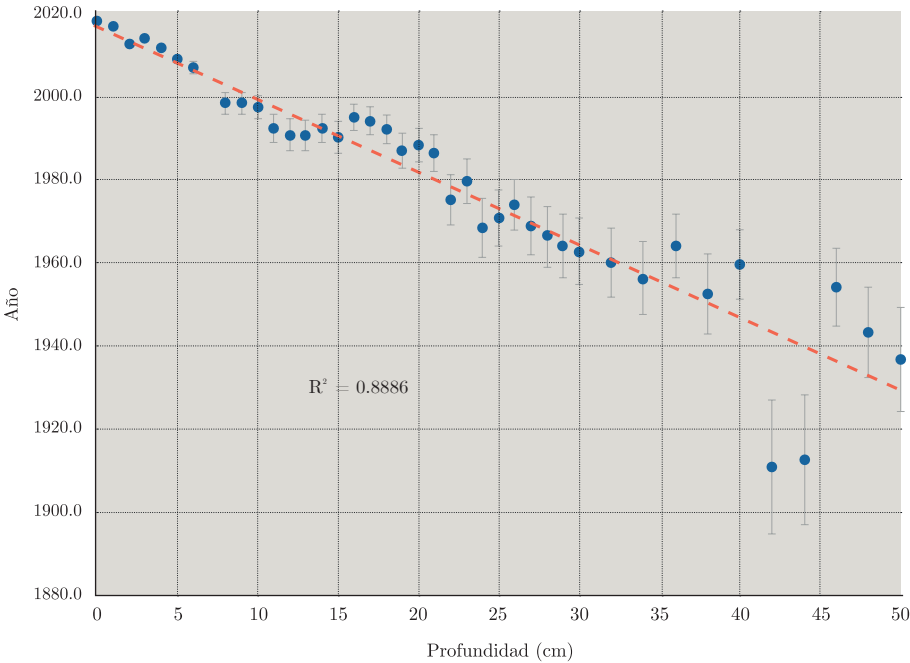


Figura 6. Datación por ^{210}Pb utilizando el modelo de concentración inicial constante (CIC)

Para el modelo CRS se hizo el supuesto de una cantidad de ²¹⁰Pb_{ex} anual por unidad de área constante, en la Figura 7 se presenta el gráfico de la edad en relación a la profundidad.

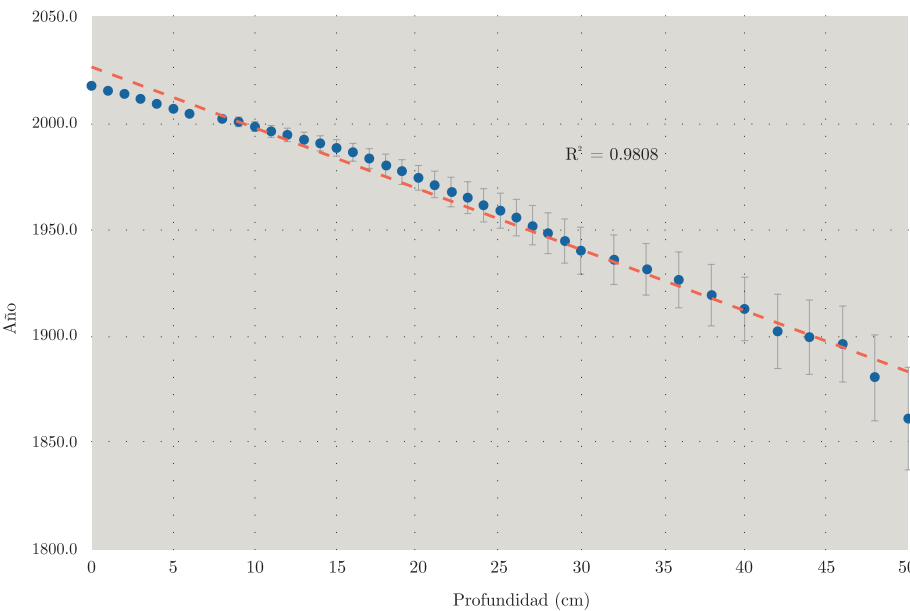


Figura 7. Datación por ²¹⁰Pb utilizando el modelo de flujo constante (CRS)

DISCUSIÓN

Al evaluar los modelos matemáticos CIC y CRS utilizados, se observa que el CIC tiene una dificultad al suponer una concentración inicial de depósito de ²¹⁰Pb_{ex} constante, lo que implica que la masa anual de sedimento tiene la misma proporción de ²¹⁰Pb_{ex}. Esto no es real en zonas de alta presión antropomórfica, con variabilidad anual de precipitaciones o presencia de otros procesos erosivos, algunos de ellos característicos de la zona costera donde esta laguna se ubica (ej. Harris, et al., 2014). Por otro lado, el modelo CRS parte del supuesto de que la cantidad de ²¹⁰Pb_{ex} anual por área es la misma; solamente requiere que el aporte de ²¹⁰Pb_{ex} sea constante en el tiempo, lo que constituye una suposición mucho más general (Fernández García, 2012). Asimismo, del grado de ajuste presentado por los datos del testigo de la Laguna de las Nutrias a ambos modelos, representado en el valor de r², es posible inferir que el modelo de mejor ajuste es el CRS.

En ambos modelos, para el cálculo de incertidumbres se realizó la propagación de la incertidumbre de las medidas de ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra implicadas en cada punto.

Verificación de modelo CRS mediante distribución temporal de actividad de ¹³⁷Cs

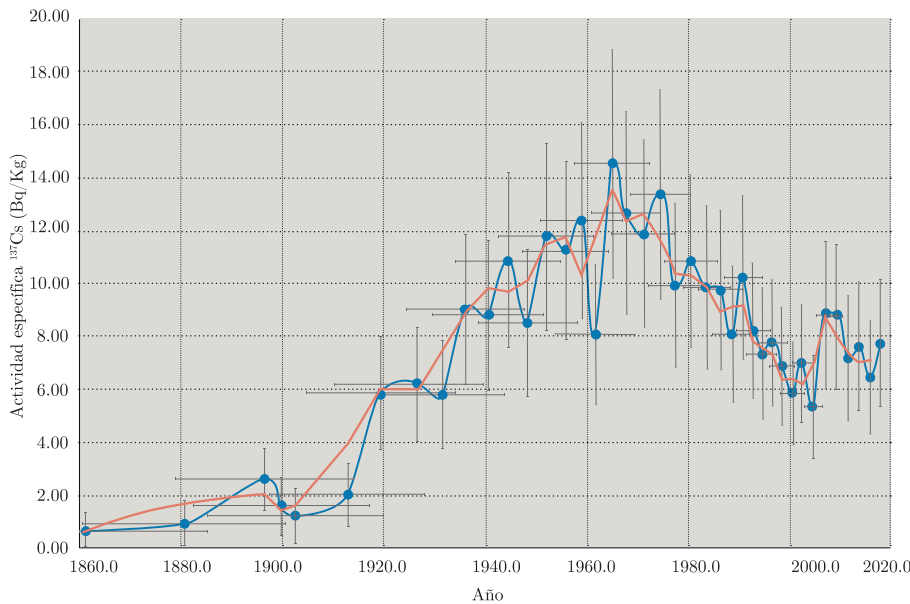


Figura 8. Distribución de actividad específica de ¹³⁷Cs en función del tiempo

En la Figura 8 se representa un gráfico de actividad específica de ¹³⁷Cs para cada sección del testigo, en relación a la datación realizada mediante el modelo CRS. En trazo azul de dicha figura se grafica la actividad específica de ¹³⁷Cs, de origen antrópico, generado por fisión nuclear y liberado al ambiente en accidentes nucleares o pruebas de armas nucleares. Además, en trazo rojo se muestra la línea de tendencia suavizada según la media móvil cada 2 puntos. En dicha figura se pueden encontrar diversos máximos, correspondientes a procesos de fisión como los anteriormente mencionados, que se dieron en diferentes lugares del planeta; los de mayor importancia son presentados en la Tabla 1.

Los corrimientos de las fechas con respecto a los eventos señalados pueden deberse a dinámicas de transporte atmosférico, ya que una vez que alcanzan la atmósfera, los radionucleidos demoran desde meses hasta años en transportarse, hasta finalmente depositarse en el sedimento. Los fenómenos de distribución se dan primero a nivel troposférico, extendiéndose dentro del mismo hemisferio, por vientos, y luego, a nivel estratosférico de manera global, por difusión y decantación. La presencia de valores de ¹³⁷Cs mayores a 0 desde 1900 y su crecimiento hacia los años donde encontramos los máximos se deben a movilidad vertical post-deposición de dicho radionucleido en el sedimento (Foster, et al., 2006). Las incertidumbres presentadas en dicho gráfico son, en el eje X las correspondientes a las dataciones realizadas según el modelo CRS, y en el eje Y calculadas de forma análoga a las de los demás radionucleidos medidos.

Tabla 1. Máximos de distribución de ¹³⁷Cs y los eventos históricos asociados

Máximo de ¹³⁷ Cs	Evento asociado	Tiempo (años AD)
1950.4 ± 9.5 1957.7 ± 8.4	Bombas nucleares de Hiros-hima, Nagasaki (Japón) y Trinidad (Estados Unidos)	1945
1964.1±7.6	Pruebas de armamento nuclear efectuadas principal-mente en Muroroa, Pacífico Sur, por el gobierno francés	1963
1990.5±3.7	Accidente de Chernóbil, Ucrania	1986
2009.2±1.2	Accidente de Fukushima, Japón	2011

En base al modelo de datación mediante CRS se pudo calcular la tasa de sedi-mentación. En la Figura 9 se presenta un gráfico de dicha tasa de sedimentación en función del tiempo. En el mismo se observan dos zonas con tasas de sedimen-tación diferentes, pero a la vez aproximadamente constantes para cada período. Específicamente, en una zona inferior (Zona A), estimada desde 1870 (límite inferior de confiabilidad para dataciones actuales por ²¹⁰Pb) hasta 1986, de 3.1 ± 1.5 mm/año⁻¹, y una zona superior (Zona B), desde 1986 hasta el 2018, de 4.7 ± 0.8 mm/año⁻¹. Dichas tasas de sedimentación son calculadas como la media de las tasas de sedimentación en cada zona, representadas en el gráfico de la Figura 9 como líneas de trazo rojo, punteado. Asimismo, los intervalos de confianza son calculados como el doble de la desviación estándar de las tasas de sedimentación, y son representados en el gráfico como zonas grises. El incremento de sedimen-tación reflejado entre las zonas A y B del gráfico se explica por la tendencia histórica creciente de precipitación total anual, según indican los datos climáticos históricos de la estación pluviométrica Rocha, donde se observan precipitaciones menores a 900 mm/año⁻¹ hasta la década de 1980, y mayores a 1100 mm/año⁻¹ a partir de la misma (García-Rodríguez, 2002).

Cabe destacar que con anterioridad a 1880 se observa un evento de muy baja sedimentación (seno) asociado a otro posterior, entre 1880 y 1900, de muy alta tasa de sedimentación (cresta). Esto podría corresponderse con la alternancia de período de sequía extrema, pero con suelos aún vegetados, y escasos aportes de sedimentos al cuerpo lagunar, seguido de un período húmedo. Durante este último, las abundantes lluvias habrían generado procesos de erosión y escorrentía superficial (lavado) sobre un suelo con un escaso tapiz vegetal, favoreciendo el aporte de sedimento, con el consiguiente aumento de la tasa de sedimentación. Este escenario podría asignarse a las condiciones que imperaron en el hemisferio

sur durante la Pequeña Edad del Hielo (Piovano, et al., 2002; del Puerto et al., 2011). Si bien para inferir las edades anteriores a 1870 se podría suponer que la tasa de sedimentación se mantuvo relativamente constante en 3.1 mm/año⁻¹, esto podría derivar en un error en caso de existir eventos extremos que afecten directamente la tasa de sedimentación, como el inferido anteriormente.

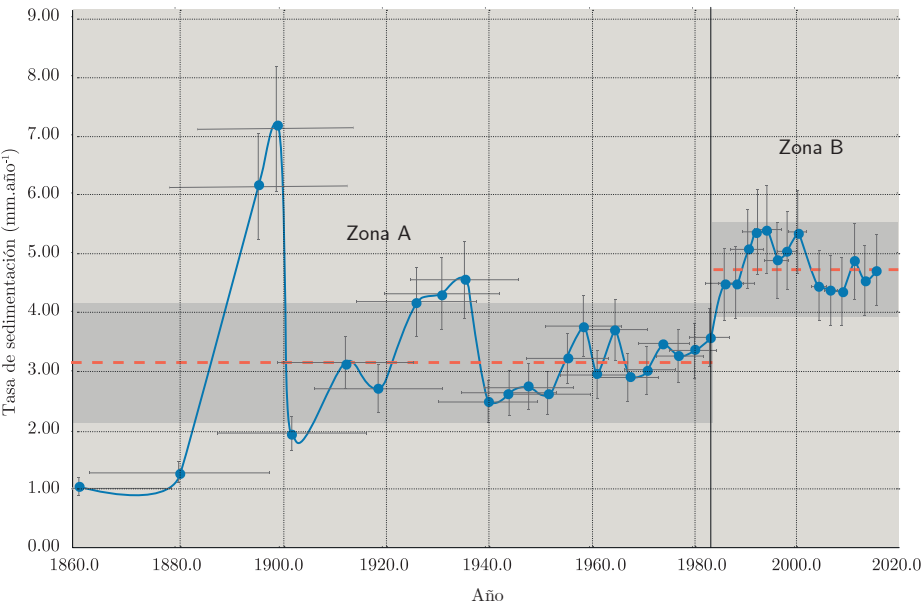


Figura 9. Distribución de tasa de sedimentación respecto al tiempo

CONCLUSIONES

Se ha presentado el desarrollo de una metodología adecuada para realizar geocronología mediante ²¹⁰Pb-¹³⁷Cs en sistemas lacustres. Estas capacidades analíticas y de trabajo se encuentran actualmente disponibles en Uruguay. La metodología fue aplicada a la Laguna de las Nutrias como un caso de estudio, obteniéndose edades certeras mediante el uso del modelo de flujo constante de ²¹⁰Pb; verificadas por la aparición en el perfil sedimentario de concentraciones máximas de ¹³⁷Cs provenientes de eventos históricos conocidos. Asimismo, dicha metodología ha sido empleada para obtener la tasa de sedimentación interanual de la laguna, marcando dos períodos con diferentes tasas de sedimentación, bien delimitados y asociados a la pluviosidad total anual, y un evento climático extremo de aridez (posiblemente asociado a la pequeña edad del hielo). Las capacidades metodológicas desarrolladas podrán ser utilizadas por diversos investigadores en reconstrucciones paleoambientales, permitiendo evaluar procesos históricos tanto naturales como antrópicos asociados a cuerpos de agua con características ambientales similares a la Laguna de las Nutrias.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos muy especialmente a Felipe García-Rodríguez, del Polo de Desarrollo Universitario “Geociencias del Holoceno”, Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República, Uruguay, por la colaboración en el trabajo de campo y corrección del texto. A Laura Pérez, Fabrizio Scarabino, Leticia González y Leandro Bergamino, del mismo Polo de Desarrollo Universitario, por su colaboración en el trabajo de campo. A Heinkel Bentos Pereira y Ana Lía Noguera del Grupo de Desarrollo de Materiales y Estudios Ambientales, Departamento de Desarrollo Tecnológico, Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República, Uruguay, por el apoyo técnico y por su colaboración en la utilización del sistema gamma respectivamente. Asimismo, agradecemos al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) y a la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) de la Universidad de la República por el financiamiento.

REFERENCIAS

- Appleby, P.G. y Oldfield, F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. En: *CATENA*, 5(1), pp.1–8. doi: 10.1016/S0341-8162(78)80002-2.
- Azcune, G., Capdepon Caffa, I. y García-Rodríguez, F., 2019. Contextos geocronológicos de eventos naturales y culturales de Uruguay. En: *Revista De Geología (UFC)*, 32(1), pp.126–146.
- Baeza, J., Taddei, A., Femenías, J., Rodríguez, O., Melgar, W., Díaz, A. y Fornaro, M., 1977. Investigaciones arqueológicas en el área de Salto Grande: tres primeros radiocarbonos. En: *V Encuentro de Arqueología del Litoral*. Río Negro: Intendencia Municipal de Río Negro, Ministerio de Educación y Cultura. pp.67-88.
- Baeza, J., 1985. *Los fechados radiocarbónicos de Salto Grande, estado actual de las investigaciones arqueológicas en el Uruguay*. Montevideo: Centro de Estudios Arqueológicos.
- Bueno, C., Brugnoli, E., Bergamino, L., Muniz, P., García-Rodríguez, F. y Figueira, R., 2018. Anthropogenic and natural variability in the composition of sedimentary organic matter of the urbanised coastal zone of Montevideo (Río de la Plata). En: *Marine Pollution Bulletin*, 126, pp.197–203. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.11.009.
- Chang, Y., Berelson, W. M. y Li, H., 2017. AMS ^{14}C and ^{210}Pb dating on a 51-cm sediment core from Santa Barbara Basin, CA: old carbon source. En: *Geophysical Research Abstracts*, 19(3), p.11308.

- Crozaz, G., Picciotto, E. y De Breuck, W., 1964. Antarctic snow chronology with Pb 210. En: *Journal of Geophysical Research*, 69(12), pp.2597–2604. doi: 10.1029/JZ069i012p02597.
- Crusius, J. y Anderson, R.F., 1995. Sediment focusing in six small lakes inferred from radionuclide profiles. En: *Journal of Paleolimnology*, 13(2), pp.143–155. doi: 10.1007/BF00678103.
- Fernández García, A., 2012. *Datación de sedimentos y evaluación de tasas de sedimentación mediante el análisis de isótopos radiactivos de origen natural y artificial usados como trazadores*. Santander: Universidad de Cantabria. (Tesis de Maestría).
- Foster, I.D.L., Mighall, T.M., Proffitt, H., Walling, D.E. y Owens, P.N., 2006. Post-depositional ^{137}Cs mobility in the sediments of three shallow coastal lagoons, SW England. En: *Journal of Paleolimnology*, 35(4), pp.881–895. doi: 10.1007/s10933-005-6187-6.
- García-Rodríguez, Felipe, 2002. *Estudio paleolimnológico de lagunas de Rocha, Castillos y Blanca, sudeste del Uruguay*. Montevideo: Facultad de Ciencias, Universidad de la República. (Tesis de Doctorado).
- García-Rodríguez, F., Mazzeo, N., Sprechmann, P., Metzeltin, D., Sosa, F., Treutler, H.C., Renom, M., Scharf, B. y Gaucher, C., 2002. Paleolimnological assessment of human impacts in Lake Blanca, SE Uruguay. En: *Journal of Paleolimnology*, 28, pp.457–468.
- Goldberg, E.D., 1963. Geochronology with ^{210}Pb . En: IAEA, ed. *Proceedings of the Symposium on Radioactive Dating*. Viena: International Association of Hydrological Sciences. pp.122–130.
- Harris, I., Jones, P.D., Osborn, T.J. y Lister, D.H., 2014. Updated high-resolution grids of monthly climatic observations - the CRU TS3.10 Dataset. En: *International Journal of Climatology*, 34(3), pp.623–642. doi: 10.1002/joc.3711.
- Hu, G., Chaolu, Y., Jiafu, Z., Guirong, C., Baolin, P., Jinhua, L., Tao, J., Shuangwen, Y., Dehong, L. y Jianwei H., 2018. Chronology of a lacustrine core from Lake Linggo Co using a combination of OSL, ^{14}C and ^{210}Pb dating: implications for the dating of lacustrine sediments from the Tibetan Plateau. En: *Boreas*, 47(2), pp.656–670. doi: 10.1111/bor.12291.
- Ivanovich, M. y Harmon, R.S., 1992. *Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences*. 2da ed. Oxford: Clarendon Press.

- Koide, M., Bruland, K.W. y Goldberg, E.D., 1973. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. En: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), pp.1171–1187. doi: 10.1016/0016-7037(73)90054-9.
- Koide, M., Soutar, A. y Goldberg, E.D., 1972. Marine geochronology with ^{210}Pb . En: *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3), pp.442–446. doi: 10.1016/0012-821X(72)90146-X.
- Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J.M. y Meybeck, M., 1971. Geochronology of lake sediments. En: *Earth and Planetary Science Letters*, 11(1), pp.407–414. doi: 10.1016/0012-821X(71)90202-0.
- Kruk, C., Rodríguez-Gallego, L., Quintans, F., Lacerot, G., Scasso, F., Mazzeo, N., Meerhoff, M., y Paggi, J.C., 2006. Biodiversidad y calidad de agua de 18 pequeñas lagunas en la costa sureste de Uruguay. En: Menafrá, R., Rodríguez-Gallego, L., Scarabino, L. y Conde, D., eds. *Bases para la conservación y el manejo de la costa uruguaya*. Montevideo: Vida Silvestre Uruguay. pp.599–610.
- Kruk, C., Rodríguez-Gallego, L., Meerhoff, M., Quintans, F., Lacerot, G., Mazzeo, N., Scasso, F., Paggi, J.C., Edwin, T.H., Peeters, M. Y Scheffer, M., 2009. Determinants of biodiversity in subtropical shallow lakes (Atlantic coast, Uruguay). En: *Freshwater Biology*, 54(12), pp.2628–2641. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2009.02274.x>
- Madella, M., Powers-Jones, A.H. y Jones, M.K., 1998. A simple method of extraction of opal phytoliths from sediments using a non-toxic heavy liquid. En: *Journal of Archaeological Science*, 25(8), pp.801–803. doi: 10.1006/jasc.1997.0226.
- Marrero, A., Tudurí, A., Perez, L., Cuña, C., Muniz, P., Lopes Figueira, R.C., de Mahiques, M.M., de Lima Ferreira, P.A., Pittauerová, D., Hanebuth, T.J.J. y García-Rodríguez, F. 2014. Historical changes in terrigenous river supply from the Rio de la Plata basin to the inner shelf of Uruguay. En: *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 21(2), pp.165–179.
- Piovan, E.L., Ariztegui, D. y Moreira, S.D., 2002. Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake. En: *Sedimentology*, 49(6), pp.1371–1384. doi: 10.1046/j.1365-3091.2002.00503.x.
- Puente, I., 2005. *La historia de la medición del tiempo y la noción de tiempo*. [s.l.]: [s.n.]. [Consulta: 28 de febrero de 2020] Disponible en: https://www.academia.edu/5198951/LA_HISTORIA_DE_LA_MEDICIÓN_DEL_TIEMPO_Y_LA_NOCIÓN_DE_TIEMPO.

- Del Puerto, L., García-Rodríguez, F., Bracco, R., Castiñeira, C., Blasi, A., Inda, H., Mazzeo, N. y Rodríguez, A., 2011. Evolución climática holocénica para el Sudeste del Uruguay: análisis multi-proxy en testigos de lagunas costeras. En: García-Rodríguez, F., ed. *El Holoceno en la zona costera del Uruguay*. Montevideo: Udelar. p. 263. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Rink, W.J. y Thompson, J.W., eds., 2015. *Encyclopedia of scientific dating methods*. Amsterdam: Springer. (Encyclopedia of Earth Sciences Series)
- Robbins, J.A. y Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. En: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(3), pp.285–304. doi: 10.1016/0016-7037(75)90198-2.
- Sánchez-Cabeza, J., Díaz-Asencio, M. y Ruiz-Fernández, A.C., 2012. *Radiocronología de sedimentos costeros utilizando ^{210}Pb : modelos, validación y aplicaciones*. Viena: OIEA. ISBN: 978-92-0-325210-2
- Shamsuzzoha Basunia, M., 2014. Nuclear data sheets for A = 210. En: *Nuclear Data Sheets*, 121, pp.561–694. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2014.09.004>
- Tylmann, W., Bonka, A., Goslarbc, T., Wulfde, S. y Grosjeanf, M., 2016. Calibrating ^{210}Pb dating results with varve chronology and independent chronostratigraphic markers: problems and implications. En: *Quaternary Geochronology*, (32), pp.1–10. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.11.004>



Contextos Geocronológicos de Eventos Naturales y Culturales de Uruguay

Germán AZCUNE¹, Irina Capdepon CAFFA^{2,3},
Felipe GARCÍA-RODRÍGUEZ^{3,4}

Resumen: Se relevaron los estudios de cronología realizados en Uruguay, a través del uso de distintas técnicas aplicadas desde mediados de 1970. Estos estudios abarcan la reconstrucción temporal de diversos eventos naturales y culturales, llevados adelante por distintas disciplinas, así como grupos interdisciplinarios. El desarrollo de la geocronología en el territorio nacional se encontró estrechamente relacionado con la investigación arqueológica. En los últimos 20 años se han expandido las fronteras de utilización de técnicas de datación a otras disciplinas científicas, generando de esta forma una mejora en dichas técnicas y la implementación de otras nuevas, fruto del trabajo interdisciplinario. En este sentido, han sido relevados más de 100 trabajos científicos, centrados en diversos tipos de reconstrucción geocronológica. En base a los antecedentes y estudios realizados sobre las técnicas empleadas, se pretende establecer los lineamientos a partir de los cuales generar protocolos para seleccionar la(s) técnica(s) de datación más apropiada(s). Para ello se discutirán, de acuerdo a la procedencia y tipo de muestra (natural o cultural), el rango temporal de estudio y la naturaleza del material (orgánico o inorgánico), así como la resolución temporal de los casos de estudio en cuestión. Este trabajo busca conformar una base de datos que sirva de referencia técnica para las investigaciones que pretender establecer cronologías entre 500.000 años y el presente, ya que se sistematizan las metodologías de las investigaciones realizadas a nivel país. Asimismo, sirve como insumo y punto de partida para la implementación de un nuevo laboratorio de datación por luminiscencia y $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$, por parte de los autores, en Uruguay.

Palabras-claves: Geocronología, laboratorio de datación, interdisciplinar, Uruguay.

Abstrat *The chronology studies carried out in Uruguay were reviewed, by assessing use of different techniques applied since the mid-1970s. These studies cover the temporal reconstruction of various natural and cultural events, carried out by different disciplines, as well as interdisciplinary groups. The development of geochronology in the Uruguay was closely related to archaeological research. In the last 20 years the dating techniques were expanded to other scientific disciplines, thus generating an improvement in such techniques and the implementation of new ones, the result of interdisciplinary work. In*

¹Departamento de Desarrollo Tecnológico, CURE, Udelar

²Laboratorio de Estudios del Cuaternario, MEC-UNCIEP

³Departamento de Geociencias, CURE-Rocha, Udelar

⁴Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, UFRGS

this sense, more than 100 scientific works focused on different types of geochronological reconstruction have been analyzed. Based on the background and studies undertaken, we intended to establish the guidelines to generate protocols to select the most appropriate dating technique. For this purpose, taking into account the provenance and type of sample (natural or cultural), the temporal range of study, the nature of the material (organic or inorganic), as well as the temporal resolution, the selection of the most appropriate method will be discussed. The objective of this work is to create a database as a technical reference for research aiming to establish chronologies between 500,000 years and the present, since by systematizing methodologies at the country level. Likewise, it serves as input and starting point for the implementation of a new luminescence dating laboratory and ^{210}Pb / ^{137}Cs , by the authors, in Uruguay.

Keywords: Geochronology, dating laboratory, interdisciplinary, Uruguay.

1. INTRODUCCIÓN

La percepción del tiempo se apoya en dos conceptos fundamentales, duración o intervalo entre un acontecimiento y otro, y sucesión, que permite distinguir entre diferentes acontecimientos ordenados. La cultura occidental actual percibe el tiempo como algo lineal e irreversible, dividido en fracciones de igual duración, noción que se desprende de la posibilidad de medida del mismo, mediante la mecanización del tiempo (PUENTE N.D.). La geocronología, en este marco, se erige como una herramienta esencial de la ciencia para la generación de conocimiento de eventos históricos, o sucesiones de eventos como criterio de rigurosidad indispensable.

En Uruguay, el desarrollo de la geocronología ocurrió estrechamente relacionado con las investigaciones arqueológicas, en la búsqueda de dar un marco temporal a eventos socio-culturales. En los últimos 20 años se han expandido las fronteras de utilización de técnicas de datación a otras disciplinas científicas, lo que propició la mejora de dichas técnicas y la aplicación de otras nuevas, fruto del trabajo interdisciplinario. En la actualidad,

existen estudios geocronológicos asociados a eventos socio-culturales, así como la variabilidad climática, ecosistémica, e incluso a índices de contaminación ambiental.

En este marco interdisciplinario nace la realización del presente trabajo, contextualizado en la creación de un laboratorio de datación en el Centro Universitario Regional del Este, Universidad de la República, Uruguay. De esta manera, se presentan los resultados de la revisión bibliográfica, donde se enmarca la evolución y situación actual de la geocronología en Uruguay con énfasis en el Período Cuaternario – Era Cenozoica. Se revisan exhaustivamente las técnicas a utilizar en el mencionado laboratorio, Luminiscencia -en sus versiones de Termoluminiscencia (TL) y Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL)-, y Plomo 210 – Cesio 137 ($^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$). Se exponen datos actualizados de rangos dinámicos de las técnicas, principales fortalezas y debilidades de cada una, así como pautas clave para lograr cronologías en las mejores condiciones posibles para cada muestra.

La geocronología de sedimentos por Luminiscencia se basa en que algunos cristales (principalmente los de cuarzo y feldespatos, ubicuos en la naturaleza) presentan imperfecciones, que se traducen internamente en trampas donde pueden alojarse electrones y huecos, entre la banda de valencia y la de conducción de los materiales (CHEN y MCKEEVER, 1997). Dichas trampas se cargan de electrones y huecos al exponerse los cristales a radiación ionizante, que naturalmente existen en todo el planeta. Mediante la estimulación adecuada de dichos cristales, estos electrones y huecos pueden recombinarse, dando lugar a la emisión de luz (luminiscencia). Para OSL, en la naturaleza, dicha estimulación (que produce el bleaching o cero) ocurre mediante la irradiación de los cristales con luz solar (siendo más efectiva para el caso del cuarzo que para los feldespatos) (Botter-Jensen et al. 2003). Mediante la medición y cálculo de la radiación ionizante recibida por la muestra (tasa de dosis), así como la medición de la luminiscencia generada por la muestra (que se corresponde a la dosis total recibida, según (A. S. MURRAY & WINTLE, 2003)), se puede calcular el tiempo que la muestra estuvo recibiendo dicha dosis desde su última exposición al sol (tiempo de enterramiento – edad de sedimentación) (DULLER, 2008). Para el caso de TL, el proceso es análogo, siendo el bleaching o cero producido mediante un evento de calentamiento, como ser la cocción de una cerámica, un ladrillo, o la exposición al calor del fuego de un cierto mineral, lo que hace de ésta una técnica utilizada principalmente en arqueología y/o geología (por calentamientos magmáticos).

El ^{210}Pb es un radionucleido perteneciente a la serie natural del ^{238}U , con un decaimiento β^- a ^{210}Bi , de 100% de probabilidad de ocurrencia, con un período de semidesintegración de 22.20 años, y emisión γ de 46.539 keV y probabilidad de ocurrencia 4.25% (SHAMSUZZOHA BASUNIA, 2014). Debido a su período de semidesintegración, éste radionucleido es comúnmente utilizado para realizar cronología de sedimentos recientes (hasta un máximo de aproximadamente 150 años AD) (IVANOVICH & HARMON, 1992). El ^{137}Cs es un radionucleido de origen antropogénico, producido principalmente por fisión nuclear, con un decaimiento β^- a $^{137\text{m}}\text{Ba}$, con un período de semidesintegración de 30.08 años, que a su vez decae por emisión γ de 661.657 keV de probabilidad de ocurrencia 85.10% (Browne & Tuli, 2007). Este radionucleido permite, si es detectable, confirmar el modelo de edad obtenido mediante el ^{210}Pb , ya que se encuentra en sedimentos debido al fall out del planeta, originado por las pruebas de bombas y accidentes nucleares (J.-A. SANCHEZ-CABEZA, DÍAZ-ASENCIO, & RUIZ-FERNÁNDEZ, 2012).

2. METODOLOGÍA

Para el relevamiento bibliográfico y sistematización de la información se procedió a la búsqueda de documentos, tanto en soporte digital como en soporte físico. Se realizaron búsquedas en la plataforma Scopus, utilizando palabras claves como "Dating", "Geochronology", "Uruguay", "Datación", " ^{210}Pb ", "Geocronología", "Thermoluminescence", "Luminiscence", entre otras. Asimismo, se realizaron búsquedas específicas por autores de referencia en la temática. Las búsquedas efectuadas por este medio

arrojaron aproximadamente 200 trabajos, los que fueron revisados según pertinencia o no a la temática de este artículo. También se procedió a la revisión de bibliografía no indexada en la biblioteca anteriormente citada, mediante la consulta en biblioteca de Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay; así como la consulta de bibliografías específicas relevadas en trabajos anteriores de los autores.

Para la revisión exhaustiva de las técnicas de Luminiscencia y $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ se recurrió a bibliografía específica sobre las técnicas, y a la información publicada de las mismas en los últimos 10 años, para abarcar diversos ángulos de su actualización. Se incluyen también datos de cursos específicos realizados por los autores. Para el caso de Luminiscencia, se realizaron también búsquedas bibliográficas específicas por autor, para los autores Murray, Wintle y Roberts, quienes se consideran los creadores del método de dosis regenerativa por alícuota sencilla (SAR por su sigla en inglés), método mayormente utilizado para dataciones mediante OSL en la actualidad (MURRAY y OLLEY 2002). Para el caso de $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ la técnica es basada en el libro (SANCHEZ-CABEZA et al. 2012) del Organismo Internacional de Energía Atómica, con las actualizaciones reportadas en bibliografía específica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Antecedentes

De la síntesis de la información relevada en la bibliografía, sobresale que la producción del conocimiento sobre la temporalidad de los acontecimientos se encuentra estrechamente vinculada al

desarrollo de la Arqueología uruguaya, y especialmente a los resultados obtenidos en el reconocimiento de las estrategias de ocupación humana a nivel espacio-temporal. Por lo tanto, en una primera instancia se sistematizaron los datos existentes sobre el desarrollo de la Arqueología en Uruguay, para la que se definieron cuatro momentos de producción representados por la utilización de conceptos y recursos interpretativos particulares enmarcados en distintos contextos sociales y políticos regionales.

En un primer momento, inicios del siglo XX, esta producción se centró en los lineamientos evolucionistas, en el marco de los cuales se realizaron los primeros intentos de clasificación de la cultura material y los primeros esbozos de esquemas culturales para la región (ARREDONDO 1927, PENINO Y SOLLAZO 1927, FONTANA 1928). Al comenzar el afianzamiento institucional de la disciplina, se define un segundo momento en los estudios sobre el pasado. Los mismos se enmarcan en la corriente difusionista austro-alemana (*Kulturkreise*), cuyo centro de difusión se encontraba en Buenos Aires (CABRERA 1988, LÓPEZ MAZZ 1999), desde donde se difunde la idea que los cambios culturales se explican a través de la difusión, y se centra la atención en las reconstrucciones cronológicas e históricas. En este segundo momento, se realizaron trabajos de síntesis y las primeras periodizaciones basadas en la presencia de alfarería indígena que permitía discriminar "culturas" y "facies", observando la variabilidad como resultado de grupos étnicos diferentes, utilizando criterios de seriación para la definición de unidades culturales (SERRANO 1936, 1972).

Un tercer momento se caracteriza por la fundación hacia 1961 del Centro de Estudios Arqueológicos y Antropológicos Americanos Dr. Paul Rivet, a partir del cual se intensifican cursos y seminarios en la Facultad de Humanidades y Ciencias. La formación del Centro de Estudios Arqueológicos (CEA) promueve trabajos de campo y laboratorio, así como encuentros de Arqueología del Litoral y Congresos Nacionales de Arqueología. A partir de este momento se generan actividades de investigación conjunta con integrantes de la Universidad de la Plata y Río Grande del Sur (CABRERA 1988). El marco conceptual imperante continúa siendo el difusionismo alemán, que gradualmente fue reemplazado por el paradigma histórico-cultural. Este enfoque histórico-cultural toma en Brasil la forma de proyecto nacional oficial (PRONAPA) dando lugar a la definición de fases arqueológicas, tradiciones y sub-tradiciones (BROCHADO *et al.* 1969). Los trabajos generados durante este momento constituyen los antecedentes del desarrollo de la arqueología sistemática en Uruguay (BAEZA *et al.* 1977, BORETTO *et al.* 1973, BORETTO y SCHMITZ 1975, BÓRMIDA 1964, CAMPA y VIDART 1962, TADDEI 1964) donde comienza a considerarse a los restos arqueológicos como medios para comprender a los seres humanos que los fabricaron, usaron y luego desecharon, dejando atrás el considerar a estos restos en sí mismos. El estudio de la antigüedad del hombre en el actual territorio, a partir de este momento llevó a la construcción de modelos temporales de ocupación basados en correlaciones estratigráficas, tipologías de materiales culturales y algunas cronologías ^{14}C . En este

sentido, los primeros fechados radiocarbónicos son obtenidos por el CEA, a través de la Smithsonian Institution, sobre carbón cultural de dos sitios arqueológicos ubicados en el litoral del río Uruguay (Isla de Arriba e Isla del Medio). Estos primeros fechados se corresponden con niveles estratigráficos que presentan materiales cerámicos, resultando en una cronología de 2400 ^{14}C años AP, para los niveles más tempranos de alfarería (BAEZA 1985) (Tabla 1).

De acuerdo con la renovación teórica y metodológica en las investigaciones arqueológicas, se define un cuarto momento, caracterizado por dos hechos trascendentes que se dan en Uruguay hacia la segunda mitad de la década de 1970. Por un lado, la creación de la Licenciatura en Ciencias Antropológicas en la Facultad de Humanidades y Ciencias, y por otro los trabajos realizados por la Misión de Rescate Arqueológico de Salto Grande patrocinada por la UNESCO (CABRERA 1988, LÓPEZ MAZZ 1999). A partir de este momento, la indagación sobre la antigüedad de los procesos culturales se aborda principalmente desde la aplicación de métodos radiométricos, específicamente ^{14}C (AUSTRAL 1977, BAEZA 1985, GUIDÓN 1989a, 1989b). Hacia fines del siglo XX y principios del siglo XXI la producción de conocimiento se caracteriza por la influencia que comienza a tener en la región la Nueva Arqueología o Arqueología Procesual (BINFORD 2009, RENFREW y BAHN 1993). El mencionado marco teórico lleva a que las investigaciones comienzan a poner énfasis en las relaciones del hombre con el medio ambiente y a centrarse en el análisis del funcionamiento de los distintos aspectos

de la sociedad en el espacio y en el tiempo. Temporalidad sobre la cual comienza a tenerse más conocimiento dado la mayor utilización de dataciones

por ^{14}C , facilitando así la interpretación de la variabilidad temporal del registro y obteniendo mejores aproximaciones cronológicas.

Tabla 1. Síntesis de los primeros modelos temporales de ocupación humana (modificado de Capdepon 2013)

Período	Cronologías	Adjudicación a Tradiciones y Entidades arqueológicas	Cultura material	Región con mayor evidencia
Cerámico II	~1.450-250 aAP	Cazadores-Recolectores-Pescadores – Agricultores (Tupiguaraní)	Alfarería decorada	Oeste, Centro y Norte
Cerámico I	~2.500 aAP	Cazadores-Recolectores-Pescadores – Horticultores (Chaná-Timbú)	Alfarería lisa y decorada, instrumentos óseos	Oeste y Centro
Precerámico II	~5000 aAP	Cazadores-Recolectores-Pescadores	Piedras grabadas e instrumentos pulidos	Este, Oeste, Norte y Sur
Precerámico I	Pleistoceno-Holoceno	Paleoindio	Puntas de proyectil líticas	Norte, Centro y Sur

Las investigaciones arqueológicas en los últimos años se han centrado en la realización de trabajos interdisciplinarios, aportando a las reconstrucciones contextuales y conductuales de las diversas ocupaciones humanas registradas en el territorio. Estos trabajos han contribuido a la interpretación integral y holística de los eventos, así como a su contextualización espacio-temporal mediante la aplicación de métodos Geocronológicos. Estos métodos, aplicados sobre materiales naturales (sedimentos, paleosuelos) y culturales (cerámica, suelos antrópicos) han tenido un gran desarrollo en los últimos años, aportando a la comprensión de temas tan complejos como es el estudio de la dinámica cultural y la historia ambiental del Holoceno, permitiendo formular correlaciones entre los procesos naturales y culturales (BRACCO 2006, Bracco et al. 2011, Capdepon et al. 2016, DEL PUERTO et al. 2011, DEL PUERTO et al. 2012, GARCÍA-

RODRÍGUEZ et al. 2010, INDA et al. 2017, LÓPEZ MAZZ 2013).

En una segunda instancia, relacionada con la sistematización de la información referente a los tipos de indicadores temporales, se exploró sobre los materiales naturales y culturales datados y los tipos reconstrucciones realizadas. Asimismo, se prestó atención a los rangos cronológicos obtenidos en las reconstrucciones, y las localidades sobre las que se llevaron adelante las distintas investigaciones arqueológicas, paleontológica y paleoambientales (Tabla 2). Del conjunto de información relevada se destaca que el método de mayor aplicación es el carbono 14 (^{14}C), utilizado principalmente en las reconstrucciones culturales (Figura 1). Asimismo, una gran parte de los datos temporales relacionados con las reconstrucciones ambientales han sido generados en el marco de investigaciones arqueológicas (BRACCO et al. 2011, CAPDEPONT et al. 2016, CASTIÑEIRA et al. 2010, DEL

PUERTO *et al.* 2012, LÓPEZ MAZZ y BRACCO 1994). También se ha podido observar que el sector con mayor cumulo de información temporal, para eventos naturales y culturales, se centra en la región Este de Uruguay, específi-

camente en el departamento de Rocha. Ello es consecuencia directa de que la mayor cantidad de investigaciones arqueológicas del territorio se desarrollan en esta región.

Tabla 2. Síntesis de la información relevada en la bibliografía estudiada.

Técnicas de datación	Tipo de reconstrucción	Material datado	Rango Cronológico	Localidad	Referencias
¹⁴ C	Cultural	Carbón y sedimento	3900-3300 AP	Sierra de los Ajos y San Miguel Bañado de San Miguel y de la India Muerta	Bracco 2006, Bracco y Ures 1999, Bracco <i>et al.</i> 2008, López y Bracco 1994
			3600-1900 AP		
			2800-340 AP		
			6500-1500 AP		
		Carbón	7100-8500 AP	Bañado de los Indios	López <i>et al.</i> 2009a, López 2013, López <i>et al.</i> 2014
			680-11300 AP	Río Uruguay y Río Cuareim	Suárez <i>et al.</i> 2018
			8000-10000 AP	Río Cuareim	Austral 1994, Suárez 2000, 2004, 2009
			1100-2400 AP	Río Uruguay	Baeza <i>et al.</i> 1977, Baeza 1985, Díaz 1977
			4600 AP	Río Uruguay	Guidon 1989a, b
			11200-10400 AP	Rio Uruguay	Guidón 1989a, b, Hilbert 1991
			1100-3050 AP	Laguna de Castillos	Capdepont y Pintos 2002, 2006, Pintos 1999
			3000 AP	Costa Canelones	Erchini <i>et al.</i> 2015
			2900-11600 AP	Cerro de los Burros	Meneghin 2004, 2006, 2014
			5300-11200 AP	Río Uruguay	Legoupil 1989

		Cerámica	800 AP	Estuario Río de la Plata Colonia	Baeza 2011
		Carbón y restos humanos	1900-250 AP	Delta del río Negro	Baeza 2005, Castillo 2001, 2004
		Carbón, matriz y moluscos	600-5000 AP	Costa Atlántica	López 1995, 2005, López et al. 2009, Castiñeira et al. 2010
	Ambiental	Sedimentos	7310-1020 AP	Laguna Blanca	García-Rodríguez 2002, Inda et al. 2006, del Puerto et al. 2011
			19030 - 2200 AP	Laguna de Rocha	
			4000-5000 AP	Laguna del Diario	
			5000-1000 AP	Laguna Negra	
		Conchilla	45000 AP	Arroyo Malo Tacuarembó	Martínez y Ubilla 2004
		Madera	43000-45000 AP	Río Cuareim Artigas	
			45000 AP	Cañada Sarandí Salto	
			12000 AP	Río Cuareim Artigas	
		Molusco	43000-45000 AP	Norte Uruguay	Martínez y Rojas 2004
		Carbón	43000-45000 AP		Martínez y Ubilla 2004, Ubilla y Perea 1999
		Óseo	18650 AP		Ubilla 1996
			16400 AP		
	Ambiental y Cultural	Carbón, matriz y moluscos	1700-4600 AP	Laguna de Castillos	Bracco et al. 2011, Capdepon et al. 2016, del Puerto et al. 2012
	Ambiental y faunístico	Molusco	1900-6900 AP cal.	Sur Uruguay	Martínez et al. 2006
	Faunístico	Óseo y Madera	30000-28000 AP	Sur Uruguay Vizcaíno	Fariña 2002, Fariña y Castilla 2007, Fariña et al. 2014

		Esmalte dental	17620 AP		Alvarenga et al. 2010
²¹⁰ Pb	Ambiental	Sedimento subacuático	1883-2003 dC	Laguna Clotilde Rocha	Inda 2017
			1908-1990 dC	Bahía de Montevideo	Burone et al. 2011
			1730-2010 dC		Bueno et al. 2016
			1919-2008 dC	Cuenca del Río de la Plata	Marrero et al. 2014
			1899 dC	Laguna del Diario Rocha	Inda et al. 2008, del Puerto et al. 2011
			1890-2001 dC	Laguna Blanca Rocha	García-Rodríguez et al. 2002 del Puerto et al. 2011
Luminiscencia	Cultural	Cerámica	1400-1500 dC	Río Uruguay	Capdepon 2013
			1300-1400 dC	Río Uruguay	Farías 2005
			750 dC	Delta del río Negro	
		Sedimentos	11.800-1.040 aP	Río Negro	Nami 2013, Feathers y Nami 2018
	Faunístico	Sedimento	9600 aP	Río Negro	Jones et al. 2018
	Ambiental	Sedimento	43500 aP	Norte Uruguay Arroyo Sopas Salto	Martínez y Ubilla 2004
			58300-200000 aP	Centro de Uruguay Arroyo Malo Tacuarembó	
			180000-360000 aP	Norte Uruguay Río Cuareim Artigas	

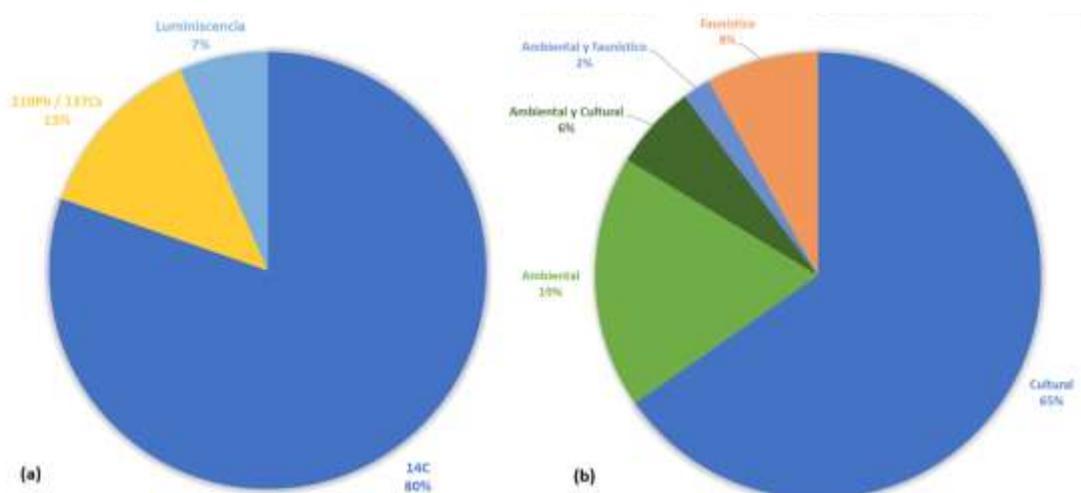


Figura 1. Representación gráfica de las técnicas de datación (a) y los tipos de reconstrucciones realizados por la técnica ^{14}C en Uruguay (b).

3.2. Técnicas

3.2.1 $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$

El ^{210}Pb es un radionucleido perteneciente a la serie natural del ^{238}U (Figura 2), con un decaimiento β^- a ^{210}Bi , de 100% de probabilidad de ocurrencia, con un período de semidesintegración de 22.20 años, y emisión γ de 46.539 keV y probabilidad de ocurrencia 4.25% (Shamsuzzoha Basunia 2014). Debido a su período de semidesintegración, éste radionucleido es comúnmente utilizado para realizar cronología de sedimentos recientes (hasta un máximo de aproximadamente 150 años) (Ivanovich y Harmon 1992). Procede de la desintegración de ^{226}Ra , y si bien en sistemas cerrados ambos radionucleidos se encuentran en equilibrio entre ellos (y por ende con todos los radionucleidos intermedios en la cadena), en sistemas abiertos este equilibrio puede romperse debido a la pérdida de ^{222}Rn , que es gaseoso, a la atmósfera. Una vez en la atmósfera el ^{210}Pb se asocia con aerosoles, debido a la alta reactividad del Pb, depositándose principalmente por vía húmeda en zonas continentales, y alojándose principalmente en sistemas lénticos por precipitación y escorrentía.

El ^{210}Pb total del sedimento consta de dos fuentes, el del propio decaimiento del ^{226}Ra en el sedimento (^{210}Pb soportado), y el depositado por precipitación, que es removido de la columna de agua mediante su adsorción en partículas suspendidas, que sedimentarán a posteriori (^{210}Pb en exceso) (Crusius y Anderson 1995). Mientras que el ^{210}Pb soportado se encuentra en equilibrio secular con el ^{226}Ra , por lo que puede ser considerado independiente del tiempo (Rink y Thompson 2015), el ^{210}Pb en exceso, estando sujeto a la desintegración radioactiva, permite estimar la fecha de sedimentación mediante la evaluación de su desintegración en función de la profundidad, y, por lo tanto, la tasa de sedimentación anual.

Los principios fundamentales del método fueron propuestos por Goldberg (1963), seguidos de un trabajo de Crozaz et al. (1964), donde los autores examinaron la acumulación histórica de nieve en la Antártida mediante la concentración de ^{210}Pb en dicha nieve. Poco después, Koide et al. (1972) y Koide et al. (1973) adaptaron la técnica para sedimentos de ambientes marinos, y finalmente Krishnaswamy et al. (1971)

extendió su uso a ambientes lacustres. Hoy día, la mayoría de los trabajos con reconstrucciones de ambientes sedimentarios recientes utilizan esta técnica (Cai *et al.* 2016; Córdoba *et al.* 2017; Mil-Homens *et al.* 2016; Yang *et al.* 2017).

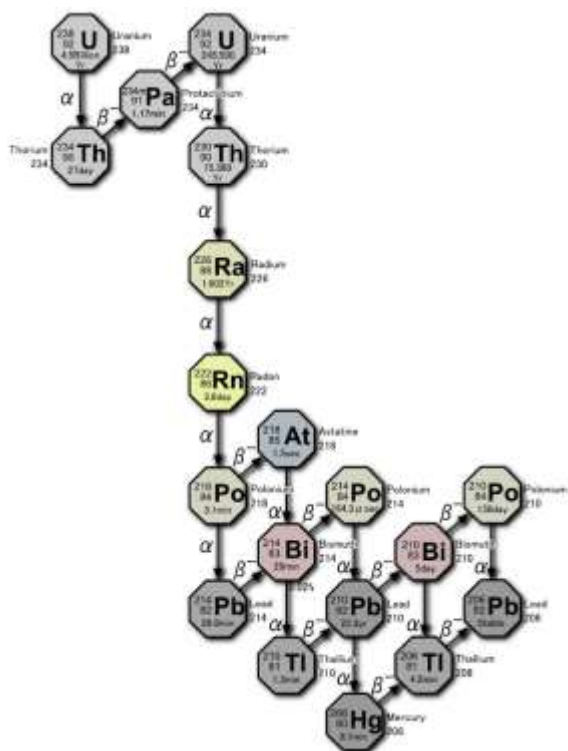


Figura 2. Serie de desintegración natural del ^{238}U (Licencia Creative Commons -Tosaka 2008).

Pese a ser una técnica ampliamente utilizada, para su aplicación se realizan suposiciones que no siempre pueden ser correctas, lo que limita la aplicación del método. Dichas suposiciones son: a) la sedimentación en el cuerpo de agua es constante o sigue un modelo característico más complejo (Sanchez-Cabeza et al. 2012), y b) no ocurren procesos postdepositacionales al ^{210}Pb en exceso. Dichas suposiciones pueden llevar a edades certeras si el comportamiento de agua es similar al modelo empleado (Hu et al. 2018), o llevar a errores importantes en caso contrario (Tylmann et al. 2016). Debido a

lo anterior, siempre es recomendable que un modelo de datación por ^{210}Pb sea validado por un método de datación diferente en por lo menos un punto (Chang et al. 2017).

El ^{137}Cs es un radionucleido de origen antropogénico, producido principalmente por fisión nuclear, con un decaimiento β^- a ^{137}Ba , de 100% de probabilidad de ocurrencia, con un período de semidesintegración de 30.08 años, y emisión γ de 661.657 keV y probabilidad de ocurrencia 85.10% (Browne y Tuli 2007). Este radionucleido permite, si es detectable, confirmar el modelo de edad obtenido mediante el ^{210}Pb , ya que lo encontramos en sedimentos debido al fall out del planeta, originado por las pruebas de bombas y accidentes nucleares (Sanchez-Cabeza et al. 2012).

3.3.2 Luminiscencia

3.3.2.1. OSL

La geocronología por Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL) es utilizada principalmente para el fechado de material sedimentario, y se basa en que los cristales de cuarzo y feldspatos, ubicuos en la naturaleza, presentan imperfecciones, que se traducen internamente en trampas donde pueden alojarse electrones y huecos, entre la banda de valencia y la de conducción de los materiales (Chen y McKeever 1997). Dichas trampas se cargan de electrones y huecos al exponerse los cristales a radiación ionizante, que naturalmente encontramos en todo el planeta, y particularmente en los sedimentos. Mediante la estimulación adecuada de dichos cristales, estos electrones y huecos pueden recombinarse, dando lugar a la emisión de luz (luminiscencia).

En la naturaleza, dicha estimulación (que produce el bleaching o cero) se da mediante la irradiación de los cristales con luz solar (siendo más efectiva para el caso del cuarzo que para los feldespatos) (Botter-Jensen et al. 2003). Mediante la medición y cálculo de la radiación ionizante recibida por la muestra (tasa de dosis), así como la medición de la luminiscencia generada por la muestra (que se corresponde a la dosis total recibida, según Murray y Wintle 2003), se puede calcular el tiempo que la muestra estuvo recibiendo dicha dosis desde su última exposición al sol (tiempo de enterramiento – edad de sedimentación) (Duller 2008).

El rango dinámico de esta técnica de datación va desde aproximadamente 10 años hasta algo más de 500.000 años, dependiendo de la radiación ambiental presente en el sitio de enterramiento y de la sensibilidad a la radiación de los cristales que efectúan la captación de dicha radiación, directamente vinculada a la cantidad de sitios de recombinación que contienen. Por lo tanto, a mayor número de sitios de recombinación mayor sensibilidad, y por ende, mayor posibilidad de fechar eventos recientes. Al completar todos los sitios de recombinación, el cristal satura, no pudiendo captar más radiación, de esta manera se obtiene para altas dosis una edad mínima. Típicamente, las tasas de dosis naturales rondan los 1 a 2 Gy cada 1000 años. Para los fechados pueden ser utilizados tamaños de grano desde arena media a limo fino, aunque tamaños de arena media fina (180-250µm) son preferentes, ya que tamaños menores pueden llevar a una subestimación de edades, principalmente para edades mayores a 40.000 años (Timar-Gabor et al., 2017).

Además, si bien tanto feldespatos como cuarzo son posibles de datar, es preferible el uso de cuarzo, ya que su señal luminiscente es estable por más de 10^8 años (reduciendo la pérdida de dosis por efecto térmico o fading anómalo con el tiempo, lo que lleva a rejuvenecimiento de las muestras), es más fácilmente llevada a cero su señal al entrar en contacto con la luz solar (disminuyendo los errores por dosis residual, lo que lleva a envejecimiento de las muestras). Si bien los feldespatos pueden presentar los problemas de bleaching incompleto y fading anómalo, los mismos suelen contener mayor dosis por la presencia en los mismos del ^{40}K , radiactivo, por lo cual pueden ser una buena opción en muestras jóvenes o poco sensibles. Igualmente, hay que tener en cuenta que el problema de bleaching incompleto, que pueden tener ciertas muestras de feldespato (principalmente las movilizadas por ríos y arroyos), puede ser despreciable para muestras de más de 20.000 años (Murray y Olley 2002).

El método mayormente utilizado en la actualidad para dataciones mediante OSL es el método de dosis regenerativa por alícuota sencilla (SAR por su sigla en inglés) (Murray y Olley 2002). Dicho método fue desarrollado por (Murray y Roberts 1998) y luego mejorado por (a. Murray & Wintle, 2000). El mismo logró bajar los niveles de incertidumbre presentados por la técnica hasta aproximadamente un 5% (Murray y Olley 2002).

Dataciones obtenidas mediante OSL han sido contrastadas con otras técnicas, como ser ^{14}C (Murray y Olley 2002; Trandafir et al. 2015) y tefrocronología (Anechitei-Deacu et al. 2014; Constantin et al. 2012), demostrando que se trata de una técnica

de mayor rango dinámico de aplicación, y aun así, de rangos de incertidumbre comprobables. Además de lo anterior, el poder presentar más de una técnica de datación con fechas de rangos concordantes proporciona al trabajo una mayor validez.

3.3.2.2. TL

La geocronología por Termoluminiscencia (TL) se basa en los mismos principios físicos que la geocronología por OSL (Botter-Jensen et al. 2003). La diferencia sustancial entre una y otra técnica es que mientras por OSL el cero o bleaching de la muestra se produce mediante la exposición de la muestra a la luz solar, y su posterior revelado es mediante la iluminación de la muestra, en TL el cero o bleaching es producido por un evento de calentamiento, y su posterior revelado se realiza sometiendo la muestra de manera controlada a temperatura. Por el hecho de tratarse de muestras expuestas a un evento de calentamiento, este método encuentra mayor utilización en el ámbito de la arqueología, donde las piezas cerámicas, así como ladrillos, rocas térmicamente alteradas y tierra quemada, pueden fecharse para obtener el contexto cronológico de dichos materiales, que la mayor parte de las veces son de carácter antrópico.

La termoluminiscencia como método de datación fue propuesta en la década de 1960 (Wintle, 2008), siendo descrita en detalle por Aitken y Mejdahl (1985). Recientemente, el English Heritage publicó una guía precisa en la que se evalúa la aplicabilidad y el potencial actual del método, con ejemplos específicos (Duller, 2008). Con la aparición de la técnica de OSL en 1980 y su creciente evolución, marcada

por el desarrollo del método SAR en el período 1998 – 2003 (Murray y Wintle, 2000, 2003; Murray y Roberts, 1998), la TL ha perdido campo de aplicación. Esto, en conjunto con que las dataciones por TL están relacionadas generalmente a evento antrópicos, contextos en los cuales podemos encontrar materia orgánica fechable mediante ^{14}C , de menor error relativo, ha ido en detrimento de su utilización.

Sin embargo, la técnica de TL, debido a su arraigo en la colectividad científico-arqueológica, y su amplio rango dinámico, sigue teniendo gran importancia en estudios de contextos socio-culturales. Debido a esto, se trata del método más utilizado y descrito de los tratados en el presente manuscrito, lo que se ve reflejado en los numerosos trabajos que presentan, a modo de resumen, sus atribuciones principales (Liritzis et al. 2013; Wintle, 2008).

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con la sistematización de la información existente sobre la situación actual de la Geocronología de Uruguay, remarcamos que: a) el nacimiento de la misma se encuentra estrechamente vinculada a las investigaciones arqueológicas; b) su desarrollo actual se relaciona con un proceso interdisciplinario que influye en la evolución de las técnicas de datación utilizadas hasta el momento y al desarrollo de otras nuevas; c) la metodología mayormente utilizada ha sido la de ^{14}C evidencia en el 80% del relevamiento bibliográfico; y d) nuevas aplicaciones de las técnicas de datación en un marco de investigación ecológico ambiental han colaborado al desarrollo,

en los últimos años, de otras técnicas como ser $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ y luminiscencia.

La técnica de $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$ permite obtener datos precisos para sedimentos recientes, con un rango dinámico que abarca desde 150 años antes de la fecha de medición hasta la misma. Como contrapartida encontramos que dicha técnica presenta la debilidad de basarse en supuestos, que de no cumplirse darán modelos deposicionales erróneos. Es por ello que se recomienda que los resultados obtenidos mediante esta técnica sean cotejados, por lo menos en un punto, por otras metodologías de datación.

Para el caso de OSL el rango dinámico de aplicación abarca desde aproximadamente 500.000 años anteriores a la fecha de enterramiento del material hasta 10 años antes de la toma de la muestra. La evolución de la metodología utilizada permite disminuir la incertidumbre del método hasta niveles de, aproximadamente, 5% de la edad calculada. Pese al amplio rango dinámico de aplicación que presenta la técnica y que se ha logrado disminuir significativamente la incertidumbre del método, es posible la aparición de uno o más de los siguientes problemas: a. baja sensibilidad de la muestra a la radiación ambiental del sitio de enterramiento; b. que la puesta a cero de las cargas atrapadas sea insuficiente por su exposición insuficiente a la luz entre períodos de enterramientos sucesivos; y c. el supuesto de que la dosis ambiental medida en el suelo circundante se mantuvo constante desde el momento de enterramiento de la muestras. Estos problemas pueden llevar a que una muestra no sea fechable, o que la datación obtenida de la misma no sea correcta.

Por último, la técnica de TL presenta un rango dinámico de aplicación que abarca entre 200.000 años anteriores al momento de calentamiento y enterramiento del material hasta 50 años antes del muestreo. Esta técnica presenta un amplio rango de aplicación, así como la ventaja de obtener en forma directa la edad de un material cultural como la cerámica, al datar el evento térmico. No obstante, la misma presenta como desventaja la posible aparición de uno de los siguientes problemas: a. baja sensibilidad de la muestra a la radiación ambiental del sitio de enterramiento; b. que la puesta en cero de las cargas atrapadas sea insuficiente por haber sido sometidas a un evento de calentamiento de temperatura insuficiente; y c. el supuesto de que la dosis ambiental medida en el suelo circundante se mantuvo constante desde el momento de enterramiento de la muestras, con el agregado de que la muestra luego de haber sido sometida a un evento térmico la mayor parte de las veces no fue inmediatamente sepultada. Esto último daría como resultado de la datación la fecha de enterramiento y no la de fabricación del material, o en su defecto una edad mínima del artefacto.

Si bien la geocronología se ha erigido como una herramienta fundamental para incorporar la variable temporal en diversos campos de investigación, deben contemplarse sus diversas limitaciones. En este sentido, consideramos que es de suma importancia tener un amplio conocimiento del contexto de proveniencia de las muestras a datar, así como sus características particulares, para cumplir con las suposiciones realizadas para la aplicación de cada uno

de los métodos. Asimismo, se recomienda la utilización en conjunto de múltiples herramientas geocronológicas que brindaran confiabilidad y solidez a los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

- AITKEN, M. J.; MEJDAHL, V. Thermoluminescence dating, v. 359. Academic Press London. 1985.
- ALVARENGA, H.; JONES, W.; RINDERKNECHT, A. The youngest record of phorusrhacid birds (Aves, Phorusrhacidae) from the late Pleistocene of Uruguay. *Neues Jahrbuch Fur Geologie Und Palaontologie - Abhandlungen*, 256(2):229–234. 2010. Disponible en: <<https://doi.org/10.1127/0077-7749/2010/0052>>. Acceso: 10. mayo. 2018.
- ANECHITEI-DEACU, V.; TIMAR-GABOR, A.; FITZSIMMONS, K. E.; VERES, D.; HAMBACH, U. Multi-method luminescence investigations on quartz grains of different sizes extracted from a loess section in southeast Romania interbedding the campanian ignimbrite ash layer. *Geochronometria*, v. 41, n. 1, p. 1–14. 2014. Disponible en: <<https://doi.org/10.2478/s13386-013-0143-4>>. Acceso: 18.abril.2018
- ARREDONDO, H. Informe preliminar sobre la isla de Vizcaíno, arqueología de la boca del río Negro. *Revista Sociedad Amigos de la Arqueología* Tomo I, p. 7-45. 1927.
- AUSTRAL, A. Arqueología de urgencia en el yacimiento de Bañadero. Departamento de Salto. Uruguay. En Seminario sobre Medio Ambiente y Represas, n. 2, p. 3-20. 1977. Universidad de la República - Facultad de Humanidades y Ciencias, Montevideo.
- AUSTRAL, A. La campaña de 1989 en el sitio Paypaso, Río Quaraí, Dpto. Artigas, Rep. Oriental del Uruguay. En: *Actas y Memorias del Congreso Nacional de Arqueología Argentina*, Revista del Museo de Historia Natural de San Rafael, XIV n. 1/4, p. 365. 1994.
- BAEZA, J. Los fechados radiocarbónicos de Salto Grande. En *Estado actual de las investigaciones arqueológicas en Uruguay*. 1985. Centro de Estudios Arqueológicos, Montevideo.
- BAEZA, J. El poblamiento aborigen. En *Río Negro – Historia General de Aníbal Barrios Pintos*, Separata I, p. 59-68. 2005. Tradinco, S.A.
- BAEZA, J. Algunas consideraciones sobre la existencia de movimientos isostáticos durante el cuaternario reciente en la costa del Río de La Plata. El caso del departamento de Colonia. En *Actas del II Congreso Latinoamericano de Arqueometría*, p. 381-390. 2011. Lima – Perú.
- BAEZA, J.; TADDEI, A.; FEMENÍAS, J.; RODRÍGUEZ, O.; MELGAR, W.; DÍAZ, A.; FORNARO, M. Investigaciones Arqueológicas en el Área de Salto Grande: Tres Primeros Radiocarbonos. En *V Encuentro de Arqueología del Litoral*. p. 67-88. 1977. Ministerio de Educación y Cultura e Intendencia Municipal de Río Negro, Uruguay.
- BINFORD, L.R. En busca del Pasado. Descifrando el registro arqueológico, Barcelona, Crítica. 2009.
- BORETTO, R.; BERANAL, R.; SCHMITZ, P.I.; BASILE BECKER, I. Arqueología en el Departamento de Río Negro (R.O. del Uruguay). Esquema tentativo de una secuencia cronológica para sitios del Río Uruguay y Río Negro. En *Primer Congreso Nacional de Arqueología - Segundo Encuentro de Arqueología del Interior*, coordinado por R. Boretto y R. Bernal, p. 1-16. 1973. Museo Municipal de Historia Natural de Río Negro.
- BORETTO, R.; SCHMITZ, I. Arqueología en el Departamento de Río Negro. Esquema tentativo de una secuencia cronológica para sitios del Río Uruguay y Río Negro. Resultados parciales a diciembre de 1973. En *Segundo Congreso Nacional de Arqueología*, p. 215-251. 1975. Museo Municipal de Historia Natural de Río Negro, Río Negro.
- BÓRMIDA, M. Las industrias líticas precerámicas del Arroyo Catalán Chico y el Río Cuareim (Departamento de Artigas) República Oriental del Uruguay. *Revista di Scienze Preistoriche*, v. 19, n. 1-4, p. 195-232. 1964.
- BOTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. ELSEVIER SCIENCE B.V. 2003.

- BRACCO, R., Montículos de la cuenca de la Laguna Merín: tiempo, espacio y sociedad. *Latin American Antiquity*, v. 17, n. 4, p. 511-540. 2006.
- BRACCO, R.; DEL PUERTO, L.; INDA, H.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. Un aporte crítico a partir de "Comentarios sobre Montículos de la Cuenca de la Laguna Merín: Tiempo, Espacio y Sociedad". *Latin American Antiquity* v. 19, n. 3, p. 325-331. 2008.
- BRACCO, R.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F.; INDA, H.; DEL PUERTO, L.; CASTIÑEIRA, C.; PANARIO, D. Niveles Relativos del Mar durante el Pleistoceno final - Holoceno en la costa del Uruguay. En: F. García-Rodríguez (Comp.) *El Holoceno en la Zona Costera del Uruguay*. UCUR-UdelaR, Montevideo, p. 65- 94. 2011.
- BRACCO, R.; URES, C. Ritmos y dinámicas constructivas de las estructuras monticulares. Sector sur de la cuenca de la laguna Merín, Uruguay. En JM López Mazz y M. Sans (Comp.) *Arqueología y Bioantropología de las Tierras Bajas*. p.13-33. 1999. FHCE, UdelaR.
- BROCHADO, J.P.; SCHMITZ, I.; DIAS, O.JR.; EVANS, C.; PEROTA, C. *Arqueologia Brasileira em 1968: Um relatório preliminar sobre o PRONAPA*. Publicações Avulsas do Museu Paraense Emilio Goeldi, n. 12, p.1-40. 1969.
- BROWNE, E.; TULI, J. K. Nuclear Data Sheets for A = 137. *Nuclear Data Sheets*, v. 108, n. 10, p. 2173–2318. 2007. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.nds.2007.09.002>>. Acceso: 10. mayo.2018.
- BUENO, C.; BRUGNOLI, E.; FIGUEIRA, R.; MUNIZ, P.; FERREIRA, P. A. L.; RODRÍGUEZ, F. G. Historical economic and environmental policies in fluencing trace metal inputs in Montevideo Bay Río de la Plata. *MPB*, p. 6–11. 2016. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.082>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- BURONE, L.; MICHAELOVITCH DE MAHIQUES, M.; LOPES FIGUEIRA, R.S.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F.; SPRECHMANN, P.; ALVAREZ, Y.; MUNIZ, P.; BRUGNOLI, E.; VENTURINI, N.; DE MELLO SOUSA, S.; CENTURION, V. Evolución paleoambiental de la bahía de Montevideo (Uruguay). Bases para el establecimiento de un modelo ambiental. En Felipe García-Rodríguez (Ed.) *El Holoceno en la zona costera de Uruguay*, p.197-227. 2011. Universidad de la Republica, Montevideo.
- CABRERA, L. Panorama retrospectivo y situación actual de la Arqueología uruguaya. Primer Encuentro de Antropología, 1988. Universidad de la República, Montevideo.
- CAI, Y.; WANG, X.; WU, Y.; LI, Y.; YA, M. Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the continental shelf of the East China Sea. *Environmental Pollution*. 2016. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.053>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- CAMPA, R.; D. VIDART. *El Catalanense*. Una industria de morfología protolítica en el Uruguay. *Amerindia* n. 1, p. 87-100. 1962.
- CAPDEPONT, I. *Arqueología de sociedades indígenas del litoral del río Uruguay*. Paisajes y ocupaciones humanas. PUBLICIA. 2013.
- CAPDEPONT, I.; CASTIÑEIRA, C.; DEL PUERTO, L.; FERNÁNDEZ, G. Desarrollo de las ocupaciones humanas durante el Holoceno en la cuenca de la Laguna de Castillos (Uruguay): síntesis y actualización de las investigaciones arqueológicas. *Tessituras* v. 4, n. 1, p. 53-93. 2016.
- CAPDEPONT, I.; PINTOS, S. Manifestaciones funerarias de los constructores de cerritos: enterramientos humanos en los túmulos de la Laguna de Castillos, Depto. de Rocha, Uruguay. En: Mazzanti, Diana; Berón, Mónica; Oliva, Fernando (Eds.). *Del mar a los salitrales: Diez mil años de historia Pampeana en el umbral del tercer milenio*. Mar del Plata, p. 107-120. 2002.
- CAPDEPONT, I.; PINTOS, S. Manejo y aprovechamiento del medio por parte de los grupos constructores de montículos: Cuenca de la laguna de Castillos, Rocha, Uruguay. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* n. 31, p.117-132. 2006.
- CASTILLO, A. *Arqueología de Río Negro* (Uruguay). *Revista do CEPA* v. 24, n. 31, p. 71-94. 2001.

- CASTILLO, A. Excavación y Museo: Profundizando en el conocimiento de los grupos ceramistas del litoral (Río Negro-Uruguay). En *La Arqueología Uruguaya ante los desafíos del Nuevo Siglo*, editado por L. Beovide, I. Barreto y C. Curbelo, CD-ROM, ISBN 9974-7811-0-8. 2004. Montevideo.
- CASTIÑEIRA, C.; BRACCO, R.; PANARIO, D.; GUTIERREZ, O. Concheros en la costa atlántica uruguaya y su vinculación con la dinámica regional. En *Arqueología Argentina en los inicios de un nuevo siglo*, p. 633-644. 2010.
- CHANG, Y.; BERELSON, W. M.; LI, H. AMS ^{14}C and ^{210}Pb dating on a 51-cm sediment core from Santa Barbara Basin, CA, old carbon source, *Geophysical Research Abstracts* v. 19, n. 3, p. 11308. 2017.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. 1997. Disponible en: <<https://doi.org/10.1142/2781>>. Acceso: 20 abril 2018.
- CONSTANTIN, D.; TIMAR-GABOR, A.; VERES, D.; BEGY, R.; COSMA, C. SAR-OSL dating of different grain-sized quartz from a sedimentary section in southern Romania interbedding the Campanian Ignimbrite/Y5 ash layer. *Quaternary Geochronology* n. 10, p. 81–86. 2012. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.01.012>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- CÓRDOBA, F. E.; PIOVANO, E. L.; GUERRA, L.; MULSOW, S.; SYLVESTRE, F.; ZÁRATE, M. Independent time markers validate ^{210}Pb chronologies for two shallow Argentine lakes in Southern Pampas. *Quaternary International* n. 438, p. 175–186. 2017. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.07.003>>. Acceso: 20 abril 2018.
- CROZAZ, G.; PICCIOTTO, E.; DE BREUCK, W. Antarctic snow chronology with Pb 210. *Journal of Geophysical Research* v. 69, n. 12, p. 2597–2604. 1964. Disponible en: <<https://doi.org/10.1029/JZ069i012p02597>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- CRUSIUS, J.; ANDERSON, R. F. Sediment focusing in six small lakes inferred from radionuclide profiles. *Journal of Paleolimnology* v. 13, n. 2, p. 143–155. 1995. Disponible en: <<https://doi.org/10.1007/BF00678103>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- DEL PUERTO, L.; GARCÍA RODRÍGUEZ, F.; BRACCO, R.; BLASI, A.; INDA, H.; MAZZEO, N.; RODRÍGUEZ, A. Evolución climática Holocénica para el Sudeste del Uruguay: Análisis Multi-Proxy en Testigos de Lagunas Costeras. En: F. García-Rodríguez (Comp.) *El Holoceno en la Zona Costera del Uruguay*. UCUR-UdelaR, Montevideo, p. 117-154. 2011.
- DEL PUERTO, L.; GARCÍA RODRÍGUEZ, F.; BRACCO, R.; INDA, H.; CAPDEPONT, I.; CASTIÑEIRA, C.; BLASI, A.; FORT, H.; MAZZEO, N. Historia ambiental y dinámica cultural para el Holoceno medio y tardío en el este del Uruguay. En: *En clave inter. Procesos, contextos y resultados del trabajo interdisciplinario*, p. 99-109. 2012. Espacio Interdisciplinario, Universidad de la República, Montevideo.
- DÍAZ, A. Arqueología de Salto Grande: secuencia cultural resultante de las investigaciones realizadas en la Isla de Arriba y del Medio (Uruguay). En *V Encuentro de Arqueología del Litoral*, p. 155-164. 1977. Ministerio de Educación y Cultura e Intendencia Municipal de Río Negro, Uruguay.
- DULLER, G. A. T. Luminescence Dating: guidelines using luminescence dating in archaeology. *English heritage*. 2008.
- ERCHINI, C.; FERRARI, A.; TOBELLA, M.; SOSA, M. Looking at the sea: Mt Site, River Plate Coast, Canelones, Uruguay. *Quaternary International* n. 373, p. 34–44. 2015. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.02.029>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- FARIAS GLUCHY, M.E. El guaraní arqueológico meridional: entre el axioma y la heterodoxia. Tesis Doctoral, 2005. PUCRS. Río Grande del Sur.
- FARIÑA, R. Taphonomy and Palaeoecology of the South American giant mammals. En *Current Topics in Taphonomy and Fossilization*, Renzi M, Pardo A., Belinchón M., Peñalver E., Montoya P., Márquez-Aliaga A. (Eds.), p. 97-113. 2002. Valencia.
- FARIÑA, R.; CASTILLA, R. Earliest evidence for human-megafauna interaction in the

- Americas. – In: Corona, M.E. y Arroyo-Cabral, J. (Eds.), Human and Faunal Relationships Reviewed: An Archaeozoological Approach. BAR 1627, p.31-33. 2007.
- FARIÑA, R.; TAMBUSO, S.; VARELA, L.; CZERWONOGORA, A.; DI GIACOMO, A.; MUSSO, M.; BRACCO, R.; GASCUE, A. Arroyo del Vizcaíno, Uruguay: a fossil-rich 30-ka-old megafaunal locality with cut-marked bones. *Proc. R. Soc. B* n. 281, p. 2013-2211. 2014. Disponible en: <<http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2013.2211>>. Acceso: 21 abril 2018.
- FONTANA COMPANY, M. Etnografía Uruguaya. Informe sobre la exploración de un túmulo indígena en Punta Chaparro (Colonia – Río Uruguay). *Revista de la Sociedad Amigos de la Arqueología* II, p. 331-349. 1928.
- GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. Estudio paleolimnológico de lagunas de Rocha, Castillos y Blanca, sudeste del Uruguay. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias-PEDECIBA Biología, p. 176. 2002. Universidad de la Republica. Montevideo.
- GARCÍA-RODRÍGUEZ, F.; STUTZ, S.; INDA, H.; DEL PUERTO, L.; BRACCO, R.; PANARIO, D. A multiproxy approach to infer Holocene paleobotanical changes linked to sea-level variation, paleosalinity levels and shallow lake alternative states in Negra Lagoon, SE Uruguay. *Hydrobiologia* v. 646, n. 1, p. 5-20. 2010.
- GARCÍA-RODRÍGUEZ, F.; MAZZEO, N.; SPRECHMANN, P.; METZELTIN, D.; SOSA, F.; TREUTLER, H.C.; RENOM, M.; SCHARF, B.; GAUCHER, C. Paleolimnological assessment of human impacts in Lake Blanca, SE Uruguay. *Journal of Paleolimnology* n. 28, p. 457–468. 2002.
- GUIDÓN, N. Los sitios de las islas. El sitio Y58. En *Misión de Rescate Arqueológico de Salto Grande*, Tomo II, n. 1, p. 433-572, 1989a. Ministerio de Educación y Cultura, Montevideo.
- GUIDÓN, N. Conclusión general del sitio. En *Misión de Rescate Arqueológico de Salto Grande*, Tomo II, n. 1, pp. 232, 1989b. Ministerio de Educación y Cultura, Montevideo.
- GOLDBERG, E. D. Geochronology with ²¹⁰Pb. In: IAEA (ed.), *Symposium on Radioactive Dating*. International Association of Hydrological Sciences Publication, Vienna, Austria, p. 122–130. 1963.
- HILBERT, K. Aspectos de la Arqueología en el Uruguay. Mainz am Rhein: von Zabern, *Materialien zur allgemeinen und vergleichenden Archäologie* 44, 1991. ALEMANIA.
- HU, G.; YI, C.; ZHANG, J.; CAO, G.; PAN, B.; LIU, J.; JIANG, T.; YI, S.; LI, D.; HUANG, J. Chronology of a lacustrine core from Lake Lingko Co using a combination of OSL, ¹⁴C and ²¹⁰Pb dating: implications for the dating of lacustrine sediments from the Tibetan Plateau. *Boreas* 47, n. 2, p. 656–670. 2018. Disponible en: <<https://doi.org/10.1111/bor.12291>>. Acceso: 20 abril 2018.
- INDA, H. El Antropoceno en el sudeste del Uruguay: causas, indicadores y consecuencias. Tesis doctoral, facultad de Ciencias -PEDECIBA, Biología, 2017. Universidad de la República, Montevideo.
- INDA, H.; DEL PUERTO, L.; CAPDEPONT, I.; BRACCO, R. Formation processes of coastal archaeological sites: A changing prehistoric scenario on the Atlantic shore of Uruguay. *Geoarchaeology*, p. 1–13, 2017.
- INDA, H.; GARCIA-RODRIGUEZ, F.; DEL PUERTO, L.; ACEVEDO, V.; METZELTIN, D.; CASTINEIRA, C.; BRACCO, R. Y ADAMS, J. B. relationships between trophic state, paleosalinity and climatic changes during the first Holocene marine transgression in Rocha Lagoon, southern Uruguay. *Journal of Paleolimnology* 35, p. 699-713. 2006.
- INDA, H.; GARCIA-RODRIGUEZ, F.; DEL PUERTO, L.; MAZZEO, N.; LOTTER, A.; BRACCO, R.; IGLESIAS, C.; FOSALBA, C.; STUTZ, S.; LOPES, R.; BURONE, L. Y MICHAEOLOVITCH, M. Holocene palaeoenvironmental reconstruction and recent human impact in Laguna del Diarrio, SE Uruguay. In *Book of Abstracts: Structure and function of world shallow lakes*, p. 77. 2008. Punta del Este, Maldonado.
- IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. Clarendon Press. 1992.

- Disponibile en: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:25066379. Acceso: 10. mayo. 2018.
- JONES, W.; RINDERKNECHT, A.; ALVARENGA, H.; MONTENEGRO, F.; UBILLA, M. The last terror birds (Aves, Phorusrhacidae): new evidence from the late Pleistocene of Uruguay. *PalZ* v. 92, n. 2, p. 365–372. 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s12542-017-0388-y>. Acceso: 21 abril 2018.
- KOIDE, M.; BRULAND, K. W.; GOLDBERG, E. D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 37, n. 5, p. 1171–1187. 1973. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90054-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90054-9). Acceso: 10. mayo. 2018.
- KOIDE, M.; SOUTAR, A.; GOLDBERG, E. D. Marine geochronology with ²¹⁰Pb. *Earth and Planetary Science Letters* v. 14, n. 3, p. 442–446. 1972. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90146-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90146-X). Acceso: 10 mayo 2018.
- KRISHNASWAMY, S.; LAL, D.; MARTIN, J. M.; MEYBECK, M. Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters* v. 11, n. 1–5, p. 407–414. 1971. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(71\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90202-0). Acceso: 21 abril 2018.
- LEGOUPIL, D. Excavación IX-77. En: *Misión de Rescate Arqueológico de Salto Grande*, Tomo II, n. 1, p. 452-468. 1989. Ministerio de Educación y Cultura, Montevideo.
- LIRITZIS, I.; SINGHVI, A. K.; FEATHERS, J. K.; WAGNER, G. A.; KADEREIT, A.; ZACHARIAS, N.; LI, S.-H. Luminescence Dating in Archaeology, Anthropology, and Geoarchaeology. 2013. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00170-8>. Acceso: 10 mayo 2018.
- LÓPEZ MAZZ, J.M. El Fósil que no Guía, y la Formación de los Sitios Costeros. En *Arqueología en el Uruguay*, editado por M. Consens, J.M. López Mazz y C. Curbelo, p. 92-105. 1995. Surcos srl, Montevideo
- LÓPEZ MAZZ, J.M. Some aspects of the French influence upon Uruguayan and Brazilian archaeology. En *Archaeology in Latin America*, editado por Gustavo G. Politis and Benjamin Alberti, p. 36-56. 1999. Routledge, Londres.
- LÓPEZ MAZZ, J.M. Early human occupation of Uruguay. *Radiocarbon database and archaeological implications*. *Quaternary International* n. 301, p. 94-103. 2013.
- LÓPEZ MAZZ, J.M.; R. BRACCO. Cazadores-Recolectores de la Cuenca de la laguna Merín: aproximaciones teóricas y modelos arqueológicos. En JL Lanata y L. Borrero (Eds) *Arqueología de Cazadores-Recolectores, Límites, Casos y Aperturas*, p. 51-64. 1994. *Arqueología Contemporánea. Edición Especial*, Buenos Aires.
- LÓPEZ MAZZ, J.M.; GASCUE, A.; MORENO, F. Arqueología de los cerritos costeros en el sitio Estancia la pedrera. En: JM. Lopez Mazz y A. Gascue (Comp.) *Arqueología prehistórica uruguaya en el siglo XXI*, p. 67-84. 2009a. Biblioteca Nacional y Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación, Universidad de la Republica.
- LÓPEZ MAZZ, J.M.; MORENO, F.; VILLARMARZO, E.; GASCUE, A. Apuntes para una arqueología costera y del cabo Polonio En: JM. Lopez Mazz y A. Gascue (Comp.) *Arqueología prehistórica uruguaya en el siglo XXI*, p. 39-66. 2009. Biblioteca Nacional y Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación, Universidad de la Republica.
- LÓPEZ MAZZ, J.M.; SOTELO, M.; MAROZZI, O.; AGUIRREZÁBAL, D. Tecnología lítica en Holoceno temprano del Este de Uruguay. *Revista de ARQUEOLOGÍA* v. 27, n. 2, p. 170-179. 2014.
- MARRERO, A.; TUDURÍ, A.; PÉREZ, L.; CUÑA, C.; MUNIZ, P.; LOPES FIGUEIRA, R.; MICHAELOVITCH DE MAHIQUES, M.; ALVES DE LIMA FERREIRA, P.; PITTA UEROVÁ, D.; HANEUTH, T.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. Cambios históricos en el aporte terrígeno de la cuenca del Río de la Plata sobre la plataforma interna uruguaya. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* v. 21, n. 2, p. 165-179. 2014.
- MARTÍNEZ, S.; ROJAS, A.; UBILLA, M.; VERDE, M.; PEREA, D.; PIÑEIRO, G.

- Molluscan assemblages from the marine Holocene of Uruguay: Composition, geochronology, and paleoenvironmental signals. *Ameghiniana* v. 43, n. 2, p. 385–398. 2006.
- MARTÍNEZ, S.; UBILLA, M. El Cuaternario en el Uruguay. En: *Cuencas Sedimentarias del Uruguay: Geología, paleontología y recursos naturales. Cenozoico*. Veroslacky, G., Ubilla, M. y S. Martínez (Eds.), DIRAC, p.195-227. 2004.
- MENEGHIN, U. URUPEZ Primeros registro radiocarbónicos (C-14) para un yacimiento con puntas líticas pisciformes del Uruguay. *ORIGENES* n. 2, p. 1-31. 2004. Fundación Arqueología Uruguay.
- MENEGHIN, U. Un nuevo registro radiocarbónico (C-14) en el yacimiento URUPEZ II, Maldonado, Uruguay. *ORIGENES* n. 5, p. 1-7. 2006. Fundación Arqueología Uruguay.
- MENEGHIN, U. Informe preliminar de la segunda campaña de excavaciones de URUPEZ II (Depto. De Maldonado, Uruguay) *ORIGENES* n. 12, p. 1-25. 2014. Fundación Arqueología Uruguay.
- MIL-HOMENS, M.; VICENTE, M.; GRIMALT, J. O.; MICAEL, C.; ABRANTES, F. Reconstruction of organochlorine compound inputs in the Tagus Prodelta. *Science of The Total Environment* n. 540, p. 231–240. 2016. Disponible en: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.009>. Acceso: 21 abril 2018.
- MURRAY, A.; WINTLE, A. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurement* n. 32, p. 57–73. 2000. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00253-X](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00253-X). Acceso: 10 mayo 2018.
- MURRAY, A. S.; OLLEY, J. M. Precision and accuracy in the optically stimulated luminescence dating of sedimentary quartz: A status review. *Geochronometria* n. 21, p.1–16. 2002. Disponible en: http://www.geochronometria.pl/geo_21.html. Acceso: 20 abril 2018.
- MURRAY, A. S.; ROBERTS, R. G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. *Radiation Measurements* v. 29, n. 5, p. 503–515. 1998. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(98\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(98)00044-4). Acceso: 10 mayo 2018.
- MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G. The single aliquot regenerative dose protocol: Potential for improvements in reliability. In *Radiation Measurements* n. 37, p. 377–381. 2003. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(03\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(03)00053-2). Acceso: 10 mayo 2018.
- PENINO, R. Y A. SOLLAZO. 1927. El paradero charrúa del puerto de Las Tunas y su alfarería. *Revista Sociedad de Amigos de la Arqueología*. Tomo 1:151 - 160.
- PINTOS, S. Túmulos, caciques y otras historias. Cazadores recolectores complejos en la cuenca de la Laguna de Castillos, Uruguay. *Rev. Complutum* n. 10, p. 213-226. 1999.
- PUENTE, I. La historia de la medición del tiempo y la noción de tiempo. (n.d.).
- RENFREW, C.; BAHN, P. *Arqueología: teorías, métodos y práctica*. Madrid, Akal. 1993.
- RINK, W. J.; THOMPSON, J. W. (Eds.). *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer. 2015.
- SANCHEZ-CABEZA, J.A.; DÍAZ-ASENCIO, M.; RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C. *Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ²¹⁰Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones*. Organismo Internacional de Energía Atómica, Centro Internacional de Viena. 2012.
- SERRANO, A. *Etnografía de la Antigua Provincia del Uruguay*. Talleres Gráficos Paraná. 1936.
- SERRANO, A. *Líneas fundamentales de la Arqueología del Litoral - una tentativa de periodización*. Dirección General de Publicaciones, Córdoba, Argentina. 1972.
- SHAMSUZZOHA BASUNIA, M. Nuclear Data Sheets for A = 210. *Nuclear DATA SHEETS* n. 121, p. 561–694. 2014. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.nds.2014.09.004>. Acceso: 20 abril 2018.
- SUÁREZ, R. Paleoindian occupations in Uruguay. *Current Research in the Pleistocene* n. 17, p. 78-80. 2000.

- SUÁREZ, R. La arqueología de los primeros americanos en Uruguay. Componentes paleoindios de los Ríos Uruguay – Cuereim y asociación entre cazadores humanos y fauna pleistocena en el sitio Pay Paso 1. En: La Arqueología ante los desafíos del nuevo siglo, Beovide, L.; Curbelo, C. y I. Barreto (Eds), Cd ISBN: 9974-7811-08, Montevideo, 41p. 2004.
- SUÁREZ, R. Arqueología durante la transición Plesitoceno-Holoceno: componentes paleoindios, organización de la tecnología lítica y movilidad de los primeros americanos en Uruguay. Tesis Doctoral. 2009.Universidad Nacional de la Plata, La Plata
- SUAREZ, R.; PIÑEIRO, G.; BARCELO, F. Living on the river edge: The Tigre site (K-87) new data and implications for the initial colonization of the Uruguay river basin. Quaternary International n. 473, p. 242-260. 2018.
- TADDEI, A. Un yacimiento Precerámico en el Uruguay. Baessler - Archiv. Neue Folge Band n. 12, p. 317-372. 1964. Verlag Von Dietrich Reimer, Berlín.
- TIMAR-GABOR, A.; BUYLAERT, J. P.; GURALNIK, B.; TRANDAFIR-ANTOHI, O.; CONSTANTIN, D.; ANECHITEI-DEACU, V.; JAIN, M.; MURRAY, A. S.; PORAT, N.; HAO, Q.; WINTLE, A. G. On the importance of grain size in luminescence dating using quartz. Radiation Measurements n. 106, p. 464–471. 2017.Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.01.009>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- TRANDAFIR, O.; TIMAR-GABOR, A.; SCHMIDT, C.; VERES, D.; ANGHELINU, M.; HAMBACH, U.; SIMON, S. OSL dating of fine and coarse quartz from a Palaeolithic sequence on the Bistrita Valley (Northeastern Romania). Quaternary Geochronology n. 30, p. 487–492. 2015. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2014.12.005>>. Acceso: 10 mayo 2018.
- TYLMANN, W.; BONK, A.; GOSLAR, T.; WULF, S.; GROSJEAN, M. Calibrating²¹⁰Pb dating results with varve chronology and independent chronostratigraphic markers: Problems and implications. Quaternary Geochronology n. 32, p. 1–10. 2016. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.11.004>>. Acceso: 21 abril 2018.
- UBILLA, M. Paleozoología del cuaternario continental de la cuenca norte del Uruguay: Biogeografía, cronología y aspectos climático – ambientales. Tesis Doctoral, PEDECIBA-Biología, 1996. Facultad de Ciencias, Montevideo.
- UBILLA, M.; PEREA, D. Quaternary vertebrates of Uruguay: biostratigraphic, biogeographic and climatic overview. Quaternary of South America and Antarctic Peninsula n. 12, p. 75-90. 1999.
- WINTLE, A. G. Fifty years of luminescence dating. Archaeometry v. 50, n. 2, p. 276–312. 2008. Disponible en: <<https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00392.x>>. Acceso: 10. mayo.2018.
- YANG, R.; XIE, T.; YANG, H.; TURNER, S.; WU, G. Historical trends of organochlorine pesticides (OCPs) recorded in sediments across the Tibetan Plateau. Environmental Geochemistry and Health. 2017. Disponible en: <<https://doi.org/10.1007/s10653-017-9908-7>>. Acceso: 20. abril.2018.