

ANÁLISIS Y DESTINO DE LOS NUEVOS CONTAMINANTES EMERGENTES  
EN EL AGUA.

JESSICA XIMENA CRUZ CARRILLO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
ESPECIALIZACION EN QUIMICA AMBIENTAL  
BUCARAMANGA  
2016

ANÁLISIS Y DESTINO DE LOS NUEVOS CONTAMINANTES EMERGENTES  
EN EL AGUA.

JESSICA XIMENA CRUZ CARRILLO

Trabajo de Investigación para optar al título de  
ESPECIALISTA EN QUIMICA AMBIENTAL

Director

JESÚS OLIVERO VERBEL  
Químico Farmacéutico, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
ESPECIALIZACION EN QUIMICA AMBIENTAL  
BUCARAMANGA  
2016

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. CONTAMINANTES EMERGENTES	18
2. CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES	19
2.1 MEDICAMENTOS	19
2.2 NANOMATERIALES	23
2.3 COMPUESTOS EMPLEADOS EN ESTILO DE VIDA Y ASEO	24
2.4 DROGAS ILÍCITAS	27
2.5 PLAGUICIDAS Y PESTICIDAS	27
2.6 RETARDANTES DE LLAMA	31
3. TÉCNICAS DE DETECCIÓN	33
3.1 TÉCNICAS USADAS EN EL TRATAMIENTO	34
3.1.1 EXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA (LLE).	34
3.1.2 MICROEXTRACCIÓN - EMULSIFICACIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS (USAEME).	34
3.1.3 EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE).	35
3.1.4 MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPME).	35
3.1.5 EXTRACCIÓN POR SORCIÓN EN BARRA MAGNÉTICA AGITADORA (SBSE).	36
3.1.6 NUEVAS TENDENCIAS EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA MATRICES LÍQUIDAS.	36

3.2	TÉCNICAS UTILIZADAS EN ETAPA DE ANÁLISIS Y DETECCIÓN	37
3.2.1	Cromatografía de gases (GC).	37
3.2.2	Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).	38
3.2.3	Espectrometría de masas como detección para cromatografía.	39
4.	TRATAMIENTO DE ELIMINACIÓN	42
4.1	TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	42
4.2	TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS	43
4.2.1	Empleo de adsorbentes.	43
4.2.2	Ultrafiltración (UF).	44
4.2.3	Nanofiltración con membranas.	44
4.2.4	Ósmosis inversa (RO).	44
4.2.4	Oxidación.	45
5.	CONCLUSIONES	48
	BIBLIOGRAFIA	79
	ANEXOS	81

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. CE en aguas superficiales y residuales de Bogotá – Colombia. <sup>41</sup>	20
---	----

## LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Vías de incorporación de los contaminantes en cuerpos de agua. <sup>15</sup>	16
Ilustración 2. Principales cambios causados por la nicotina. <sup>69</sup>	25
Ilustración 3. Las 12 Sustancia tóxicas más utilizadas en el mundo. <sup>117</sup>	28
Ilustración 4. Etapas generales necesarias en el proceso de detección. <sup>15</sup>	33

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Permiso de reproducción de la Tabla No. 1

81

## LISTA DE ABREVIATURAS

-OH	Radical hidroxilo
AMPA	Ácido aminometilfosfónico
APCI	Ionización química a presión atmosférica
APEO	Alquinoxipolietoxilado
APPI	Fotoionización a presión atmosférica
B	Sector magnético
BFRs	Retardantes de llama bromados
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
CCL	Lista de contaminantes candidatos
CE	Contaminantes emergentes
CI	Ionización química
CNE	Consejo nacional de estupefacientes
COPs	Compuestos orgánicos persistentes
DAD	Detector de diodo
DBDFE	Decabromodifeniletano
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DCEP	Clortal-dimetil dactal
DD	Dicloro difenil dicloro etano
DDE	Dicloro difenil dicloro etileno
DDT	Dicloro difenil tricloro etano
DLLME	Microextracción líquido-líquido dispersiva
DQO	Demanda química de oxígeno
ECD	Detector de captura de electrones
EI	Impacto electrónico
ESA	Sector eléctrico
ESI	Electrospray
FID	Detector de ionización de llama
FLD	Detector de fluorescencia
FS	Full scan
FT-ICR	Resonancia de ión-ciclotrón por transformada de Fourier
FT-OT	Orbitrap por transformada de Fourier
GC	Cromatografía de gases
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HBCD	Hexabromociclododecano
HCB	Hexaclorobenceno
HCl	Ácido clorhídrico
HF-LPME	Microextracción en fase líquida en fibra hueca
HILIC	Cromatografía de líquidos de interacción hidrófila

HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
HS	Espacio de cabeza estático
IARC	Agencia internacional para la investigación del cáncer
LIT	Trampa de iones bidimensional o lineal
LLE	Extracción en fase líquida
MALDI	Ionización por láser asistida por una matriz
MESI	Extracción en membrana con interfase de sorbente
MIPs	Polímeros de impresión molecular
MMLLE	Extracción líquido-líquido en membrana microporosa
MS/MS	Detector específico
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAC	Carbón activado de potencia
PBDEs	Polibromodifenil éteres
PCB	Policlorobifenilos
PCDD	Dibenzo- <i>p</i> -dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzo- <i>p</i> -furanos policlorados
PC-HFME	Microextracción fibra hueca con cubierta polimérica
PDMS	Polidimetilsiloxano
PFOA	Ácido perfluorooctanoico
PFOS	Ácido perfluorooctanosulfónico
POA	Procesos de oxidación avanzada
Ppb	Partes por billón
Ppm	Partes por millón
PVC	Policloruro de vinilo
Q	Cuadrupolo
QIT	Trampa de iones tridimensional
QqLIT	Cuadrupolo trampa de iones lineal
QqQ	Triple cuadrupolo
QTOF	Cuadrupolo tiempo de vuelo
RAEE	Residuos de equipos eléctricos y electrónicos
RAMs	Materiales de acceso restringido
RO	Ósmosis inversa
SBSE	Extracción adsorbtiva con barra agitadora
SIM	Detector selectivo
SPE	Extracción en fase sólida
SPME	Microextracción en fase sólida
TBBPA	Tatrabromobisfenol A
TCD	Detector de conductividad térmica
TCEP	Tris (2-cloro etil) fosfato
TOF	Tiempo de vuelo
UF	Ultrafiltración
UPLC	Cromatografía líquida de ultra rendimiento
US EPA	Agencia de protección ambiental de Estados Unidos

USAEME Microextracción-emulsificación asistida por ultrasonidos  
UV-vis Ultra violeta visible

## RESUMEN

**TITULO :** ANÁLISIS Y DESTINO DE LOS NUEVOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AGUA\*.

**AUTOR:** JESSICA XIMENA CRUZ CARRILLO\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Contaminante Emergente; Tratamiento de aguas residuales; Contaminación - Efectos adversos

### DESCRIPCION :

El desconocimiento sobre el destino de los productos que a diario consumimos, ha permitido que nuestros ecosistemas, en particular los acuáticos, se contaminen con estos compuestos o sus metabolitos. En general, estas sustancias químicas son denominadas Contaminantes Emergentes (CE), y agrupan aquellos que no son considerados para el análisis de calidad del agua o en regulaciones ambientales; sin embargo, su impacto sobre el medio ambiente y la salud es innegable. Las concentraciones a las que se encuentran son del orden de ppb-ppm, lo cual dificulta su detección, pero el hecho de ser introducidos constantemente en el medio, es preocupante dado que los sistemas actuales de tratamientos de agua residual no son efectivos a la hora de eliminarlos. En esta monografía se hace una revisión sobre los CE asociados por grupos según su uso, tales como medicamentos, nanomateriales, compuestos de estilo de vida y aseo, entre otros, exponiendo los lugares en donde se han detectado y los efectos asociados con su presencia. Adicionalmente fueron revisadas las técnicas de detección que se han usado para este tipo de estudios, obteniendo mejores resultados al integrar LC-MS/MS. Por su parte, los tratamientos de eliminación de los CE con mejores porcentajes de eficiencia son los de oxidación avanzada y osmosis inversa. En Colombia existen algunos estudios sobre CE en cuerpos de agua, y su presencia ha sido evidenciada en estos ecosistemas. Por lo anterior, es necesario invertir en el desarrollo e implementación de nuevos sistemas integrados para el tratamiento del agua que garanticen el control de estas sustancias.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Especialización en Química Ambiental. Director: Jesús Olivero Verbel

## ABSTRACT

**TITLE :** ANALYSIS AND FATE OF EMERGING CONTAMINANTS IN WATER\*.

**AUTHOR:** JESSICA XIMENA CRUZ CARRILLO\*\*

**KEYWORDS:** Emerging Contaminant; Wastewater treatment; Pollution - Adverse effects

### DESCRIPTION:

Ignorance about the fate of the products we consume daily, has allowed our ecosystems, including water, are contaminated with these compounds or their metabolites. In general, these chemical substances are called Emerging Pollutants (EC), and group together those that are not considered for the analysis of water quality or environmental regulations; however, its impact on the environment and health is undeniable. The concentrations to those found are the order of ppb-ppm, making it difficult to detect, but the fact of being introduced is steady in the middle, is worrisome given that the current systems of treatment of wastewater are not effective in to remove them. In this paper a review of the EC associated with groups according to their use, such as drugs, nanomaterials, composites lifestyle and toilet, among others, exposing the places where they were detected and the effects associated with their presence becomes. Additionally they were revised screening techniques that have been used for such studies, obtaining better results by integrating LC-MS / MS. Meanwhile, the removal treatments the EC best efficiency rates are advanced oxidation and reverse osmosis. In Colombia there are some studies on CE in water bodies, and their presence has been demonstrated in these ecosystems. Therefore, it is necessary to invest in the development and implementation of new integrated systems for water treatment to ensure control of these substances.

---

\* Research Work

\*\* Faculty of Sciences. School of Chemical. Specialization in Environmental Chemistry. Director: Jesús Olivero Verbel

## INTRODUCCIÓN

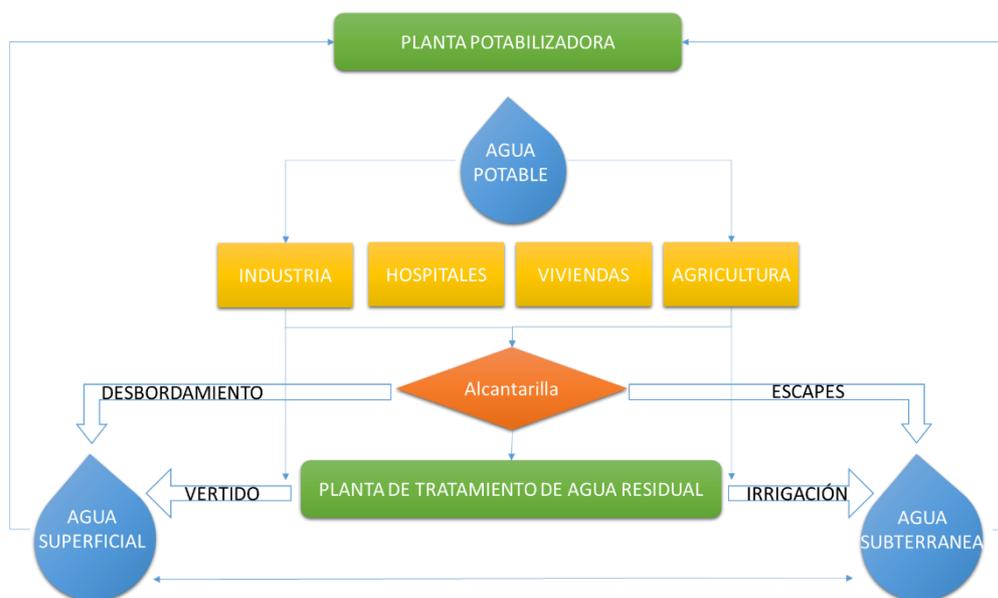
Nuestro hogar, el denominado planeta azul, es un verdadero milagro. Cubierto en un 71% de agua, sustancia indispensable para la vida.<sup>1</sup> El agua es un recurso que debe estar disponible no sólo en la cantidad necesaria sino también con la calidad precisa. Según el estudio nacional del agua realizado en el 2014 por el IDEAM,<sup>2</sup> Colombia tiene un rendimiento hídrico alto, con un promedio equivalente a 6 veces el promedio mundial y a 3 veces el de Latinoamérica; adicionalmente cuenta con reservas de aguas subterráneas que triplican esta oferta y están distribuidas en el 74% del territorio nacional, pero la distribución del agua es desigual para las diferentes áreas hidrográficas, pues zonas con el 80% de la población nacional cuentan con tan solo el 21% de la oferta de agua superficial.

En términos de calidad el agua, en el año 2012 se vertió al sistema hídrico **756.945 t/año** de materia orgánica biodegradable y **918.670 t/año** de materia orgánica no biodegradable, es decir sustancias químicas.<sup>2</sup> Los sistemas hídricos tienen una carga de contaminantes de material biodegradable, no biodegradable, nutrientes, metales pesados y mercurio concentradas en cerca de 150 municipios incluidas ciudades como Bogotá, Medellín, Cali, Barranquilla, Cartagena, Cúcuta, Villavicencio, Manizales y Bucaramanga.<sup>2</sup>

En la actualidad podemos darnos cuenta del grave problema de escasez de agua por el cual estamos pasando y que es cada vez mayor, debido al cambio climático y la desertización del planeta.<sup>3</sup> Adicional al problema de escasez se tiene el problema de contaminación. Los seres humanos formamos parte del propio ciclo del agua (Ilustración 1) y debido al desarrollo de nuestras actividades, incluimos a este ciclo sustancias que por sus aspectos contaminantes no deberían regresar a las fuentes de agua.<sup>4</sup>

El agua es sometida a procesos de descontaminación, intentando regresarla en las mejores condiciones posibles,<sup>5</sup> pero no han sido suficientemente eficientes, puesto que se han detectado contaminantes hoy emergentes (CE) en aguas subterráneas, ríos, lagos y mares,<sup>6-11</sup> dentro de los cuales se encuentran medicamentos, plaguicidas, drogas de abuso, compuestos de estilo de vida y aseo, nanomateriales, retardantes de llama y los metabolitos de las clases de sustancias anteriores.<sup>12</sup> Todos los CE provenientes de estas fuentes terminan en el agua residual (urbanas, industriales, agrícolas, ganaderas), siendo esta el foco de contaminación.<sup>13,14</sup>

Ilustración 1. Vías de incorporación de los contaminantes en cuerpos de agua.<sup>15</sup>



Fuente: Adaptada de la tesis doctoral de Molina J.R<sup>15</sup>

El agua residual se somete a un tratamiento, que no incluye técnicas para la eliminación de CE.<sup>16-18</sup> Esto representa un verdadero problema, puesto que el 6% del agua total presente en la tierra es agua dulce (agua para el consumo humano) y menos del 5% de esta se encuentra en los ríos,<sup>19</sup> y es allí donde se vierte el agua residual. Esto crea una alarma a escala mundial, a la que debemos invertir todo el esfuerzo para implementar nuevos sistemas de tratamiento que incluyan la eliminación de los CE y de esta manera ayudar a remediar el daño causado, además de llevar un control acorde a las investigaciones realizadas, de la calidad del agua considerada como potable.

Gracias a que las técnicas analíticas han evolucionado y en la actualidad hay herramientas más sensibles,<sup>20</sup> es posible que los CE sean detectados a pesar de las bajas concentraciones en las que se encuentran. Estos compuestos han pasado desapercibidos y por ello se sabe poco sobre el impacto que pueden tener en el hombre y en el futuro del mismo; dentro de la poca información disponible, actualmente existen estudios que demuestran sus efectos nocivos sobre organismos animales y vegetales,<sup>21</sup> como cambios mutagénicos en sistemas bacterianos, efectos adversos en la fecundidad y reproducibilidad de peces, entre otros.<sup>21</sup> Aunque están en cantidades pequeñas (del orden de ppb), el hecho de que sean usados frecuentemente hace que la exposición de estos en el medio ambiente sea muy largo; adicionalmente pueden acumularse en los sedimentos, bioacumularse y biomagnificarse en los organismos, llegando a incorporarse a la cadena trófica.<sup>22</sup>

Dependiendo del efecto que estos tengan sobre la salud del ser humano, los CE deben ser sometidos a regulación. El continuo hallazgo de contaminantes altamente peligrosos para el hombre, su dependencia inevitable al ciclo del agua,

y por ende la creciente demanda de la misma con la calidad adecuada, exige una inversión en investigación que conlleve a encontrar las medidas para proteger el medio ambiente y la salud de los seres humanos.<sup>23</sup> A su vez se necesita mayor educación ciudadana dando difusión a esta problemática.

# 1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Los CE son compuestos químicos (antropogénicos) que han pasado desapercibidos en el agua a causa de su baja concentración. Estos compuestos ingresan continuamente en el medio, pues son productos que usamos en nuestra vida cotidiana y no son degradados en nuestro organismo, introduciéndose de esta manera a los cuerpos de agua. Tienen efectos negativos sobre el ecosistema, principalmente sobre animales acuáticos como los peces y la flora.<sup>24,25</sup> Como no han sido objetivo de estudio, no se tiene amplio conocimiento y no se ha desarrollado la legislación adecuada que permita determinarlos y regularlos.

Se ha demostrado que Algunos de los CE son disruptores endocrinos, lo que quiere decir que alteran el equilibrio hormonal de los organismos de una especie, generando una respuesta con una intensidad diferente a lo habitual.<sup>26,27</sup>

Dentro de los CE podemos encontrar nanomateriales, medicamentos, drogas de abuso, plaguicidas, compuestos de estilo de vida y aseo, retardantes de llama y los metabolitos de todos los anteriores.

## 2. CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

### 2.1 MEDICAMENTOS

Algunos de los fármacos que más consumimos acaban muchas veces en los ríos por causa de la mala depuración de las aguas o por vertidos incontrolados, es una forma de contaminación poco visible pero muy peligrosa a corto y largo plazo para algunas especies.<sup>28</sup>

Las especies no están expuestas a un solo fármaco, sino a mezclas de ellos, tales como antibióticos,<sup>29-31</sup> antiinflamatorios, analgésicos, que son sustancias diseñadas con efectos farmacológicos para beneficiar significativamente a la sociedad, de los cuales no se conoce muy bien los efectos que puedan tener a esas concentraciones (ng/L o µg/L) sobre el ecosistema acuático. Los medicamentos entran a los cuerpos de agua a través de aguas residuales que contienen la excreción humana o animal (que hayan suministrado algún tipo de medicamento), por eliminación inapropiada de los mismos (verter medicamentos en el lavamanos o inodoros), de la descarga deliberada sobre los mismos, e infiltraciones por su uso en la agricultura (residuos líquidos agrícolas, incluidos estiércol del ganado).<sup>32</sup>

Los fármacos más usados en medicina humana son los analgésicos como el ibuprofeno y diclofenaco, los antiepilépticos como la carbamazepina, antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol y los β-bloqueantes como el metoprolol.<sup>33,34</sup>

Se han detectado este tipo de CE y sus metabolitos en aguas subterráneas, y de esta manera afectan negativamente los acuíferos. La gravedad del problema llega al punto en que se han encontrado medicamentos como el ibuprofeno, diclofenaco y carbamazepina en agua potable.<sup>31,35</sup>

Investigaciones específicas sobre el diclofenaco revelaron efectos adversos en los riñones, las branquias y el hígado de la trucha.<sup>28,36,37</sup> Este tipo de efectos ya se habían descrito en especies como ratas, buitres e incluso en los seres humanos.<sup>38,39</sup> Entre los primeros efectos adversos encontrados aparece la nefritis intersticial, detectada en las truchas arco iris después de estar expuestas durante 29 días a una concentración de 5mg/L de diclofenaco.<sup>39</sup> El diclofenaco sigue la misma ruta en los peces que en los mamíferos, por lo tanto las reacciones de afección son similares.<sup>40</sup>

En un estudio realizado en Colombia se detectaron con mayor frecuencia acetaminofén, carbamazepina y su metabolito dihidro-dihidroilado, claritromicina, **diclofenaco**, ibuprofeno, gemfibrozilo, lincomicina, losartán, valsartán, entre otros.<sup>41,42</sup>

Tabla 1. CE en aguas superficiales y residuales de Bogotá – Colombia.<sup>41</sup>

COMPUESTO	Agua superficial (número del sitio de muestreo)										Afluente <b>a</b> (n=7)	Efluente <b>a</b> (n=7)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
<b>Medicamentos farmacéuticos y veterinarios</b>												
4-acetamido-antipirina	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
4-formilamino-antipirina		√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Acetaminofén / paracetamol	√			√		√	√		√	√	√	√
carbamazepina	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Carbamazepina 10,11-dihidro-10,11-dihidroxi	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Claritromicina		√	√					√	√	√	√	√
Clindamicina						√			√	√		
Codeína				*								*
Diclofenaco		√	√	√							√	√
Dimetridazol		√	√									
Gabapentina												*
Gemfibrozilo	√	√	√	√		√	√	√	√	√	√	
Ibuprofeno		√		√				√			√	√
Iopromida				√								√
Irbesartán											√	√
Ketoprofeno				√							√	√
Levamisol			√	√								√
Lidocaína <b>b</b>	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √		⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √
Lincomicina		√	√	√		√	√	√	√	√		√
Losartán	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Losartán, ácido carboxílico <b>b</b>	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √	⊕ √
Losartán, hidroxí (1)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Losartán, hidroxí (2)	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Metformina		⊕	⊕	⊕							⊕	⊕
Metoprolol		*	*	*		*		*	*	*	*	*

COMPUESTO	Agua superficial (número del sitio de muestreo)										Afluente a (n=7)	Efluente a (n=7)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Metronidazol	√	√	√	√								
Naproxeno	√	√	√	√							√	√
Pirantel			⊕	⊕								
Salbutamol				√								
Sulfametoxazol		√	√	√							√	√
Trimetoprim		√	√	√							√	√
Valsartán		√	√	√		√	√	√	√	√	√	√
<b>Sustancias psicoactivas</b>												
Benzoilecgonina	√	√	√	√		√	√	√	√	√	√	√
Cafeína	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
Cocaína	√	√	√	√		√		√	√	√		√
<b>Conservantes</b>												
Metilparabeno												√
Propilparabeno											√	√
<b>Edulcorantes</b>												
Acesulfamo		*	*	*	*	*	√	*	*	√	√	√
Sacarina	⊕			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕		⊕	⊕
Sucralosa	*	*	*	√	*	*	√	√	√	√	√	√

Asterisco (\*), no se ha confirmado (una masa exacta de iones <5 ppm + tiempo de retención <2,5%).

Raíz cuadrada (√), confirmó con al menos dos iones precisos de masas <5ppm y tiempo de retención (<2,5%) con patrón de referencia.

Círculo más (⊕), tentativamente identificados (al menos dos iones precisos de masa justificados por los datos de la literatura y / o compatible con la estructura química candidato).

Los resultados dados para afluentes y efluentes corresponden a siete muestras (una semana entera). Los compuestos indicados como puntos, círculos, más o raíz cuadrada se encuentran en al menos seis de las siete muestras analizadas.

**b**, estos compuestos se identificaron en primer lugar tentativamente en las muestras y posteriormente confirmados con patrones de referencia.

Fuente: Detección con HPLC-QTOF MS de más de 1.000 drogas lícitas e ilícitas y sus metabolitos en las aguas superficiales y residuales de la zona de Bogotá – Colombia.<sup>41</sup> Con permiso de reproducción en el ANEXO 1.

Las pastillas anticonceptivas contienen hormonas sintéticas,<sup>43</sup> son sustancias que actúan como disruptores endocrinos.<sup>44</sup> Los andrógenos sintéticos como la oxandrolona y nandrolona, además de los estrógenos sintéticos como el 17- $\alpha$ -etinilestradiol,<sup>45</sup> han sido estudiados con mayor frecuencia por ser los más encontrados tanto en aguas subterráneas como en aguas superficiales.<sup>43,46</sup>

Estudios en los peces mostraron efectos de feminización en los machos, a causa de estas pastillas incluso promover el hermafroditismo.<sup>44</sup> Por estas razones es importante prestar atención a los efectos que el consumo de estas aguas

contaminadas podría traer sobre la salud de los seres humanos, es especial aquellas comunidades que son vulnerables.<sup>47,48</sup>

El zooplancton y los organismos bentónicos<sup>13</sup> también han registrado efectos producidos por el medicamento más usado para tratar la hipertensión arterial, el propranolol. En España se han reportado muchos de estos hallazgos.<sup>49,50</sup>

Este fármaco y otros  $\beta$ -bloqueadores como el atenolol y el metoprolol han alcanzado niveles superiores a los 17 ng/L en efluentes de aguas municipales en Alemania.<sup>13</sup>

Otros estudios también han mostrado que las aguas de abastecimiento en Estados Unidos, presentan gran variedad de medicamentos.<sup>51</sup>

Los grupos de medicamentos que representan mayor riesgo y por ende son el foco de atención en los estudios son los siguientes:

- I. **ANTIBIÓTICOS:** el peligro que representan en el agua, es la resistencia que pueden provocar en las cepas bacterianas, dejándolos de esta manera inservible para cumplir con la función para las que fueron creados.<sup>52</sup>
- II. **CITOSTÁTICOS:** por sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriogénicas debido a su potencia farmacológica; adicionalmente presentan dificultad para su eliminación en las plantas de tratamiento.
- III. **ESTRÓGENOS:** usados frecuentemente como anticonceptivos y en la etapa de menopausia en la mujer. Su presencia en los cuerpos de agua ha demostrado efectos negativos sobre el desarrollo y funcionamiento de las hormonas.<sup>53</sup>

Gracias a las investigaciones realizadas por la US EPA (agencia de protección ambiental), el diclofenaco, la carbamazepina y el cloranfenicol son candidatos en la lista de los contaminantes del agua potable y en consecuencia a ser regulados.<sup>54</sup>

La medida que se debe adoptar para reducir la contaminación por medicamentos del agua potable, es prevenir su paso a los cuerpos de agua en cuanto sea posible y de esta manera reducir la exposición del ser humano a sus efectos indeseados. Para esto es necesario compartir mayor y mejor información a la población sobre el debido trato y disposición que se debe dar a los medicamentos, por ejemplo, siendo más prudentes al momento de recetarlos (por parte de las comunidades médicas) e implementar programas de recuperación de los medicamentos que no fueron usados (vencidos y/o incompletos) evitando de esta manera que sean arrojados sobre flujos de agua.

Debido a que las aguas residuales son las que dan el paso de estos contaminantes a los cuerpos de agua, sería indispensable implementar un

sistema de control que impida o reduzca fuertemente el paso de estos. Con este objetivo se requieren incorporar técnicas avanzadas en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

## 2.2 NANOMATERIALES

Son estructuras muy pequeñas, menores de 100 nanómetros (nm) al menos en una de sus dimensiones; se pueden producir a partir de carbono, como los fullerenos y nanotubos, y a partir de metales, como las nanopartículas de plata, oro y óxidos metálicos.<sup>55</sup> A medida que la nanotecnología avanza, estos han sido aplicados en cosméticos, en el cuidado de la salud, la electrónica, textiles, cosméticos y protección medio ambiental.<sup>55</sup> En los últimos años la producción de nanomateriales ha incrementado, es un hecho de atención pues los impactos que los nanomateriales pueden tener sobre la salud y el medio ambiente no han sido estudiados antes de la producción masiva de los mismos;<sup>56</sup> por ejemplo, estudios preliminares sobre los nanomateriales de plata muestran que estos se acumulan en el suelo y afectan las cadenas tróficas debido a su actividad biocida y a la dificultad que presentan a la hora de degradarse; se ha demostrado que los efectos de este tipo de material son negativos, Colman y colaboradores analizaron las nanopartículas de plata que llegan a las aguas residuales y biosólidos, estos nanomateriales mostraron efectos perjudiciales sobre la vida, pues redujeron hasta el 34% de la actividad enzimática del suelo estudiado y cambiaron la composición de las comunidades del mismo, disminuyendo la cantidad de comunidades y su actividad biológica.<sup>57</sup>

También se han detectado nanomateriales en aguas residuales domésticas.<sup>58-60</sup> Es una situación preocupante pues tan solo pequeñas dosis con una exposición prolongada que ingrese en el cuerpo, se distribuyen por él y algunas son retenidas en el hígado o el bazo, otras llegan a los tejidos y órganos con posibilidades de penetrar el cerebro.<sup>61</sup>

Los microplásticos también hacen parte de esta problemática puesto que tienen un alto impacto sobre el sistema endocrino de peces de río.<sup>62</sup> La primera evidencia del traslado de estos microplásticos del sistema digestivo a otros tejidos se reportó en los mejillones marinos, que también evidencian el peligro al demostrarse que estos productos son acumulables y transferibles a lo largo de la cadena alimentaria.<sup>62,63</sup>

Colombia ha avanzado en materia de nanotecnología y nanociencia,<sup>64</sup> su divulgación ha sido eficaz, y se han desarrollado materiales de gran aporte al desarrollo de la nanotecnología.<sup>65</sup> En el país existe la organización RedNano, a la cual se le ha prestado el respaldo por parte del gobierno para continuar con sus investigaciones, y se ve en ella oportunidades de desarrollo. Se desea que por medio de esta herramienta el país sea cada vez más competitivo, y de esta manera creer en los hallazgos colombianos y aprovechar el potencial del país. Actualmente dentro de las investigaciones más importantes por parte de esta organización se encuentra el tema de contaminación por mercurio, para el cual se está buscando la consolidación de proyectos que aborden actividades de

monitoreo y remediación de la contaminación por metales pesados en el ambiente, pues en Colombia el IDEAM reporta el vertimiento de 205 toneladas de mercurio por año al suelo y al agua de los ríos a nivel nacional.<sup>2</sup>

El desarrollo de esta tecnología en el país es de gran importancia, pero a la vez es de mayor interés el impacto que esta puede generar sobre el ambiente, y no permitir su distribución, sin tener el conocimiento suficiente para manejar y controlar el proceso de estos nanomateriales hasta su disposición final.

### **2.3 COMPUESTOS EMPLEADOS EN ESTILO DE VIDA Y ASEO**

Dentro de los compuestos de estilo de vida encontramos todas aquellas sustancias que usamos habitualmente siguiendo nuestros gustos, costumbres, cultura, etc. A este grupo pertenecen la nicotina y sus metabolitos cotinina y nornicotina, la cafeína y sus metabolitos teobromina, teofilina y paraxantina y los edulcorantes entre otros.

Existen edulcorantes naturales y artificiales; los edulcorantes artificiales como, acesulfame, sacarina, ciclamato y sucralosa, se han detectado ampliamente en cuerpos de agua subterráneos.<sup>66,67</sup> Los cuerpos de agua subterráneos son contaminados por estos compuestos, debido a la infiltración de los contenidos de las aguas residuales.<sup>68</sup>

Los compuestos como la cafeína y nicotina, han sido detectados en aguas residuales,<sup>69</sup> ríos y acuíferos.<sup>35</sup> La teofilina, teobromina y paraxantina también se han detectado en menor proporción en cuerpos de agua.<sup>51</sup>

Se tiene conocimiento sobre los efectos que tiene el consumo de estas sustancias, por ejemplo la nicotina expuestos en la ilustración 2,<sup>70</sup> la cafeína, produce trastornos cardiovasculares, diabetes y cáncer<sup>71</sup> y los edulcorantes presentan efectos neuropsíquicos como paradójales que pueden provocar inhibición del supresor del apetito; así, se estudia su vinculación con la producción de cáncer de vejiga en animales de laboratorio.<sup>72-74</sup> Por esta razón es importante seguir investigando sobre el efecto que podría tener la exposición prolongada de cantidades menores de estos compuestos sobre el medio acuático y los seres humanos.

Ilustración 2. Principales cambios causados por la nicotina.<sup>70</sup>

## Aumento



- La liberación de las hormonas adrenocorticotropa, cortisol, vasopresina, aldosterona y prolactina.
- La presión sanguínea y vasoconstricción y por ende menor aporte sanguíneo a la parte irrigada.
- Las secreciones ácidas del estómago, dando la posibilidad de la aparición de gastritis y úlceras, o dificultar su tratamiento.
- La frecuencia respiratoria reduciendo la función inmunitaria del pulmón, favoreciendo la aparición de infecciones y el desarrollo de neoplasias.
- Los niveles de colesterol-lipoproteínas de baja y muy baja densidad.
- El metabolismo basal.
- De tromboxano, trombina y fibrinógeno, lo que también favorece la formación de trombos plaquetarios intravasculares.

## Disminución



- De la temperatura sobre todo de manos y pies.
- De las contracciones de la pared gástrica, suprime la liberación de insulina del páncreas.
- Las concentraciones de colesterol-lipoproteínas de alta densidad, favoreciendo la formación de placas de ateroma.
- La síntesis de prostaglandinas I<sub>2</sub>, lo que puede dar lugar a trombos plaquetarios intravasculares.

Fuente: Adaptado de, Efectos tóxicos del tabaco de Martín Ruiz y colaboradores. Rev. Toxicol. (2004)

Los contaminantes que se encuentran dentro de las sustancias denominadas “de aseo”, se dividen en dos grupos: los usados directamente sobre el cuerpo para cuidado personal, y los que se usan para limpieza en general a nivel doméstico o industrial.

A el primer grupo, los usados directamente sobre el cuerpo, para cuidar nuestra imagen y protegernos de agentes externos, pertenecen: las fragancias, jabones, cosméticos, cremas, repelentes de insectos, protectores solares, antibacteriales, entre otros. Muchos de estos son usados en las cantidades inapropiadas,<sup>75</sup> lo que conlleva al aumento de sus ingredientes activos y residuos en el medio ambiente, más evidentemente en cuerpos de agua.<sup>67,76</sup>

La oxibenzona, el octil salicilato y el octinoxato son principios activos de productos empleados como filtros o protectores solares y cosméticos para proteger la piel de los rayos UV. Estos compuestos son bioacumulables<sup>77</sup> y actúan como xenoendocrinos en organismos acuáticos. En el pez sargento, *Abudefduf saxatilis*, evaluando los efectos estrogénicos, se observó un incremento en la producción de fosforo lábil al álcali y en la expresión relativa del gen;<sup>78</sup> las respuestas de este pez son de gran importancia puesto que es un pez de arrecife tropical, lo que indica que la existencia de playas turísticas aumenta la exposición de los peces a estos contaminantes; y en Colombia por tener playas turísticas se hace más factible, la presencia de estos compuestos en los cuerpos de agua.

El impacto endocrino de los bloqueadores solares se registró por primera vez cuando se encontró que la exposición a estos compuestos altera el desarrollo de embriones de ratas.<sup>79</sup> A partir de esto, se han realizado estudios sobre la actividad estrogénica y antitiroidea de ciertos filtros UV.<sup>80-83</sup> Varios estudios han demostrado las afecciones que estos compuestos pueden tener sobre el medio acuático y sobre el ser humano a determinadas concentraciones.<sup>84-86</sup>

En el segundo grupo, aquellos productos usados para limpieza como detergente, espumantes, dispersantes, solubilizantes entre otros, se clasifican en dos grupos:

Aquellos que tienen agentes tensoactivos aniónicos y catiónicos que representan menor riesgo<sup>87</sup> y los que tienen agentes tensoactivos aromáticos, por ejemplo el alquilfenolpolietoxilado (APEO) no aniónico, usados a nivel doméstico e industrial.<sup>88</sup> Estos son tratados en las plantas de agua residual, en donde presentan una degradación aeróbicamente parcial y una parte van a conformar los lodos residuales.<sup>9</sup> Varios estudios han sido realizados que evidencian la presencia de este tipo de contaminante en ríos, lagos y aguas costeras<sup>89</sup> Esto representa un riesgo puesto que el nonil y octil fenoles, productos de degradación de los APEO, muestran efectos cancerígenos, por su facilidad para absorber partículas suspendidas e imitar hormonas naturales.<sup>87</sup>

En los detergentes también se encuentran compuestos perfluorados, usados ampliamente y por muchos años, lo que permitió su expansión por el medio ambiente. Hoy en día el ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA) tienen toda la atención por ser bioacumulables y carcinogénicos.<sup>90</sup> Estos compuestos se han detectado en aguas superficiales y subterráneas, adicionalmente en la sangre e hígado humanos y en el hígado y grasa de animales.<sup>91</sup>

Se requieren investigaciones detalladas para obtener información sobre los niveles de surfactantes detectados en los cuerpos de agua, pues son fuentes directas de exposición a los seres humanos, y además conocer su destino y el destino de sus productos de degradación en el medio ambiente.<sup>92</sup>

## **2.4 DROGAS ILÍCITAS**

La Organización Mundial de la Salud (OMS) define droga como aquella sustancia psicoactiva que, al interior de un ser vivo, pueden modificar su percepción, estado de ánimo, cognición, conducta o funciones motoras.<sup>93</sup> Se usa el término “droga ilícita” para referirse a aquellas que están bajo control internacional, que son producidas, traficadas y/o consumidas fuera del marco legal.<sup>93</sup>

El aumento del consumo de drogas en Colombia que muestra el estudio realizado por el gobierno nacional para el año 2013<sup>94</sup> conlleva a establecer el aumento de estos CE y sus metabolitos en las aguas residuales<sup>95</sup> ya sea como drogas inalteradas debido a la eliminación accidental o deliberada desde laboratorios clandestinos y/o como sus metabolitos activos<sup>96,97</sup> productos de la saliva, el sudor y la excreción humana después de su consumo.<sup>95</sup>

Entre los contaminantes provenientes de drogas ilícitas de mayor consumo en Colombia están la marihuana y la cocaína.<sup>94</sup> Tanto las drogas como sus metabolitos son detectados en aguas superficiales,<sup>98</sup> e incluso se han encontrado el agua potable.<sup>99-104</sup>

Las concentraciones de las diferentes drogas y sus metabolitos en las aguas superficiales se encuentran en el rango de nanogramos por litro, pero estos varían según la hora y el día de la semana.<sup>105</sup> Una de las estrategias para monitorear y controlar el consumo de drogas, es el análisis toxicológico de matrices biológicas, tradicionalmente orina; matriz de fácil obtención y manipulación, pero susceptible a adulteración, que permite la detección de drogas consumidas recientemente, y en cabello, que permite la detección del consumo a largo plazo.<sup>106</sup> Las concentraciones de estas en el agua serían una manera directa de evaluar el consumo de las mismas por localidades. Aun con concentraciones bajas, sus posibles efectos sobre la fauna y la salud humana requieren de un estudio minucioso.<sup>107</sup>

## **2.5 PLAGUICIDAS Y PESTICIDAS**

Son sustancias químicas que se emplean para controlar, ahuyentar o eliminar seres vivientes que se constituyen como plagas, evitando la propagación de los mismos.<sup>108</sup>

Dentro de las plagas encontramos a insectos, hierbas, pájaros, mamíferos, moluscos, peces, nematodos o microbios. Estos seres compiten por el alimento con los seres humanos, propagan enfermedades o son vectores de estas y destruyen la propiedad. Los plaguicidas pueden ser tóxicos para los seres humanos u otros seres vivos expuestos, como animales o plantas.

En la agricultura se utilizan herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y rodenticidas. Se tiene gran conocimiento sobre su presencia y destino en el

medio acuático, gracias a las investigaciones y regulación a las que están sometidos. En la actualidad son sus metabolitos, productos de la degradación química, microbiana o fotoquímica del ingrediente activo, los que presentan una gran amenaza y hasta hoy habían pasado desapercibidos. Estudios demuestran que estos pueden llegar a ser aún más tóxicos que los mismos productos que lo generan.<sup>109-111</sup>

Las principales fuentes de exposición en la población son los alimentos de origen vegetal o animal, **el agua**, el aire, la tierra, seguidos de la fauna y la flora. Son considerados CE en aguas residuales al contener los residuos de las aplicaciones en agricultura y estos no son eliminados en plantas de tratamiento. También se ha registrado la presencia de estos contaminantes, con mayor proporción de los metabolitos en cuerpos de agua subterránea.<sup>112</sup> Toda población en general está expuesta a estos compuestos y sus potenciales efectos nocivos sobre la salud, como por ejemplo provocar disfunciones en el sistema inmunológico y comportarse como promotor tumoral.<sup>113-115</sup>

Para proteger la salud humana y el medio ambiente, nació el convenio de Estocolmo en Suecia, el 17 de mayo del 2004. El convenio entró en vigor para nuestro país a partir del 20 de enero de 2009. El convenio relaciona los precedentes y acuerdos referentes a los compuestos orgánicos persistentes (COPs). Los COPs son contaminantes de alta toxicidad y persistencia ambiental, capaces de bioacumularse en la cadena alimenticia, y transportarse a través de grandes distancias. Allí se acordó prohibir o minimizar el uso de doce de las sustancias tóxicas más utilizadas en el mundo, Ilustración 3,<sup>116</sup> constituidos por ocho plaguicidas, dos compuestos químicos industriales y dos subproductos de producción intencionada, los cuales han demostrado causar cáncer y defectos congénitos y se estableció un mecanismo para añadir nuevas sustancias. De acuerdo a lo anterior, por medio de una buena argumentación se puede proponer la adición de uno o más contaminantes.

Ilustración 3. Las 12 Sustancia tóxicas más utilizadas en el mundo.<sup>116</sup>



El uso de plaguicidas con DDT, heptacloro y atrazina, han promovido la presencia de metabolitos de los mismos en aguas subterráneas en el Reino Unido.<sup>117</sup>

El glifosato es un herbicida de amplio uso en el mundo que presenta una degradación produciendo ácido aminometilfosfónico (AMPA). El glifosato y su metabolito son altamente solubles en agua.<sup>118</sup> La Organización Mundial de la Salud, el 20 de marzo del 2015 en Lyon, Francia, lo clasificó en el Grupo 2A, lo que significa que el glifosato es “un probable carcinógeno para los seres humanos” por la definición que este grupo tiene ante la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC).<sup>119</sup>

Existen estudios que evidencian que el glifosato puede producir linfoma de Hodgkin en los seres humanos,<sup>120</sup> y provocar cáncer en animales de laboratorio.<sup>121</sup> Por este motivo en Colombia, las aspersiones con el herbicida, usado para erradicar los cultivos ilícitos, fueron suspendidas por el Consejo Nacional de Estupefacientes (CNE). En Popayán, evaluaron los 10 plaguicidas más utilizados y encontraron unos medianamente tóxicos, a los que pertenecen los siguientes herbicidas con su respectiva toxicidad: Tordon 51,6%, Gramoxone 50,5% y Roundup 49,0% y unos altamente tóxicos, conformado por los fungicidas: Manzate 79, 3%, Curzate 69, 5% y Format 63,45%; la toxicidad de cada plaguicida se determinó calculando el efecto inhibitorio relativo respecto al control positivo, utilizando como bioindicador a *Bacillus Subtilis*.<sup>122</sup>

Los productos identificados como metabolitos de pesticidas han sido 54. Los compuestos con mayor índice de riesgo fueron los metabolitos de cianazina, seguidos por los de isoproturon, flufenacet, el tebuconazol y el dicamba.<sup>123</sup>

En el Estudio Nacional de Plaguicidas de US-EPA en los Estados Unidos se encontró que los pozos comunitarios y rurales contenían uno o más plaguicidas en porcentajes del 10,4% y del 4,2% respectivamente.<sup>124</sup> En Argentina, se estudió la presencia de estos contaminantes en las aguas superficiales de cuatro sub-cuencas agrícolas donde se encontró que los plaguicidas más detectados con los niveles máximos de concentración, teniendo en cuenta todas las muestras de aguas superficiales, fueron atrazina (1,4 mg/L) tebuconazol (0,035 mg/L) y dietiltoluamida (0,701 mg/L). En todas las cuencas estudiadas se encuentra la presencia de residuos de pesticidas, de acuerdo con las diferentes actividades agrícolas que se llevan a cabo.<sup>125</sup>

En Monterredondo de Antioquia en Colombia, un estudio a sus tres fuentes hídricas reveló genotoxicidad; la muestra que presentó mayor efecto genotóxico fue la tomada en la quebrada “el Hato”, por recoger aguas servidas muy contaminadas por plaguicidas, residuos de bovinos y porcinos. Estas fuentes se ven afectadas por la actividad agrícola debido al uso de pesticidas.<sup>126</sup> En el estudio nacional del agua 2014, del IDEAM, se reporta en Colombia un alto porcentaje (62,2%) de aplicación de insecticidas y entre estos los organofosforados y carbamatos.<sup>2</sup>

Los productos de degradación del herbicida clortal-dimetil dachtal (DCPA), del alacloro y de otras acetanilidas y triazinas, han sido incluidos en la lista de contaminantes candidatos (CCL) de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA). El Proyecto de CCL 4 incluye 100 productos químicos o grupos químicos y 12 contaminantes microbianos. En la lista se incluyen, productos químicos como pesticidas, toxinas biológicas, subproductos de la desinfección, productos farmacéuticos y patógenos en el agua, entre otros.<sup>54</sup>

Los plaguicidas evidentemente tienen efectos en la superficie terrestre,<sup>127</sup> pero por acción de la escorrentía se contamina el agua y es ésta el principal medio de daños ecológicos. Los mecanismos más importantes son la bioconcentración y la biomagnificación.<sup>128</sup>

- I. **Bioconcentración:** Es la tendencia según la cual una sustancia está más concentrada en el seno de un organismo vivo que en su entorno. La bioconcentración es el término más popular para describir el proceso por el cual los plaguicidas entran en organismos directamente desde el agua a través de por ejemplo las branquias o a través de los tejidos epiteliales, pues al estar un organismo por largos periodos en contacto con una o más sustancias xenobióticas estas pueden bioconcentrarse en él y afectar su fisiología.<sup>129,130</sup> El tejido graso es el principal acumulador de estos contaminantes.
- II. **Biomagnificación:** Es el proceso por medio del cual las sustancias aumentan su concentración de manera progresiva a lo largo de la cadena trófica. Con los plaguicidas esto puede evidenciarse en el DDT y sus metabolitos (DDE y DDD) en cuerpos de agua,<sup>131-133</sup> cuando los niveles de estos son acumulados por los organismos y se concentran a través de dos o más niveles tróficos en una red alimentaria, en los depredadores superiores tales como el ser humano<sup>134</sup> se encontrarían entonces las mayores concentraciones.

Los plaguicidas pueden presentar dos clases de efectos agudos y crónicos en la salud; agudos son aquellas intoxicaciones producidas por una exposición de corto tiempo con efectos sistémicos o localizados, y crónicos son aquellas patologías producidas por la exposición a bajas dosis por largo tiempo.<sup>135</sup>

En el municipio de Marinilla, Antioquia en Colombia, por su producción agrícola, están expuestos a este tipo de contaminantes y un estudio llevado a cabo en este lugar arrojó como resultado que un 78% de la población muere por infección respiratoria aguda, 22,3% ha sufrido intoxicación aguda y el 14% de las mujeres de los campesinos que alguna vez se han intoxicado, presentaron abortos, partos prematuros o engendraron niños con algún tipo de discapacidad.<sup>136</sup>

Los efectos que se producen en organismos y en el medio ambiente son una advertencia de lo que podrían afectar al ser humano.

En diversos organismos se observaron efectos tales como: muerte del organismo como el caso de la desaparición de los depredadores superiores, el águila y el visón, y deformidad en varias especies de aves acuáticas debido a la bioacumulación y biomagnificación de los hidrocarburos clorados detectados en los hígados, en los ríos Fraser y Columbia en América del Norte,<sup>137</sup> producción de cáncer<sup>138</sup> y tumores<sup>139</sup> en animales, supresión del sistema inmunitario,<sup>139</sup> inhibición o fracaso reproductivo,<sup>140</sup> efectos fisiológicos, como disminución del grosor de la cascara de los huevos,<sup>140</sup> disrupciones del sistema endocrino (hormonal),<sup>141,142</sup> daños celulares y en el ADN<sup>143,144</sup> y efectos teratogénicos.<sup>145</sup>

En los ecosistemas se puede evidenciar el efecto sobre la biodiversidad, con la advertencia de Rachel Carson en su libro de 1962 "Primavera silenciosa"; también se han registrado incidencias negativas en la biodiversidad de insectos en los huertos de durazno.<sup>146,147</sup> Los cambios en la fertilidad de los suelos por variaciones en la dinámica poblacional de la microflora<sup>148,149</sup> y de los microorganismos encargados de degradar la materia vegetal.<sup>150</sup>

## **2.6 RETARDANTES DE LLAMA**

Son usados como aditivos en espumas de poliuretano para muebles, colchones, elementos de decoración, silletería, espumas de poliestireno para aislamientos del sector de la construcción, aditivación de resinas de ingeniería para artículos de alto desempeño como carcasas de monitores y pantallas y compuestos flexibles de PVC para recubrimiento de cables eléctricos.<sup>151,152</sup> Los retardantes de llama son considerados CE porque no son eliminados en su totalidad en las plantas de tratamiento de agua y su creciente demanda aumenta la presencia de estos en diferentes cuerpos de agua, en animales y seres humanos.<sup>153,154</sup>

Los retardantes de llama pueden estar basados en compuestos organofosfatos y bromados. Dentro de los organofosfatos encontramos el tris(cloroisopropil)fosfato y el tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP). Los retardantes de llama bromados (BFRs) incluyen los polibromodifenilésteres (PBDEs), el hexabromociclododecano (HBCD), el tetrabromobisfenol A (TBBPA) y el decabromodifeniletano (DBDFE).

Los PBDEs se han encontrado en invertebrados acuáticos, peces, aves y algunos mamíferos de especies marinas.<sup>155-157</sup> A los retardantes de llama se les atribuyen efectos adversos como neurotoxicidad, disruptor endocrino y seguramente cáncer.<sup>153,158,159</sup> Por este motivo en Europa se han tomado precauciones y medidas legislativas para controlar su presencia en el agua.

En Colombia, y en general en todo el mundo, los mercados de estos productos se han desarrollado rápidamente a causa de acciones regulatorias buscando proveer materiales más seguros que ayuden a evitar los incendios.<sup>159</sup> Los cambios en las aplicaciones para determinados tipos de plásticos abren nuevas oportunidades como usos de estos materiales.

Los equipos electrónicos contienen dentro de sus partes, este tipo de materiales para brindarles un nivel mayor de protección. Los Residuos de Equipos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), en Colombia representan un problema ambiental a solucionar debido a su inapropiada disposición, en un estudio realizado en Bogotá D.C. se encontró que solo un 21,75% de las personas llevan estos residuos a los puntos de acopio.<sup>160</sup> A esto hay que sumarle el grave problema de consumismo por el cual atraviesa la sociedad. Al enviar los RAEE a rellenos sanitarios, sus compuestos llegan a formar parte de los lixiviados, estos penetran los suelos y llegan a contaminar de esta manera los cuerpos de agua.<sup>161</sup>

Los CE son prioridad investigativa para los organismos dedicados a la protección de la salud pública y del medioambiente como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), y la Comisión Europea.<sup>162</sup>

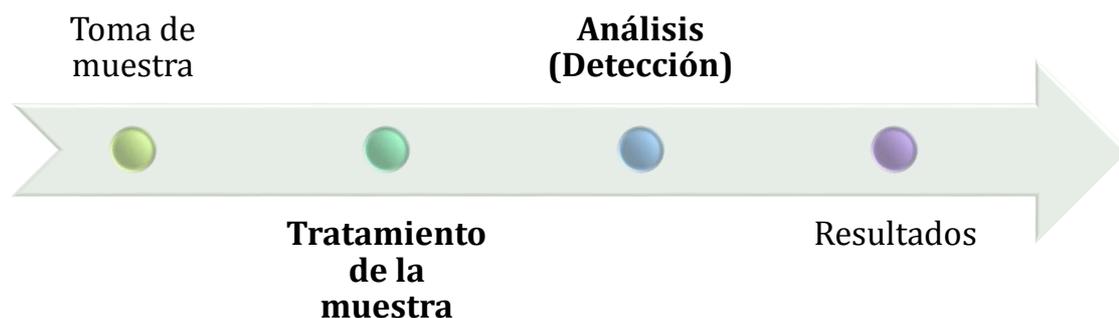
Los estudios realizados en los últimos años sobre algunos de los CE, tales como los retardantes de llama del tipo difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado, sus derivados y las parafinas cloradas, han permitido que estos CE entren a formar parte de las sustancias prioritarias en el agua de la Unión Europea, según la legislación española sobre las normas de calidad ambiental (NCA), con objeto de conseguir un buen estado de las aguas.<sup>163</sup>

### 3. TÉCNICAS DE DETECCIÓN

Para determinar la presencia de los CE en cuerpos de agua, se necesitan de equipos y métodos muy sensibles, debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran, selectivos, según el tipo de compuesto a analizar y precisos, pues cualquier pequeño dato es significativo en su estudio.

Si bien se presenta un gran avance tecnológico, muchos de los instrumentos analíticos no pueden realizar la toma de datos directamente de las muestras a partir de las matrices, por tal motivo se requiere de una etapa previa. Dentro del proceso de detección interviene la serie de etapas generales representadas en la Ilustración 4.<sup>15</sup>

Ilustración 4. Etapas generales necesarias en el proceso de detección.<sup>15</sup>



Fuente: Adaptada de la tesis doctoral de Molina J.R.<sup>15</sup>

Para obtener unos resultados veraces es necesario que cada etapa se realice con la mayor precisión, evitando de esta manera la acumulación de errores.

Dentro de estas 4 etapas, el “tratamiento de la muestra” juega un papel muy importante, pues en esta etapa se emplea la mayor cantidad del tiempo del proceso y de esta manera se pueden introducir mayor cantidad de errores al resultado. El objetivo de esta etapa es obtener un extracto con los analitos de interés en un disolvente específico según la técnica de detección a emplear. El uso del disolvente se selecciona dependiendo de la naturaleza de la muestra a tratar, y se prefiere que no tenga características tóxicas y su cantidad necesaria no dificulte el proceso de análisis.

### 3.1 TÉCNICAS USADAS EN EL TRATAMIENTO

**3.1.1 Extracción en fase líquida (LLE).** Esta técnica se basa en la solubilidad relativa de un analito en dos fases inmiscibles y el coeficiente de reparto. La LLE requiere del uso de disolventes orgánicos en elevadas cantidades, que hace el proceso de especial cuidado para los operarios y requerirá por tanto un tratamiento especial los residuos generados al ser estos peligrosos. Es una técnica que para muestras acuosas no necesita filtración y por tanto se extraerán también los compuestos que se encuentren en las partículas sólidas.<sup>164</sup> Se considera una técnica tediosa, necesita de varias etapas, de mucho tiempo y puede presentar emulsiones que dificultan su automatización. Aun así, es una de las técnicas ampliamente usadas en métodos estandarizados. Los últimos avances en métodos analíticos han llevado a minimizar estas falencias del método, por ende se han desarrollado propuestas como: la microextracción en fase líquida en fibra hueca (HF-LPME),<sup>165</sup> microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME),<sup>166</sup> extracción líquido-líquido en membrana microporosa (MMLLE)<sup>167</sup> y la microextracción-emulsificación asistida por ultrasonidos (USAEME).<sup>168</sup>

#### **3.1.2 Microextracción - Emulsificación asistida por ultrasonidos (USAEME).**

Es una técnica de extracción y preconcentración, hace uso de ultrasonidos para la creación de una emulsión de un microvolumen de disolvente orgánico (fase dispersa) en una matriz acuosa (fase continua). Se basa en el efecto de cavitación, el cual genera una implosión de burbujas, que a la final van a mejorar la emulsificación mediante la generación de gotas de menor tamaño en la fase dispersa, generando mayor contacto entre los líquidos inmiscibles y mejorando la transferencia de masa entre las fases.<sup>169</sup> En este proceso se lleva a cabo la transferencia de los analitos desde la muestra acuosa a las microgotas del disolvente orgánico que se encuentran dispersos en la misma.<sup>168</sup> La emulsión es termodinámicamente inestable, se rompe mediante centrifugación y de esta manera se determinan los analitos en la fase orgánica mediante técnicas analíticas convencionales, generalmente cromatografía de gases.<sup>170</sup>

Esta técnica depende del disolvente utilizado (densidad superior a uno), la relación de volúmenes de fases, tiempo de irradiación ultrasónica, la presencia de surfactantes en la muestra y la fuerza iónica del medio. Al ser esta técnica un proceso miniaturizado, requiere una cantidad mínima de disolvente, por ende menor afección al medio ambiente; es una técnica económica y rápida.<sup>171</sup>

La USAEME se ha usado para detección de CE en el agua entre los que se encuentran hidrocarburos aromáticos policíclicos,<sup>172</sup> pesticidas organoclorados<sup>173,174</sup> entre otros.<sup>175-177</sup>

**3.1.3 Extracción en fase sólida (SPE).** Esta técnica consiste en retener los analitos en un cartucho, disco o placa con un adsorbente sólido, para luego ser eluidos por medio de un disolvente; en este proceso, por tener los analitos concentrados, se requiere de menor cantidad de disolvente. La SPE es una especie de aislamiento de los analitos, lo que permite una detección con menos interferencias. La clave de la extracción está en la capacidad de retención del adsorbente.

Las interacciones entre el analito y el adsorbente se pueden basar en diferentes relaciones como enlaces de hidrógeno, intercambio aniónico o catiónico, exclusión por tamaño e interacciones polares o apolares, dando mayores opciones a la hora de escoger el adsorbente y así abarcar un amplio rango de polaridades y propiedades fisicoquímicas de los analitos.<sup>178</sup>

Con respecto a la LLE, presenta mayor selectividad, es reproducible, no se presentan emulsiones, usa menor cantidad de disolvente lo que conlleva a menor riesgo para los operarios y menores costos de tratamientos de residuos peligrosos; sin embargo, no se pueden extraer los compuestos retenidos en material sólido por la necesidad de filtración de la muestra antes de entrar a los cartuchos.<sup>179,180</sup>

En los últimos avances de SPE encontramos propuestas de microextracción buscando disminuir la cantidad de disolventes que se requieren.<sup>181</sup> Dentro de ellas encontramos: la microextracción en fase sólida (SPME), extracción en membrana con interfase de sorbente (MESI), microextracción en fibra hueca con cubierta polimérica (PC-HFME) y la extracción adsorptiva con barra agitadora (SBSE).

**3.1.4 Microextracción en fase sólida (SPME).** Esta técnica sobresale por no requerir disolvente en la preparación de las muestras. Los analitos quedan retenidos en una película delgada de una fase de extractante (material adsorbente) inmovilizada sobre la superficie de una fibra de sílice fundida.<sup>182</sup> Esta etapa es conocida como extracción, la segunda parte es la desorción, con la finalidad de separar y cuantificar los compuestos, se puede llevar a cabo en un cromatógrafo.<sup>183</sup>

La eficiencia del proceso está ligada con la constante de distribución del analito entre el recubrimiento y la matriz de la muestra. Existe una variedad de recubrimientos adaptados para las diferentes propiedades de los analitos. El espesor del recubrimiento juega un papel importante sobre el tiempo de extracción.<sup>179</sup>

El muestreo se puede realizar por extracción directa (SPME), en espacio de cabeza (HS-SPME) o con membrana de protección.<sup>184</sup> El método se escoge dependiendo de las propiedades de la muestra a tratar (volatilidad, complejidad de la matriz, ajustes de pH, etc.).

Esta técnica requiere de menor tiempo y disminuye el número de etapas, pues el muestreo, extracción y enriquecimiento se hace en un solo paso; tiene un costo relativamente bajo, es automatizable, se considera una técnica de extracción exhaustiva si se alcanza el equilibrio de distribución y permite el reúso de la fase si la comparamos con el SPE.<sup>185</sup>

La SPME se ha usado por ende en el análisis de contaminantes como plaguicidas y compuestos orgánicos volátiles en el agua y en el suelo<sup>186,187</sup>

**3.1.5 Extracción por sorción en barra magnética agitadora (SBSE).** Para la aplicación del método se coloca en contacto la muestra acuosa con una barra magnética recubierta con polímero de polidimetilsiloxano (PDMS); esta barra se lleva posteriormente a la unidad de desorción térmica. Las barras agitadoras deben garantizar el contacto con la muestras, para esto se establece el tamaño según la cantidad de muestra a analizar.<sup>188</sup>

Esta técnica, a pesar de basarse en los principios de la SPME, es mucho más eficiente: de 100 a 600 veces más por cantidad de sorbente que contienen las barras agitadoras, en relación al contenido en la fibra de SPME. Sin embargo, la SBSE no ofrece variedad de materiales para recubrir los agitadores, lo que limita el grupo de muestras a tratar, pues solo se podrán utilizar para aquellas muestras que se acojan a las propiedades del PDMS.<sup>189</sup>

Esta técnica se ha usado para análisis de compuestos apolares en muestras acuosas, sólidas y gaseosas.<sup>190</sup>

**3.1.6 Nuevas tendencias en la preparación de muestras para matrices líquidas.** Para mejorar la eficiencia de los métodos mencionados, eliminando las interferencias; se han implementado sorbentes avanzados, reducción del uso de disolventes y acoplamiento entre el sistema de preparación o tratamiento de la muestra con el sistema de detección. Los avances más destacados en sorbentes son:

- I. SPE monolítica (libre de partículas), son materiales que permiten separar fluidos difíciles, tienen bajo costo, alta estabilidad, alta permeabilidad hidráulica y control de las propiedades de poro; sin embargo, tiene menor área de superficie, por tanto, una menor capacidad de retención.<sup>191</sup> Se usan principalmente en la determinación de drogas en la orina.<sup>192</sup>
- II. Polímeros de impresión molecular (MIPs), son materiales poliméricos diseñados para cada analito a retener. Son muy específicos, pues presentan sitios con la forma, tamaño y grupos funcionales adecuados a los requerimientos del analito objetivo, por esta razón se pueden usar en matrices complejas, por ejemplo, en detección de drogas ilícitas en agua residual.<sup>193</sup>
- III. Materiales de acceso restringido (RAMs), son soportes revestidos con grupos hidrófilos que permiten la interacción entre moléculas pequeñas y

muestras biológicas dentro de los poros.<sup>194</sup> Facilita la automatización, si es integrado con el sistema LC. Estos materiales se han usado en la detección de medicamentos en cuerpos de agua.<sup>195</sup>

- IV. Nanopartículas como material sorbente. Las nanopartículas se han implementado en función de las propiedades explotadas. Dentro de las nanopartículas encontramos las de sílice, metálicas, de carbono, polímeros orgánicos, las nanovesículas y nanomicelas.<sup>196</sup>

Entre estas se destacan el uso de las nanopartículas de sílice, por permitir ser modificadas y tener un área de contacto extensa; se han usado en extracción de drogas y plaguicidas.<sup>197</sup> Las nanopartículas metálicas por su parte se han explotado haciendo uso de sus propiedades química, eléctrica, óptica, térmica y magnética, a este grupo pertenecen las nanopartículas de oro y de plata entre otros;<sup>198</sup> dentro de sus ventajas encontramos su alta capacidad de adsorción y baja temperatura de modificación.<sup>199</sup> Las nanopartículas metálicas se han usado en procesos de extracción de PAHs.<sup>200</sup> Otro grupo por resaltar debido a su amplio uso, son las nanopartículas de carbono, materiales con una gran superficie extractora, que debido a sus propiedades químicas permiten la extracción de una amplia variedad de analitos, relacionándose con ellos de diversas maneras.<sup>201</sup> Estos materiales se emplean en química analítica para la extracción de BTEX<sup>202,203</sup> y disruptores endocrinos en cuerpos de agua.<sup>204,205</sup>

El acoplamiento del sistema de extracción o tratamiento de la muestra con las técnicas de detección, se conoce con el nombre de extracción en línea,<sup>206,207</sup> por ejemplo SPE con LC-MS es uno de los más recomendados.<sup>208</sup>

La etapa de “análisis y detección” de los CE requiere de técnicas analíticas avanzadas, de alta sensibilidad. El proceso de detección se dificulta debido a la polaridad de los compuestos, de sus bajos pesos moleculares y a su sensibilidad al cambio de temperatura.

## 3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS EN LA ETAPA DE ANÁLISIS Y DETECCIÓN

**3.2.1 Cromatografía de gases (GC).** Esta técnica se usa para separar los compuestos volátiles de una muestra, en función de su grado de volatilidad (punto de ebullición, peso molecular).

La GC comprende de: la fase móvil, es un gas inerte generalmente nitrógeno o helio encargado de transportar la muestra volátil a través de la columna cromatográfica; la fase estacionaria, que brinda un grado de afinidad con la muestra; el inyector encargado de la volatilización; la columna (empaquetada o capilar), en donde se llevan a cabo la mayoría de los mecanismos necesarios para la identificación, separación y cuantificación de los componentes de la muestra; y el detector, parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna.<sup>209</sup> Usualmente se usan el

detector de conductividad térmica (TCD), el detector de ionización de llama (FID) o el de captura de electrones (ECD), por ser detectores selectivos.

La GC se utiliza para el análisis de compuestos termoestables a la temperatura de trabajo, que no sean degradados por medio de reacciones secundarias y que presenten una alta volatilidad a temperaturas inferiores a 350-400°C.<sup>210</sup>

Existen distintas formas de introducción de muestra en un cromatógrafo de gases: a) Inyección de muestras líquidas. b) Espacio de cabeza estático (HS). c) Espacio de cabeza dinámico (purga y trampa).<sup>209</sup>

Debido a las características que presentaban algunos de los plaguicidas, la GC es una técnica bastante empleada para su detección en diferentes medios como cuerpos de agua, aire y alimentos.<sup>211,212</sup>

La cromatografía de gases completa de dos-dimensiones GC x GC es un avance de la cromatografía que está presentando su mayor uso hasta ahora; en esta técnica se introduce continuamente el efluente de una columna a la otra, proporcionando un sistema de separación ortogonal, brindando de esta manera mayor sensibilidad y mejorando su resolución.<sup>213</sup> La GC x GC se ha usado para separación de mezclas complejas, como los PCBs,<sup>214</sup> identificación de los contaminantes en la superficie del agua,<sup>215</sup> identificación de las fuentes de derrame de petróleos,<sup>216</sup> así como para la determinación de contaminantes prioritarios y emergentes en aguas residuales.<sup>217</sup>

**3.2.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).** Es una técnica de separación que consta de una fase móvil en donde un líquido fluye a través de una columna que contiene la fase fija. La fase estacionaria por su parte puede ser alúmina, sílice o resinas de intercambio iónico. El resultado de esta técnica de separación depende de las interacciones de la muestra con ambas fases, la móvil y la estacionaria.<sup>218</sup>

La HPLC además de no requerir ciertos comportamientos de volatilidad o estabilidad térmica, es capaz de separar macromoléculas y compuestos de alto peso molecular, pues ofrece variedad de fases estacionarias que facilita diferentes interacciones selectivas y da mayores posibilidades de separación. Un detector para HPLC debe medir a la salida de la columna una propiedad física del eluyente dependiente de la composición de este.<sup>219</sup> Dentro de los tipos de detectores en HPLC se encuentran los de ultravioleta (UV) y/o visible (UV – vis), de fluorescencia, de conductividad eléctrica y electroquímico.

La cromatografía líquida de alto rendimiento equipado con fluorescencia y detectores de red de diodos (HPLC-FLD-DAD) ha sido usada para determinar la concentración de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el suelo.<sup>220</sup> Usando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección UV y fluorescencia se pueden determinar los HAP en muestras de agua<sup>221</sup> y plaguicidas con sus metabolitos, en material biológico.<sup>222</sup>

Un nuevo enfoque de la cromatografía, es la cromatografía de líquidos de interacción hidrófila (HILIC) la cual proporciona la separación eficaz de pequeños compuestos polares sobre fases estacionarias polares. Sus aplicaciones abarcan la mayoría de los compuestos polares, cargados o no cargado, aunque HILIC se adapta mejor a los solutos que no tienen carga.<sup>223</sup> HILIC ha sido ampliamente utilizado en las aplicaciones de bioanálisis porque los medicamentos y sus metabolitos son frecuentemente estructuras polares.<sup>224,225</sup>

Dependiendo del tamaño de partícula usado en la columna del equipo, se puede tratar de la cromatografía líquida de ultra rendimiento (Ultra-High Performance Liquid Chromatography UPLC) si este es menor a 2  $\mu\text{m}$ , aumentando su resolución y minimizando el tiempo de análisis.<sup>226,227</sup>

**3.2.3 Espectrometría de masas como detección para cromatografía.** La espectrometría de masas es una técnica de análisis cualitativo, donde a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa, obtiene iones que se separan según su masa y su carga para ser detectados en un sistema de vacío. Un espectro de masas será, por consiguiente, información bidimensional entre la abundancia de los tipos de iones de la muestra y la relación masa/carga de cada uno de ellos.

En la actualidad esta técnica es ampliamente empleada acoplada con la cromatografía de gases (GC-MS) y la cromatografía de líquidos (HPLC-MS) en la detección de los CE,<sup>208</sup> puesto que así permiten identificar los diferentes componentes de una mezcla y hacer un análisis cualitativo y cuantitativo. La unión de estas técnicas permite la amplia capacidad de separación del cromatógrafo, con la sensibilidad y capacidad de suministrar información estructural del espectrómetro.<sup>228</sup>

Actualmente GC-MS presenta una amplia variedad de ventajas frente a los detectores tradicionales y por ende esta técnica es más utilizada, por ejemplo, para compuestos polares y volátiles.<sup>229</sup> El acoplamiento entre espectrometría de masas y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-MS) es el más utilizado por su alta sensibilidad, y cantidad de analitos a determinar.<sup>230</sup>

La hibridación de la espectrometría de masas con la cromatografía líquida de ultra detección (UPLC) se ha usado en muestras de agua para detección de contaminantes emergentes<sup>231</sup> y en la detección de medicamentos<sup>42</sup> y metabolitos de los mismos en la bilis.<sup>232</sup>

El acoplamiento entre las técnicas se lleva a cabo a través de diferentes fuentes de ionización, esta es elegida dependiendo del tipo de cromatografía a acoplar, el estado de la muestra, la polaridad y el peso molecular de los analitos.

Las principales fuentes de ionización para acoplamiento con GC son: impacto electrónico (EI), ionización química (CI), ionización química a presión atmosférica (APCI) y para acoplamiento con LC son: fotoionización a presión atmosférica (APPI), ionización por láser asistida por una matriz (MALDI),

electrospray (ESI) y nuevamente ionización química a presión atmosférica (APCI).

Los analizadores son una parte importante en el momento del acoplamiento, estos se encargan de medir la relación masa – carga ( $m/z$ ) de los iones. Existen varios tipos de analizadores de masas según sus principios de separación.

Los espectrómetros son categorizados según su poder de resolución, es decir por la capacidad de diferenciar entre dos masas muy parecidas en su relación ( $m/z$ ).

Los analizadores de baja resolución para acoplamiento con GC son: Sector eléctrico (ESA) y sector magnético (B). Para acoplamiento con GC y LC son: cuadrupolo (Q), triple cuadrupolo (QqQ) y trampa de iones tridimensional (QIT). Para acoplamiento con LC de baja resolución están: trampa de iones bidimensional o lineal (LIT) y cuadrupolo trampa de iones lineal (QqLIT).

Los analizadores de alta resolución para acoplamiento con LC son: resonancia de ión-ciclotrón por transformada de Fourier (FT-ICR) y orbitrap por transformada de Fourier (FT-OT) y para acoplamiento con LC y GC de alta resolución está el tiempo de vuelo (TOF) y cuadrupolo tiempo de vuelo (QTOF).

Estos analizadores, cada uno con diferentes principios de funcionamiento, se pueden combinar formando configuraciones híbridas; al unir varios analizadores se aumenta claramente el costo del equipo y la complejidad de su manejo, pero a la vez será mayor la cantidad y calidad de información del análisis, su especificidad y confiabilidad.<sup>233</sup>

Un detector de masas puede funcionar según el modo de adquisición de corriente iónica, como detector universal (full scan-FS), detector selectivo (selected ion monitoring-SIM) o como detector específico (tándem-MS/MS).

El FS es un barrido de todas las masas dentro de un rango seleccionado. El SIM filtra las masas de los compuestos deseados y el resto se envían fuera del proceso evitando que lleguen al detector.

El tándem-MS/MS, es un sistema multidimensional altamente selectivo y sensible (a nivel de ppt). Esta configuración facilita la elucidación de estructuras químicas, la determinación del mecanismo de fragmentación y la composición de los fragmentos (iones), además de analizar diferentes parámetros cinéticos y termodinámicos. Es muy utilizado en el análisis de contaminantes orgánicos.<sup>234,235</sup>

La aplicación de GC-MS y LC-MS para el análisis de contaminantes prioritarios y emergentes en muestras de agua, han dado los mejores resultados, en análisis de concentraciones del orden de ng/L.<sup>236</sup>

Por ahora las metodologías que se han desarrollado, están enfocadas a la detección por familias de contaminantes, las investigaciones se dirigen a implementar metodologías que abarquen la detección de más contaminantes con características diferentes (diferentes familias) en un solo análisis, conocidos como métodos multi-analitos. Es un área que requiere mucha investigación, pues hay metabolitos que dificultan los procesos debido a la falta de material de referencias sobre los mismos. Esta es la razón de la inexistencia de una metodología universal que pueda detectar todos los contaminantes presentes en las muestras, pero si es posible la detección de los que hoy se identifican como CE, de los cuales se conoce su existencia en el medio y el impacto que causan.

La LC acoplada a la MS con analizadores de alta resolución y analizadores tándem, ha sido la más utilizada para análisis de CE en muestras de agua, debido a la polaridad de los nuevos contaminantes.<sup>237-239</sup>

Para los CE que se encuentran dentro del grupo de aseo, se han empleado las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN), GC-MS y LC-MS, de las cuales LC-tándem MS con ionización por electrospray es considerada la más adecuada.<sup>240-242</sup>

La detección de las drogas ilícitas, según los estudios recientemente realizados, son analizadas por la cromatografía de líquidos acoplada a MS/MS; técnica recomendada por su gran veracidad en identificación del objetivo (drogas ilícitas y sus metabolitos), importante al tratarse de sustancias prohibidas que causan daño ambiental y social, pues se podría usar esta técnica LC-MS/MS para identificar las zonas de uso de las mismas.<sup>243</sup>

Los plaguicidas han sido detectados usando el método de LC- MS/MS debido a que la mayoría son quirales y tienen carácter polar.<sup>237,244,245</sup> En el análisis de fármacos fundamentalmente se usa GC y LC con tándem- MS para poder diferenciar entre posibles isómeros.<sup>246-248</sup>

Los retardantes de llama, a causa de la variedad de congéneres de polibromodifeniléteres (PBDEs) que presentan diferentes estructuras y propiedades, han usado para su detección métodos basados en GC-MS, de los cuales el método de dilución isotópica en combinación con GC-MS de alta resolución es el más indicado.<sup>249,250</sup>

Se puede sugerir según las referencias mencionadas, que la LC-MS/MS es la técnica apropiada para el análisis de diversos contaminantes emergentes por su veracidad en identificación del objetivo y amplio rango de analitos detectables, pues se ajusta a las propiedades de la mayoría de los CE como su polaridad y baja volatilidad.

## 4. TRATAMIENTO DE ELIMINACIÓN

Buscando el control sobre la calidad del agua, se ha desarrollado otros tipos de tratamientos enfocados en la eliminación de los nuevos contaminantes detectados en el agua, que no se han podido eliminar haciendo uso de los métodos convencionales en tratamiento de aguas residuales.<sup>251</sup> Estos tratamientos deben ser evaluados según su eficiencia en la eliminación de cada CE, pues como se conoce, a este grupo pertenecen compuestos con amplias diferencias en sus propiedades físico-químicas.

Dentro de los tratamientos desarrollados para contribuir a la eliminación de los CEs existen:

### 4.1 TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Constan de una serie de procesos donde se utilizan microorganismos (entre los que se destacan las bacterias) para eliminar componentes solubles en el agua. Emplean la capacidad de los microorganismos de asimilar la materia orgánica tanto soluble como coloidal y los nutrientes (nitrógeno y fósforo) disueltos en el agua residual para su propio crecimiento, formando entre ellas flóculos macroscópicos que son detectables.<sup>252</sup>

Los métodos utilizados en tratamientos biológicos de aguas residuales pueden dividirse en procesos aeróbicos (en presencia de oxígeno) y anaeróbicos (con ausencia de oxígeno).

Los tratamientos aeróbicos de aguas residuales incluyen las tecnologías como el lodo activado, zanjas de oxidación, filtro percolador, tratamientos basados en lagunas y digestión aeróbica. Con el fin de maximizar la transferencia de oxígeno y minimizar los olores, se pueden incluir sistemas de aireación difusa o aireadores de superficie mecánicos. La aireación es una de las primeras etapas del proceso, puesto que los organismos requieren oxígeno para descomponer las sustancias orgánicas de las aguas residuales en tratamiento.<sup>252</sup>

El proceso de lodo activado es un tratamiento secundario ampliamente utilizado de aguas residuales domésticas e industriales con un alto contenido orgánico o biodegradable (industria de alimentos y papel).<sup>253</sup>

Los tratamientos anaeróbicos de aguas residuales usan bacterias para descomponer el material orgánico en un entorno sin oxígeno; e incluyen tecnologías como los tanques sépticos (reactores) en donde se presenta una digestión anaeróbica.

La digestión anaeróbica se usa para el tratamiento de efluentes municipales y de la industria alimentaria; dentro de sus ventajas tenemos la producción de biogás, permitiendo convertir los residuos en fuentes de energía (ingresos). En

tratamientos de agua residual se ha logrado la eliminación de CE como la cafeína, el ibuprofeno y el triclosán.<sup>254</sup>

Estos tratamientos deben ir acompañados de procesos de clarificación, filtración y desinfección a causa de los altos niveles de demanda biológica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO).<sup>252</sup>

Por último, los tipos de tratamientos biológicos seleccionados, ya sean aeróbicos o anaeróbicos, deben satisfacer límites de descarga específicos para cumplir con las normas ambientales.

### ***Tratamiento con membranas***

Es un tratamiento que integra un proceso biológico de degradación por medio de lodo activado y un proceso fisicoquímico como la ultrafiltración (UF) para separación de las fases. Esta tecnología es llamada, biorreactores con membrana. El uso de esta tecnología requiere de menor volumen del reactor, desarrollo de biomasa especializada en degradar compuestos específicos con los que están en contacto, y consigue altos rendimientos en eliminación de compuestos orgánicos, nutrientes y microorganismos.<sup>255</sup> Es un tratamiento microbiológico que ha dado resultados en la eliminación de medicamentos (acetaminofén, ketoprofeno, naproxeno, roxitromicina, entre otros) en aguas residuales.<sup>256</sup>

## **4.2 TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS**

**4.2.1 Empleo de adsorbentes.** Los adsorbentes, sólidos con la capacidad de retener sobre su superficie los compuestos de interés dentro de un fluido, han sido utilizados ampliamente en remediación ambiental. Los adsorbentes no dejan subproductos en el proceso, lo que es deseable en este tipo de tratamientos; pero se requiere gran cantidad de adsorbentes para la retención de CE. Dentro de los adsorbentes utilizados en tratamientos de aguas residuales tenemos las arcillas y el carbón activado. Las arcillas naturales y modificadas son muy buenos adsorbentes de metales pesados<sup>257</sup> y el carbón activado ha demostrado efectividad en adsorción de CE presentes en aguas superficiales.<sup>258,259</sup>

La eficiencia del tratamiento de aguas residuales usando la adsorción depende de los adsorbentes escogidos según las propiedades fisicoquímicas de los adsorbatos además del pH, temperatura, tiempo de contacto entre otras variables y condiciones ambientales.

Para mejorar la capacidad de adsorción, se usan pre-tratamientos como el secado, autoclave, reacciones de rompimiento o contacto con químicos orgánicos e inorgánicos, lo que hace que el proceso a gran escala sea evaluado en un aspecto costo-efectivo.

**4.2.2 Ultrafiltración (UF).** Es un sistema de filtración avanzado en donde se emplean membranas y el tamaño de poro determina la capacidad de retención (0,1-0,01  $\mu\text{m}$ ), en la UF, la presión hidrostática fuerza un líquido contra la membrana semipermeable. Se aplica en flujos cruzados o sin salida. Es un proceso dependiente de la temperatura. En la aplicación de esta técnica para procesos en tratamientos de agua, juega un papel importante el pretratamiento de la misma, dependiendo de la composición del agua residual. Como pretratamiento se incorpora un filtrado que evite el ensuciamiento de la membrana y con ello su efectividad en la remoción.

La UF por sí sola no tiene la capacidad de retener los CE, por tal motivo se integra al proceso la adsorción con carbón activado, generalmente carbón activado de potencia (PAC). El carbón activado se encarga de la adsorción de compuestos que no serían retenidos por la UF debido a su baja masa molar, para posteriormente unidos a las partículas de PAC, con alto peso molecular, si sean removidos por las membranas de UF.<sup>260</sup>

**4.2.3 Nanofiltración con membranas.** La nanofiltración no actúan según el principio de porosidad; la separación ocurre por difusión a través de la membrana semipermeable y dependerá del tamaño de las moléculas que puedan atravesar la membrana según su tamaño de poro (entre 0.001 y 0.01  $\mu\text{m}$ ). Este proceso requiere del suministro de una presión, que es mayor a la requerida en el proceso de ultrafiltración.

La nanofiltración se ha aplicado en pasos de purificación de agua potable, tales como ablandamiento del agua, decoloración, eliminación de sustancias orgánicas tales como microcontaminantes, iones multivalentes y agentes colorantes, además de la retención de sales univalentes. La nanofiltración ha mostrado su efectividad en eliminación de pesticidas, nitritos y metales pesados en aguas residuales.<sup>260</sup>

**4.2.4 Osmosis inversa (RO).** Esta técnica está basada en la búsqueda fundamental del equilibrio, ya que la finalidad de dos fluidos en interacción, de diferentes concentraciones de sólidos disueltos separados por una membrana será equilibrarse hasta una concentración uniforme. Al introducir en el sistema una membrana semi-permeable que dejara pasar el fluido y no los sólidos disueltos, el comportamiento de los fluidos a través de la membrana será la movilización de aquel que tiene menor concentración hacia el que tiene mayor concentración.<sup>261</sup>

Es una técnica aplicada en la preparación de agua potable; se destaca la preparación de agua potable a partir de agua de mar, además de usarse para la producción de agua ultrapura (industria electrónica) y de agua de abastecimiento de calderas, entre otras aplicaciones industriales.<sup>262</sup>

Tanto la osmosis inversa como la nanofiltración requieren de pre-tratamientos del agua, y esto tienen gran influencia sobre el proceso. El pre-tratamiento se evalúa según las propiedades del agua a tratar. El propósito del pre-tratamiento

es reducir el contenido en materia orgánica y bacterial, evitando de esta manera la bioobstrucción.<sup>261</sup>

Los beneficios que se pueden obtener usando pre-tratamientos son: mayor límite de vida de las membranas, simplificación de las tareas de mantenimiento y disminución del coste del mismo.

Además del pre-tratamiento se puede añadir una dosis química de ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), para prevenir la descamación y precipitación de sólidos insolubles, como el carbonato de calcio y sulfato de bario en la superficie de la membrana.<sup>263</sup>

Utilizando osmosis inversa y ultrafiltración en un estudio a una planta de tratamiento de agua potable se logró eliminar el 94% de los CE, entre ellos medicamentos, compuestos de estilo de vida y drogas de abuso.<sup>264</sup>

**4.2.4 Oxidación.** Es un tratamiento basado en la reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, causando un cambio en sus estados de oxidación; generalmente se usa cloro u ozono como agente oxidante. La ozonificación por su parte ha sido ampliamente utilizada en tratamiento de agua potable, al ser más eficaz que el cloro en la eliminación del olor, sabor y color del agua, así como en la eliminación de bacterias, virus y otros microorganismos. El uso de cloro y ozono ha mostrado buenos resultados en eliminación de compuestos inorgánicos y en especial en compuestos orgánicos,<sup>265</sup> pero debido a los bioproductos que producen estos procesos se ha buscado mejorar por medio de combinación con otras técnicas que hagan que este proceso sea más efectivo y amigable con el medio.

#### ***Oxidación avanzada***

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. En el POA se utilizan radicales hidroxilo (radicales OH) como oxidante. La característica fundamental de los radicales es la existencia de un electrón libre único con gran reactividad ( $\cdot\text{OH}$ ) en lugar de una pareja de electrones. En este caso es empleada una combinación entre la aplicación de radiación UV y los efectos producidos por la adición de otros oxidantes en el tratamiento del agua.

Los oxidantes utilizados con mayor frecuencia son el ozono y el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Si se usa el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en combinación con una sal de hierro (Fe<sup>+2</sup> o Fe<sup>+3</sup>), se produce el efecto Fenton. Esta reacción puede tener variaciones, como el uso de radiación UV y se conoce como efecto foto-Fenton; este presenta una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos y aumento en la velocidad de reacción debido a la foto-reducción de los iones Fe.<sup>266</sup>

Dentro de los procesos de oxidación avanzada más prometedores se encuentra la foto-oxidación por medio de fotólisis o fotocatalisis, tanto homogénea (UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotofenton, como heterogénea (UV-TiO<sub>2</sub>).<sup>266</sup>

La fotólisis, oxidación por radiación UV, depende de la transmisividad de las aguas a tratar (especialmente si el contenido en sólidos en suspensión es elevado) y de la longitud de onda con que trabaje la lámpara. Esta técnica ha dado buenos resultados en eliminación de PAHs;<sup>267</sup> sin embargo, no es suficiente para conseguir la ruptura de los enlaces más estables, por esta razón se adiciona un catalizador que mejore la eficiencia del proceso. El proceso que requiere de catalizadores se conoce como fotocatalisis.

La fotocatalisis homogénea usa el peróxido de hidrógeno por ser un potente agente oxidante no selectivo y una buena fuente de radicales libres, adicionalmente es un aditivo deseable ecológicamente, pues genera solo agua y oxígeno en su descomposición.

La fotocatalisis homogénea con reactivo de Fenton (fotofenton) usa sales de hierro como catalizador en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para producción de radicales hidroxilo, resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH 3-5).<sup>268</sup>

La radiación UV/visible acelera las reacciones de Fenton, favoreciéndose así la degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos.

En este proceso se necesita de etapas de coagulación, sedimentación o filtración debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales.

La fotocatalisis con dióxido de titanio es una fotocatalisis heterogénea y se pueden utilizar múltiples semiconductores como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. El más utilizado es el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico y es más económico. La efectividad de estos procesos es superior a los tratamientos individuales fisicoquímicos o biológicos; sin embargo, los POA requieren de un alto coste debido al uso de luz UV (coste energético) y reactivos costosos como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Una investigación realizada por la Universidad de Navarra muestra como un reactor fotocatalítico se puede utilizar como tratamiento adicional dentro de un sistema de depuración del agua residual y de esta manera eliminar los CE que han pasado la barrera de los tratamientos anteriores. Dentro del grupo de CE analizados se encuentran medicamentos como sulfametoxazol, cabamazepina, ácido clófrico, diclofenaco e ibuprofeno, cuya mezcla fue tomada como un contaminante diana. Al reactor fotocatalítico se le implementó un sistema de adsorción con CA en polvo, buscando impedir la desactivación del catalizador debido a la presencia de sales inorgánicas; de esta manera se consiguió eliminar prácticamente la totalidad de la mezcla de la matriz acuosa.<sup>269</sup>

Otro estudio muestra el uso de fotocatalisis solar, proceso fotocatalítico heterogéneo, que usa dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y luz solar, presentado por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Consiste en un sistema sol-gel a escala de laboratorio, se usó como catalizador dióxido de titanio en forma de películas delgadas inmovilizadas sobre sustratos de vidrio pyrex. Este método evaluó la eliminación de carbamazepina, un medicamento modelo, perteneciente a los CE. El tratamiento es efectivo, pero se requiere de una producción industrial de  $\text{TiO}_2$  (tiempo de vida útil 2 años), para poder implementarse en un proceso a gran escala, pues esto reduciría los costos.<sup>270</sup>

La oxidación avanzada se puede combinar también con procesos biológicos. En este caso, las sustancias orgánicas se oxidan primero químicamente para formar productos intermedios biodegradables.<sup>268</sup>

La integración de estas técnicas demuestra que hace mucho más eficiente el tratamiento del agua; estas se evaluarían dependiendo de las condiciones y propiedades en que se encuentra el agua a procesar. Es de resaltar que se hace necesario la implementación de nuevos sistemas en las plantas de tratamiento para eliminar, o en su defecto minimizar, la presencia de los CE.

## 5. CONCLUSIONES

Los Contaminantes Emergentes (CE) están presentes en los cuerpos de agua de nuestro país, y representan un peligro para los ecosistemas y la salud humana. Es necesario dirigir la atención a esta problemática e invertir en investigación y control de esta situación.

Las entidades ambientales deben asumir la tarea de generar conciencia sobre el uso y disposición de los productos antropogénicos usados a diario, tales como fármacos, evitando de esta manera los vertimientos de estos productos a los ecosistemas.

La detección de Contaminantes Emergentes en los cuerpos de agua ofrece información sobre los fármacos y drogas más consumidas, así como las zonas de mayor utilización de las mismas, de esta manera se tendrían datos de mayor confiabilidad a los indicadores utilizados actualmente (encuestas, muestras de orina) para evaluar el consumo de estos.

En Colombia se necesitan determinar las zonas de mayor afección por contaminantes emergentes para generar programas que permitan mejorar la calidad del agua, empleando para ello estudios ambientales, de biodisponibilidad, de degradación y toxicidad.

Es fundamental promover la reutilización de las aguas residuales depuradas, lo cual implica invertir en la implementación de nuevos sistemas de tratamientos avanzados, para aumentar la eficiencia de los procesos de depuración de aguas.

Colombia debe regular el uso de productos que se conviertan en contaminantes emergentes, para así disminuir el costo de su eliminación posteriormente en los cuerpos de agua.

La reutilización de aguas de procedencia industrial debe constituirse en una herramienta para garantizar circuitos cerrados de autodepuración que eviten la incorporación de contaminantes emergentes (CE) al ambiente.

## CITAS

- (1) Gómez Gómez, M.; Danglot Banck, C.; Leopoldo Vega, F. Disponibilidad de Agua Para La Salud Y La Vida. Lo Que Todos Debemos Saber. *Rev. Mex. Pediatr.* **2010**, *77* (6), 260–270.
- (2) IDEAM. Estudio Nacional Del Agua 2014. Bogotá, D.C.. 2015, p 496.
- (3) Şen, Z. Climate Change, Droughts, and Water Resources. In *Applied Drought Modeling, Prediction, and Mitigation*; Elsevier, 2015; pp 321–391.
- (4) Al-ahmadi, M. E.; El-Fiky, A. A. Hydrogeochemical Evaluation of Shallow Alluvial Aquifer of Wadi Marwani, Western Saudi Arabia. *J. King Saud. Univ. Sci.* **2009**, *21* (3), 179–190.
- (5) Yang, H.; Abbaspour, K. C. Analysis of Wastewater Reuse Potential in Beijing. *Desalination* **2007**, *212* (1-3), 238–250.
- (6) Kaštelan-Macan, M.; Ahel, M.; Horvat, A. J. M.; Jabučar, D.; Jovančić, P. Water Resources and Waste Water Management in Bosnia and Herzegovina, Croatia and the State Union of Serbia and Montenegro. *Water Policy* **2007**, *9* (3), 319–343.
- (7) Jardim, W. F.; Montagner, C. C.; Pescara, I. C.; Umbuzeiro, G. A.; Di Dea Bergamasco, A. M.; Eldridge, M. L.; Sodr , F. F. An Integrated Approach to Evaluate Emerging Contaminants in Drinking Water. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *84*, 3–8.
- (8) Yao, C.; Li, T.; Twu, P.; Pitner, W. R.; Anderson, J. L. Selective Extraction of Emerging Contaminants from Water Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Using Functionalized Ionic Liquids. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218* (12), 1556–1566.
- (9) Terzić, S.; Senta, I.; Ahel, M.; Gros, M.; Petrović, M.; Barcelo, D.; Müller, J.; Knepper, T.; Martí, I.; Ventura, F.; et al. Occurrence and Fate of Emerging Wastewater Contaminants in Western Balkan Region. *Sci. Total Environ.* **2008**, *399* (1-3), 66–77.

- (10) Jurado, A.; Vázquez-Suñé, E.; Carrera, J.; López de Alda, M.; Pujades, E.; Barceló, D. Emerging Organic Contaminants in Groundwater in Spain: A Review of Sources, Recent Occurrence and Fate in a European Context. *Sci. Total Environ.* **2012**, *440*, 82–94.
- (11) Tee, P. F.; Abdullah, M. O.; Tan, I. A. W.; Rashid, N. K. A.; Amin, M. A. M.; Nolasco-Hipolito, C.; Bujang, K. Review on Hybrid Energy Systems for Wastewater Treatment and Bio-Energy Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *54*, 235–246.
- (12) Jiang, J. J.; Lee, C. L.; Fang, M. D.; Boyd, K. G.; Gibb, S. W. Source Apportionment and Risk Assessment of Emerging Contaminants: An Approach of Pharmaco-Signature in Water Systems. *PLoS One* **2015**, *10* (4), 1–21.
- (13) Fent, K.; Weston, A. A.; Caminada, D. Ecotoxicology of Human Pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* **2006**, *76* (2), 122–159.
- (14) Daughton, C. G. Non-Regulated Water Contaminants: Emerging Research. *Environ. Impact Assess. Rev.* **2004**, *24* (7-8), 711–732.
- (15) Robles Molina, J. Desarrollo de Metodologías Analíticas Mediante Cromatografía/espectrometría de Masas Para El Control de Contaminantes Orgánicos Prioritarios Y Emergentes En Aguas Residuales Y Superficiales, 2014.
- (16) Li, C.; Li, M.; Zhang, X. Research on the Treatment of Oily Wastewater by Coalescence Technology. *Water Sci. Technol.* **2015**, *72* (9), 1588–1593.
- (17) Gerzabek, M. H.; Barceló, D.; Bellin, A.; Rijnaarts, H. H. M.; Slob, A.; Darmendrail, D.; Fowler, H. J.; Négrel, P.; Frank, E.; Grathwohl, P.; et al. The Integrated Project AquaTerra of the EU Sixth Framework Lays Foundations for Better Understanding of River-Sediment-Soil-Groundwater Systems. *J. Environ. Manag.* **2007**, *84* (2), 237–243.
- (18) Pal, A.; Gin, K. Y.-H.; Lin, A. Y.-C.; Reinhard, M. Impacts of Emerging Organic Contaminants on Freshwater Resources: Review of Recent Occurrences, Sources, Fate and Effects. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408* (24), 6062–6069.

- (19) Franco, V. A. Agua, Ciudad Y Derecho. *Alegatos* **2009**, 72, 229–246.
- (20) Dirtu, A.; Eede, N.; Malarvannan, G.; Ionas, A.; Covaci, A. Analytical Methods for Selected Emerging Contaminants in Human Matrices-a Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 404 (9), 2555–2581.
- (21) Parrón Carreño, T. Discurso de Ingreso En La Academia de Ciencias Veterinarias de Andalucía Oriental. In *Estrogenos ambientales. ¿feminización masculina?*; Almería, 1997; p 66.
- (22) Yordy, J. E.; Rossman, S.; Ostrom, P. H.; Reiner, J. L.; Bargnesi, K.; Hughes, S.; Elliot, J. D. Levels of Chlorinated, Brominated, and Perfluorinated Contaminants in Birds of Prey Spanning Multiple Trophic Levels. *J. Wildl. Dis.* **2013**, 49 (2), 347–354.
- (23) Smital, T. Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*; Barceló, D., Petrovic, M., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 105–142.
- (24) Squadrone, S.; Ciccotelli, V.; Prearo, M.; Favaro, L.; Scanzio, T.; Foglini, C.; Abete, M. C. Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA): Emerging Contaminants of Increasing Concern in Fish from Lake Varese, Italy. *Environ. Monit. Assess.* **2015**, 187 (7), 1–7.
- (25) Clement, R. E.; Reiner, E. J.; Bhavsar, S. P. Organohalogen Contaminants of Emerging Concern in Great Lakes Fish: A Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 404 (9), 2639–2658.
- (26) Miyagawa, S.; Sato, T.; Iguchi, T. *Handbook of Hormones*; Elsevier, 2016.
- (27) Barceló, D.; Kettrup, A. Endocrine Disruptors. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 378 (3), 547–548.
- (28) Saucedo-Vence, K.; Dublán-García, O.; López-Martínez, L. X.; Morachis-Valdes, G.; Galar-Martínez, M.; Islas-Flores, H.; Gómez-Oliván, L. M. Short and Long-Term Exposure to Diclofenac Alter Oxidative Stress Status in Common Carp *Cyprinus Carpio*. *Ecotoxicology* **2014**, 24 (3), 527–539.

- (29) Dang, H.; Zhang, X.; Song, L.; Chang, Y.; Yang, G. Molecular Determination of Oxytetracycline-Resistant Bacteria and Their Resistance Genes from Mariculture Environments of China. *J. Appl. Microbiol.* **2007**, *103* (6), 2580–2592.
- (30) Shakil, S.; Khan, R.; Zarrilli, R.; Khan, A. U. Aminoglycosides versus Bacteria -- a Description of the Action, Resistance Mechanism, and Nosocomial Battleground. *J. Biomed. Sci.* **2007**, *15* (1), 5–14.
- (31) Roberts, M. C.; Sutcliffe, J.; Courvalin, P.; Jensen, L. B.; Rood, J.; Seppala, H. Nomenclature for Macrolide and Macrolide-Lincosamide-Streptogramin B Resistance Determinants. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1999**, *43* (12), 2823–2830.
- (32) Poynton, H. C.; Vulpe, C. D. Ecotoxicogenomics: Emerging Technologies for Emerging Contaminants<sup>1</sup>. *J. Am. Water Resour. Assoc.* **2009**, *45* (1), 83–96.
- (33) Blas Matas, B.; Laredo Velasco, L.; vargas Castellón, E. Interacciones de Los Fármacos Más Consumidos. *Inf. Ter. del SNS* **2004**, *28* (7), 1897–1904.
- (34) Pichini, S.; Rotolo, M. C.; Bellotti, P.; Minutillo, A.; Mastrobattista, L.; Pacifici, R. Quali-Quantitative Analysis of Best Selling Drugs from Pharmacy, Street Market and Traditional Herbal Medicine: A Pilot Study of Market Surveillance in Senegal. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2015**, *104*, 62–66.
- (35) Delgado, S.; Díaz, F.; González, E.; Martín, A. *Evaluación de Tecnologías Potenciales de Reducción de La Contaminación de Las Aguas de Canarias*; 2011.
- (36) Hoeger, B.; Dietrich, D. R.; Schmid, D.; Hartmann, A.; Hitzfeld, B. Distribution of Intraperitoneally Injected Diclofenac in Brown Trout (*Salmo Trutta* F. Fario). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2008**, *71* (2), 412–418.
- (37) Triebkorn, R.; Casper, H.; Scheil, V.; Schwaiger, J. Ultrastructural Effects of Pharmaceuticals (carbamazepine, Clofibric Acid, Metoprolol, Diclofenac) in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) and Common Carp (*Cyprinus Carpio*). *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387* (4), 1405–1416.

- (38) Hickey, E. .; Raje, R. .; Reid, V. .; Gross, S. .; Ray, S. . Diclofenac Induced in Vivo Nephrotoxicity May Involve Oxidative Stress-Mediated Massive Genomic DNA Fragmentation and Apoptotic Cell Death. *Free Radic. Biol. Med.* **2001**, 31 (2), 139–152.
- (39) Schwaiger, J.; Ferling, H.; Mallow, U.; Wintermayr, H.; Negele, R. D. Toxic Effects of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Diclofenac. Part I: Histopathological Alterations and Bioaccumulation in Rainbow Trout. *Aquat. Toxicol.* **2004**, 68 (2), 141–150.
- (40) Hoeger, B.; Köllner, B.; Dietrich, D. R.; Hitzfeld, B. Water-Borne Diclofenac Affects Kidney and Gill Integrity and Selected Immune Parameters in Brown Trout (*Salmo Trutta F. Fario*). *Aquat. Toxicol.* **2005**, 75 (1), 53–64.
- (41) Hernández, F.; Ibáñez, M.; Botero-Coy, A.-M.; Bade, R.; Bustos-López, M. C.; Rincón, J.; Moncayo, A.; Bijlsma, L. LC-QTOF MS Screening of More than 1,000 Licit and Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater and Surface Waters from the Area of Bogotá, Colombia. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, 407 (21), 6405–6416.
- (42) Gracia-Lor, E.; Martínez, M.; Sancho, J. V; Peñuela, G.; Hernández, F. Multi-Class Determination of Personal Care Products and Pharmaceuticals in Environmental and Wastewater Samples by Ultra-High Performance Liquid-Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Talanta* **2012**, 99, 1011–1023.
- (43) Vulliet, E.; Cren-Olivé, C. Screening of Pharmaceuticals and Hormones at the Regional Scale, in Surface and Groundwaters Intended to Human Consumption. *Environ. Pollut.* **2011**, 159 (10), 2929–2934.
- (44) Writer, J. H.; Barber, L. B.; Brown, G. K.; Taylor, H. E.; Kiesling, R. L.; Ferrey, M. L.; Jahns, N. D.; Bartell, S. E.; Schoenfuss, H. L. Anthropogenic Tracers, Endocrine Disrupting Chemicals, and Endocrine Disruption in Minnesota Lakes. *Sci. Total Environ.* **2010**, 409 (1), 100–111.
- (45) Aydin, E.; Talinli, I. Analysis, Occurrence and Fate of Commonly Used Pharmaceuticals and Hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. *Chemosphere* **2013**, 90 (6), 2004–2012.

- (46) Johnson, A. .; Belfroid, A.; Di Corcia, A. Estimating Steroid Oestrogen Inputs into Activated Sludge Treatment Works and Observations on Their Removal from the Effluent. *Sci. Total Environ.* **2000**, *256* (2-3), 163–173.
- (47) Ternes, T. A. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Res.* **1998**, *32* (11), 3245–3260.
- (48) Ternes, T.; Bonerz, M.; Schmidt, T. Determination of Neutral Pharmaceuticals in Wastewater and Rivers by Liquid Chromatography–electrospray Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2001**, *938* (1-2), 175–185.
- (49) Valcárcel, Y.; Alonso, S. G.; Rodríguez-Gil, J. L.; Maroto, R. R.; Gil, A.; Catalá, M. Analysis of the Presence of Cardiovascular and Analgesic/anti-Inflammatory/antipyretic Pharmaceuticals in River- and Drinking-Water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere* **2011**, *82* (7), 1062–1071.
- (50) Petrovic, M.; Postigo, C.; de Alda, M. L.; Ginebreda, A.; Gros, M.; Radjenovic, J.; Barceló, D. Occurrence and Fate of Pharmaceuticals and Illicit Drugs Under Water Scarcity. In *Water Scarcity in the Mediterranean*; Sabater, S., Barceló, D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin Heidelberg, 2009; pp 197–228.
- (51) Godfrey, E.; Woessner, W. W.; Benotti, M. J. Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. *Ground Water* **2007**, *45* (3), 263–271.
- (52) Lopez de Alda, M. J.; Díaz-Cruz, S.; Petrovic, M.; Barceló, D. Liquid Chromatography–(tandem) Mass Spectrometry of Selected Emerging Pollutants (steroid Sex Hormones, Drugs and Alkylphenolic Surfactants) in the Aquatic Environment. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000* (1-2), 503–526.
- (53) Ramírez Sánchez, I. M.; Austria Martínez, P.; Quiroz Alfaro, M. A.; Bandala, E. R. Efectos de Los Estrógenos Como Contaminantes Emergentes En La Salud Y El Ambiente. *Tecnol Cienc Agua* **2015**, *6*, 31–42.
- (54) EPA. Drinking Water Contaminant Candidate List 4  
<https://www.epa.gov/ccl>.

- (55) Reyes Alvarado, A.; Pedraza Camargo, G.; Prieto, P. Nanomateriales : ¿ Quo Vadis? Una Agenda Prospectiva Para El Centro de Excelencia de Nuevos Materiales - CENM. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **2008**, XXXII (123), 213–233.
- (56) Castagnino, J. M. Nanomateriales Y Contaminación Ambiental. *Acta bioquím. clín. latinoam.* **2006**, 40 (1), 1–2.
- (57) Colman, B. P.; Arnaout, C. L.; Anciaux, S.; Gunsch, C. K.; Hochella Jr, M. F.; Kim, B.; Lowry, G. V; McGill, B. M.; Reinsch, B. C.; Richardson, C. J.; et al. Low Concentrations of Silver Nanoparticles in Biosolids Cause Adverse Ecosystem Responses under Realistic Field Scenario. *PLoS One* **2013**, 8 (2), e57189.
- (58) Demirel, B. The Impacts of Engineered Nanomaterials (ENMs) on Anaerobic Digestion Processes. *Process Biochem.* **2016**, 51 (2), 308–313.
- (59) Kim, J. S.; Yoon, T.-J.; Yu, K. N.; Kim, B. G.; Park, S. J.; Kim, H. W.; Lee, K. H.; Park, S. B.; Lee, J.-K.; Cho, M. H. Toxicity and Tissue Distribution of Magnetic Nanoparticles in Mice. *Toxicol. Sci.* **2006**, 89 (1), 338–347.
- (60) Wang, J.; Zhou, G.; Chen, C.; Yu, H.; Wang, T.; Ma, Y.; Jia, G.; Gao, Y.; Li, B.; Sun, J.; et al. Acute Toxicity and Biodistribution of Different Sized Titanium Dioxide Particles in Mice after Oral Administration. *Toxicol. Lett.* **2007**, 168 (2), 176–185.
- (61) Riviere, J. E.; Monteiro-Riviere, N. A. *Reference Module in Biomedical Sciences*; Elsevier, 2014.
- (62) Neves, D.; Sobral, P.; Ferreira, J. L.; Pereira, T. Ingestion of Microplastics by Commercial Fish off the Portuguese Coast. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, 101 (1), 119–126.
- (63) Avio, C. G.; Gorbi, S.; Regoli, F. Experimental Development of a New Protocol for Extraction and Characterization of Microplastics in Fish Tissues: First Observations in Commercial Species from Adriatic Sea. *Mar. Environ. Res.* **2015**, 111, 18–26.
- (64) Camacho, A.; Duque, C.; Giraldo J; Guerrero, M. La Divulgación En Colombia de La Nanociencia Y La Nanotecnología En Tiempos de Cambio. *Mundo Nano* **2011**, 4 (2), 34–42.

- (65) Patiño A, J. Fabricación de Un Nanocompuesto de Matriz Polimérica Usado Como Material de Interfase Térmica. *Rev. Col. Mater* **2014**, 5, 269–276.
- (66) Buerge, I. J.; Buser, H.-R.; Kahle, M.; Müller, M. D.; Poiger, T. Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (12), 4381–4385.
- (67) Van Stempvoort, D. R.; Roy, J. W.; Brown, S. J.; Bickerton, G. Artificial Sweeteners as Potential Tracers in Groundwater in Urban Environments. *J. Hydrol.* **2011**, 401 (1-2), 126–133.
- (68) Teijon, G.; Candela, L.; Tamoh, K.; Molina-Díaz, A.; Fernández-Alba, A. R. Occurrence of Emerging Contaminants, Priority Substances (2008/105/CE) and Heavy Metals in Treated Wastewater and Groundwater at Depurbaix Facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.* **2010**, 408 (17), 3584–3595.
- (69) Seiler, R. L.; Zaugg, S. D.; Thomas, J. M.; Howcroft, D. L. Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Ground Water* **1999**, 37 (3), 405–410.
- (70) Martín Ruiz, A.; Rodríguez Gómez, I.; Rubio, C.; Revert, C.; Hardisson, A. Efectos Tóxicos Del Tabaco. *Rev. Toxicol* **2004**, 21 (2-3), 64–71.
- (71) Roales Nieto, J. G.; Moreno San Pedro, E.; Gil Luciano, A.; Blanco Coronado, J. L. Efectos Del Consumo de Café Para La Salud Cardiovascular , La Diabetes Y El Desarrollo de Cáncer. *Psicothema* **2004**, 16, 531–547.
- (72) Fukushima, S.; Arai, M.; Nakanowatari, J.; Hibino, T.; Okuda, M.; Ito, N. Differences in Susceptibility to Sodium Saccharin among Various Strains of Rats and Other Animal Species. *Gan* **1983**, 74 (1), 8–20.
- (73) Taylor, J. M.; Weinberger, M. A.; Friedman, L. Chronic Toxicity and Carcinogenicity to the Urinary Bladder of Sodium Saccharin in the in Utero-Exposed Rat. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1980**, 54 (1), 57–75.
- (74) Giannuzzi, L.; Molina Ortiz, S. E. Edulcorantes Naturales Y Sintéticos: Aplicaciones Y Aspectos Toxicológicos. *Acta Farm. Bonaer* **1995**, 14 (2), 120–131.

- (75) Daughton, C. G.; Ternes, T. A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environ. Heal. Perspect.* **1999**, *107* (Suppl 6), 907–938.
- (76) Jeon, H.-K.; Chung, Y.; Ryu, J.-C. Simultaneous Determination of Benzophenone-Type UV Filters in Water and Soil by Gas Chromatography–mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1131* (1-2), 192–202.
- (77) Díaz-Cruz, M. S.; García-Galán, M. J.; Guerra, P.; Jelic, A.; Postigo, C.; Eljarrat, E.; Farré, M.; López de Alda, M. J.; Petrovic, M.; Barceló, D. Analysis of Selected Emerging Contaminants in Sewage Sludge. *Trends Anal. Chem.* **2009**, *28* (11), 1263–1275.
- (78) Soto, M.; Rodríguez-Fuentes, G. Evaluation of the Estrogenic Effects of UV Filters on the Sergeant Major Damselfish, *Abudefduf saxatilis*. *Cienc Mar* **2014**, *40* (3), 187–196.
- (79) Schlumpf, M.; Cotton, B.; Conscience, M.; Haller, V.; Steinmann, B.; Lichtensteiger, W. In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens. *Environ. Heal. Perspect.* **2001**, *109* (3), 239–244.
- (80) Schlumpf, M.; Schmid, P.; Durrer, S.; Conscience, M.; Maerkel, K.; Henseler, M.; Gruetter, M.; Herzog, I.; Reolon, S.; Ceccatelli, R.; et al. Endocrine Activity and Developmental Toxicity of Cosmetic UV Filters--an Update. *Toxicol.* **2004**, *205* (1-2), 113–122.
- (81) Schlumpf, M.; Jarry, H.; Wuttke, W.; Ma, R.; Lichtensteiger, W. Estrogenic Activity and Estrogen Receptor Beta Binding of the UV Filter 3-Benzylidene Camphor. Comparison with 4-Methylbenzylidene Camphor. *Toxicol.* **2004**, *199* (2-3), 109–120.
- (82) Giokas, D. L.; Salvador, A.; Chisvert, A. UV Filters: From Sunscreens to Human Body and the Environment. *Trends Anal. Chem.* **2007**, *26* (5), 360–374.
- (83) Díaz-Cruz, M. S.; Barceló, D. Chemical Analysis and Ecotoxicological Effects of Organic UV-Absorbing Compounds in Aquatic Ecosystems. *Trends Anal. Chem.* **2009**, *28* (6), 708–717.

- (84) Henríquez-Villa, D. Presencia de Contaminantes Emergentes En Aguas Y Su Impacto En El Ecosistema. Productos Farmacéuticos En La Cuenca Del Río Biobío, Región Del Biobío, Chile, 2012.
- (85) Lindström, A.; Buerge, I. J.; Poiger, T.; Bergqvist, P.-A.; Müller, M. D.; Buser, H.-R. Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36 (11), 2322–2329.
- (86) Heberer, T. Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water. *J. Hydrol.* **2002**, 266 (3-4), 175–189.
- (87) Scott, M. J.; Jones, M. N. The Biodegradation of Surfactants in the Environment. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, 1508 (1-2), 235–251.
- (88) Becerril, J. E. Contaminantes Emergentes En El Agua. *Rev. Digit UNAM.* **2009**, 10 (8), 1067–6079.
- (89) Farré, M.; Kantiani, L.; Petrovic, M.; Pérez, S.; Barceló, D. Achievements and Future Trends in the Analysis of Emerging Organic Contaminants in Environmental Samples by Mass Spectrometry and Bioanalytical Techniques. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1259, 86–99.
- (90) Schultz, M. M.; Barofsky, D. F.; Field, J. A. Fluorinated Alkyl Surfactants. *Environ. Eng. Sci.* **2003**, 20 (5), 487–501.
- (91) McConnell, L.; Sparling, D. W. Emerging Contaminants and Their Potential Effects on Amphibians and Reptiles. In *Ecotoxicology of amphibians and reptiles*; Donald W. Sparling, G., Ed.; SETAC: New York, 2010; pp 485–510.
- (92) Villagrasa, M.; de Alda, M.; Barceló, D. Environmental Analysis of Fluorinated Alkyl Substances by Liquid Chromatography--(tandem) Mass Spectrometry: A Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 386 (4), 953–972.
- (93) Organización Mundial de la Salud. Neurociencia Del Consumo Y Dependencia de Sustancias Psicoactivas. OPS: Washington, D.C. 2004, p 251.

- (94) Ministerio de Salud y Protección Social; Ministerio de Justicia y del Derecho; Observatorio de drogas de Colombia. *Estudio Nacional de Consumo de Sustancias Psicoactivas En Colombia*; Bogotá D.C., 2013.
- (95) González-Mariño, I.; Quintana, J. B.; Rodríguez, I.; González-Díez, M.; Cela, R. Screening and Selective Quantification of Illicit Drugs in Wastewater by Mixed-Mode Solid-Phase Extraction and Quadrupole-Time-of-Flight Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (3), 1708–1717.
- (96) Pedrouzo, M.; Borrull, F.; Pocurull, E.; Marcé, R. M. Drugs of Abuse and Their Metabolites in Waste and Surface Waters by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *J. Sep. Sci.* **2011**, *34* (10), 1091–1101.
- (97) Valcárcel, Y.; Martínez, F.; González-Alonso, S.; Segura, Y.; Catalá, M.; Molina, R.; Montero-Rubio, J. C.; Mastroianni, N.; López de Alda, M.; Postigo, C.; et al. Drugs of Abuse in Surface and Tap Waters of the Tagus River Basin: Heterogeneous Photo-Fenton Process Is Effective in Their Degradation. *Environ. Int.* **2012**, *41*, 35–43.
- (98) Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R. M.; Guwy, A. J. The Occurrence of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs in Surface Water in South Wales, UK. *Water Res.* **2008**, *42* (13), 3498–3518.
- (99) Mendoza, A.; Zonja, B.; Mastroianni, N.; Negreira, N.; López de Alda, M.; Pérez, S.; Barceló, D.; Gil, A.; Valcárcel, Y. Drugs of Abuse, Cytostatic Drugs and Iodinated Contrast Media in Tap Water from the Madrid Region (central Spain): A Case Study to Analyse Their Occurrence and Human Health Risk Characterization. *Environ. Int.* **2016**, *86*, 107–118.
- (100) Postigo, C.; Mastroianni, N.; López de Alda, M.; Barceló, D. Illicit Drugs and Metabolites in the Llobregat River Basin. In *The Llobregat*; Sabater, S., Ginebreda, A., Barceló, D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 239–261.
- (101) Huerta Fontela, M.; Galceran, M. T.; Ventura, F. Illicit Drugs in the Urban Water Cycle. In *Xenobiotics in the Urban Water Cycle*; Fatta-Kassinos, D., Bester, K., Kümmerer, K., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2009; pp 51–71.

- (102) Huerta-Fontela, M.; Ventura, F. Traceability of Emerging Contaminants from Wastewater to Drinking Water. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*; Barceló, D., Petrovic, M., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 143–168.
- (103) van Nuijs, A. L. N.; Covaci, A. The Removal of Illicit Drugs and Metabolites During Wastewater and Drinking Water Treatment BT - Advances in Water Treatment and Pollution Prevention. In *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*; Sharma, K. S., Sanghi, R., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2012; pp 55–64.
- (104) Khan, U.; Nicell, J. Human Health Relevance of Pharmaceutically Active Compounds in Drinking Water. *AAPS J.* **2015**, *17* (3), 558–585.
- (105) Gerrity, D.; Trenholm, R. A.; Snyder, S. A. Temporal Variability of Pharmaceuticals and Illicit Drugs in Wastewater and the Effects of a Major Sporting Event. *Water Res.* **2011**, *45* (17), 5399–5411.
- (106) Vallejo Huertas, M. D. Determinación de Cocaína En Cabello Como Biomarcador de Consumo Crónico , Mediante GC-MS., Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- (107) Telles Mosquera, J.; Cote Menendez, M. Efectos Toxicológicos Y Neuropsiquiátricos Producidos Por Consumo de Cocaína. *Rev. fac. med. UNAL* **2005**, *53* (1), 10–26.
- (108) Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura; Organización Mundial de la Salud. *Código Internacional de Conducta Para La Gestión de Plaguicidas*; Roma, 2014.
- (109) Yang, E.-Y.; Shin, H.-S. Trace Level Determinations of Carbamate Pesticides in Surface Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Derivatization with 9-Xanthidol. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1305*, 328–332.
- (110) Sinclair, C. J.; Boxall, A. B. A. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (20), 4617–4625.

- (111) Kolpin, D. W.; Barbash, J. E.; Gilliom, R. J. Occurrence of Pesticides in Shallow Groundwater of the United States: Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (5), 558–566.
- (112) Lapworth, D. J.; Gooddy, D. C. Source and Persistence of Pesticides in a Semi-Confined Chalk Aquifer of Southeast England. *Environ. Pollut.* **2006**, *144* (3), 1031–1044.
- (113) Prabhavathy Das, G.; Pasha Shaik, A.; Jamil, K. Estimation of Apoptosis and Necrosis Caused by Pesticides In Vitro on Human Lymphocytes Using DNA Diffusion Assay. *Drug Chem. Toxicol.* **2006**, *29* (2), 147–156.
- (114) Brand, R. M.; Spalding, M.; Mueller, C. Sunscreens Can Increase Dermal Penetration of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **2002**, *40* (7), 827–832.
- (115) Hill, R. H.; Shealy, D. B.; Head, S. L.; Williams, C. C.; Bailey, S. L.; Gregg, M.; Baker, S. E.; Needham, L. L. Determination of Pesticide Metabolites in Human Urine Using an Isotope Dilution Technique and Tandem Mass Spectrometry. *J. Anal. Toxicol.* **1995**, *19* (5), 323–329.
- (116) Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Integración Del Medio Ambiente Y El Desarrollo: 1972-2002. In *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial 2002 GEO-3*; 2002; pp 1–30.
- (117) Sinclair, C.; Beinum, W. Van; Adams, C.; Bevan, R.; Levy, L.; Parsons, S.; Goslan, E.; Baumann, G. A Desk Study on Pesticide Metabolites , Degradation and Reaction Products to Inform the Inspectorate’s Position on Monitoring Requirements, 2010.
- (118) Wang, S.; Seiwert, B.; Kästner, M.; Miltner, A.; Schäffer, A.; Reemtsma, T.; Yang, Q.; Nowak, K. M. (Bio)degradation of Glyphosate in Water-Sediment Microcosms – A Stable Isotope Co-Labeling Approach. *Water Res.* **2016**, *99*, 91–100.
- (119) IARC. Agents Classified MONOGRAPHS. **2015**, 1-116.
- (120) Schinasi, L.; Leon, M. E. Non-Hodgkin Lymphoma and Occupational Exposure to Agricultural Pesticide Chemical Groups and Active Ingredients: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* **2014**, *11* (4), 4449–4527.

- (121) Mañas Torres, F.; Cid Urroz, M. B. G.; García Ovando, H.; Anchordoqui, I. W.; Ugnia Vera, L.; Larripa Hand, I. B.; Gorla Abrate, N. Evaluation of Genotoxicity of the Herbicide Glyphosate Quantitatively Measured by the Comet Assay and Micronucleus Formation in Treated Mice. *Theoria* **2006**, *15* (2), 53–60.
- (122) Benitez Campo, N.; Vivas Zarate, D. H.; Rosendo Hernandez, E. D. Toxicidad de Los Principales Plaguicidas Utilizados En El Municipio de Popayán, Usando Bacillus Subtilis. *Rev. Fac. Cienc. Agrar.* **2009**, *7* (1), 15–22.
- (123) Rager, D.; Wolfe, R.; Renner, R. Pesticide Degradates of Concern to the Drinking Water Community. *AwwaRF* **2008**, 2938, 143.
- (124) Kannan, K.; Ridal, J.; Struger, J. Pesticides in the Great Lakes. In *Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes*; Hites, R. A., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; pp 151–199.
- (125) De Gerónimo, E.; Aparicio, V. C.; Bárbaro, S.; Portocarrero, R.; Jaime, S.; Costa, J. L. Presence of Pesticides in Surface Water from Four Sub-Basins in Argentina. *Chemosphere* **2014**, *107*, 423–431.
- (126) Tobón M., F.; López, L. Genotoxicidad Del Agua Contaminada Por Plaguicidas En Un área de Antioquia. *Rev MVZ Córdoba* **2011**, *16* (2), 2605–2615.
- (127) Yadav, I. C.; Devi, N. L.; Syed, J. H.; Cheng, Z.; Li, J.; Zhang, G.; Jones, K. C. Current Status of Persistent Organic Pesticides Residues in Air, Water, and Soil, and Their Possible Effect on Neighboring Countries: A Comprehensive Review of India. *Sci. Total Environ.* **2015**, *511*, 123–137.
- (128) Katagi, T. Bioconcentration, Bioaccumulation, and Metabolism of Pesticides in Aquatic Organisms. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Whitacre, M. D., Ed.; Springer New York: New York, NY, 2009; pp 1–132.
- (129) Liu, W.-X.; Wang, Y.; He, W.; Qin, N.; Kong, X.-Z.; He, Q.-S.; Yang, B.; Yang, C.; Jiang, Y.-J.; Jorgensen, S. E.; et al. Aquatic Biota as Potential Biological Indicators of the Contamination, Bioaccumulation and Health Risks Caused by Organochlorine Pesticides in a Large, Shallow Chinese Lake (Lake Chaohu). *Ecol Indic.* **2016**, *60*, 335–345.

- (130) El-Amrani, S.; Pena-Abaurrea, M.; Sanz-Landaluze, J.; Ramos, L.; Guinea, J.; Cámara, C. Bioconcentration of Pesticides in Zebrafish Eleutheroembryos (*Danio Rerio*). *Sci. Total Environ.* **2012**, *425*, 184–190.
- (131) Niethammer, K. R.; White, D. H.; Baskett, T. S.; Sayre, M. W. Presence and Biomagnification of Organochlorine Chemical Residues in Oxbow Lakes of Northeastern Louisiana. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1984**, *13* (1), 63–74.
- (132) Bettinetti, R.; Galassi, S.; Guzzella, L.; Quadroni, S.; Volta, P. The Role of Zooplankton in DDT Biomagnification in a Pelagic Food Web of Lake Maggiore (Northern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2010**, *17* (9), 1508–1518.
- (133) Henny, C. J.; Kaiser, J. L.; Grove, R. A. PCDDs, PCDFs, PCBs, OC Pesticides and Mercury in Fish and Osprey Eggs from Willamette River, Oregon (1993, 2001 and 2006) with Calculated Biomagnification Factors. *Ecotoxicology* **2008**, *18* (2), 151–173.
- (134) Rojas-Squella, X.; Santos, L.; Baumann, W.; Landaeta, D.; Jaimes, A.; Correa, J. C.; Sarmiento, O. L.; Ramos-Bonilla, J. P. Presence of Organochlorine Pesticides in Breast Milk Samples from Colombian Women. *Chemosphere* **2013**, *91* (6), 733–739.
- (135) del Puerto Rodríguez, A. M.; Suárez Tamayo, S.; Estrada, D. E. P. Efectos de Los Plaguicidas Sobre El Ambiente Y La Salud. *Rev. Cuba. Hig. Epidemiol.* **2014**, *52* (3), 372–387.
- (136) Tabares L, J. C.; López A, Y. L. Salud Y Riesgos Ocupacionales Por El Manejo de Plaguicidas En Campesinos Agricultores, Municipio de Marinilla, Antioquia, 2009. *Rev. Fac. Nac. Salud Pública.* **2011**, *29* (4), 432–444.
- (137) Elliott, J. E.; Henny, C. J.; Harris, M. L.; Wilson, L. K.; Norstrom, R. J. Chlorinated Hydrocarbons in Livers of American Mink (*Mustela Vison*) and River Otter (*Lutra Canadensis*) from the Columbia and Fraser River Basins, 1990–1992. *Environ. Monit. Assess.* *57* (3), 229–252.
- (138) Dhoubi, I.; Jallouli, M.; Annabi, A.; Marzouki, S.; Gharbi, N.; Elfazaa, S.; Lasram, M. M. From Immunotoxicity to Carcinogenicity: The Effects of Carbamate Pesticides on the Immune System. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, 1–11.

- (139) Moon, C. K.; Yun, Y. P.; Lee, S. H. Effects of Some Organophosphate Pesticides on the Murine Immune System Following Subchronic Exposure (II). *Arch. Pharmacol. Res.* **1986**, *9* (3), 183–187.
- (140) Wiemeyer, S. N.; Bunck, C. M.; Krynitsky, A. J. Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Mercury in Osprey Eggs — 1970–79 — and Their Relationships to Shell Thinning and Productivity. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1988**, *17* (6), 767–787.
- (141) Ewence, A.; Brescia, S.; Johnson, I.; Rumsby, P. C. An Approach to the Identification and Regulation of Endocrine Disrupting Pesticides. *Food Chem. Toxicol.* **2015**, *78*, 214–220.
- (142) Senthilkumaran, B. Pesticide- and Sex Steroid Analogue-Induced Endocrine Disruption Differentially Targets Hypothalamo-Hypophyseal-Gonadal System during Gametogenesis in Teleosts - A Review. *Gen. Comp. Endocrinol.* **2015**, *219*, 136–142.
- (143) Rocchi, P.; Perocco, P.; Alberghini, W.; Fini, A.; Prodi, G. Effect of Pesticides on Scheduled and Unscheduled DNA Synthesis of Rat Thymocytes and Human Lymphocytes. *Arch. Toxicol.* **1980**, *45* (2), 101–108.
- (144) Ündeğer, Ü.; Başaran, N. Effects of Pesticides on Human Peripheral Lymphocytes in Vitro: Induction of DNA Damage. *Arch. Toxicol.* **2004**, *79* (3), 169–176.
- (145) Fishbein, L. Teratogenic, Mutagenic, and Carcinogenic Effects of Insecticides. In *Insecticide Biochemistry and Physiology*; Wilkinson, C. F., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1976; pp 555–603.
- (146) Mrema, E. J.; Rubino, F. M.; Colosio, C. Obsolete Pesticides – A Threat to Environment, Biodiversity and Human Health. In *Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe*; Simeonov, I. L., Macaev, Z. F., Simeonova, G. B., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2013; pp 1–21.
- (147) Sonoda, S.; Izumi, Y.; Kohara, Y.; Koshiyama, Y.; Yoshida, H. Effects of Pesticide Practices on Insect Biodiversity in Peach Orchards. *Appl. Entomol. Zool.* **2011**, *46* (3), 335–342.

- (148) Prashar, P.; Shah, S. Impact of Fertilizers and Pesticides on Soil Microflora in Agriculture. In *Sustainable Agriculture Reviews*; Lichtfouse, E., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 331–361.
- (149) Greaves, M. P.; Davies, H. A.; Marsh, J. A. P.; Wingfield, G. I. Effects of Pesticides on Soil Microflora Using Dalapon as an Example. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1981**, *10* (4), 437–449.
- (150) Edwards, C. A.; Thompson, A. R. Pesticides and the Soil Fauna. In *Residue Reviews*; Gunther, F. A., Gunther, J. D., Eds.; Springer New York: New York, NY, 1973; pp 1–79.
- (151) Reemtsma, T.; Weiss, S.; Mueller, J.; Petrovic, M.; González, S.; Barcelo, D.; Ventura, F.; Knepper, T. P. Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (17), 5451–5458.
- (152) Rahman, F.; Langford, K. H.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants. *Sci. Total Environ.* **2001**, *275* (1-3), 1–17.
- (153) Birnbaum, L. S.; Staskal, D. F. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environ. Heal. Perspect.* **2004**, *112* (1), 9–17.
- (154) Meironyte, D.; Bergman, A.; Noren, K. Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Swedish Human Milk. A Time-Related Trend Study, 1972-1997. *J. Toxicol. Environ. Heal. Part A* **1999**, *58* (6), 329–341.
- (155) Eljarrat, E.; Cal, A.; Larrazabal, D.; Fabrellas, B.; Fernandez-Alba, A. R.; Borrull, F.; Marce, R. M.; Barcelo, D. Occurrence of Polybrominated Diphenylethers, Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls in Coastal Sediments from Spain. *Environ. Pollut.* **2005**, *136* (3), 493–501.
- (156) Norén, K.; Meironyté, D. Certain Organochlorine and Organobromine Contaminants in Swedish Human Milk in Perspective of Past 20–30 Years. *Chemosphere* **2000**, *40* (9-11), 1111–1123.
- (157) Alaee, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, A. An Overview of Commercially Used Brominated Flame Retardants, Their Applications, Their Use Patterns in Different Countries/regions and Possible Modes of Release. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 683–689.

- (158) Cordero, J. B.; Díaz, J. C.; García, A. G. Polibromados ¿ Nuevas Sustancias De Prioridad Ambiental ? *Gac. Ecol.* **2004**, *72*, 45–52.
- (159) Wu, J.; Zhang, Y.; Luo, X.; She, Y.; Yu, L.; Chen, S.; Mai, B. A Review of Polybrominated Diphenyl Ethers and Alternative Brominated Flame Retardants in Wildlife from China: Levels, Trends, and Bioaccumulation Characteristics. *J. Environ. Sci.* **2012**, *24* (2), 183–194.
- (160) Fallis, A. . Evaluación Del Grado de Cumplimiento Y Conocimiento de La Resolución 1512/10 Referente Al Sistema de Recolección Selectiva Y Gestión Ambiental de Residuos de Computadores Y/o Periféricos En Bogotá, Colombia. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53* (9), 1689–1699.
- (161) Diaz Bohórquez, A. C. Propuesta de Política Pública Para La Gestión de Los Residuos Electrónicos Generados Por La Transición Hacia NGN En Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- (162) Sánchez, J. E. Contaminantes Emergentes: Invisibles, Pero Críticos Para Los Ecosistemas. *VANGUARDIA*. Bogotá D.C. September 13, 2015, p 1.
- (163) *DIRECTIVA 2008/105/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO*; 2008.
- (164) Robles-Molina, J.; Gilbert-López, B.; García-Reyes, J. F.; Molina-Díaz, A. Comparative Evaluation of Liquid-Liquid Extraction, Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction for the Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination of Multiclass Priority Organic Contaminants in Wastewater. *Talanta* **2013**, *117*, 382–391.
- (165) Zhang, J.; Lee, H. K. Application of Dynamic Liquid-Phase Microextraction and Injection Port Derivatization Combined with Gas Chromatography – Mass Spectrometry to the Determination of Acidic Pharmaceutically Active Compounds in Water Samples. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 7527–7532.
- (166) Šandrejová, J.; Campillo, N.; Viñas, P.; Andruch, V. Classification and Terminology in Dispersive Liquid–liquid Microextraction. *Microchem. J.* **2016**, *127*, 184–186.

- (167) Bedendo, G. C.; Jardim, I. C. S. F.; Carasek, E. Multiresidue Determination of Pesticides in Industrial and Fresh Orange Juice by Hollow Fiber Microporous Membrane Liquid-Liquid Extraction and Detection by Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry. *Talanta* **2012**, *88*, 573–580.
- (168) Gaikwad, S. G.; Pandit, A. B. Ultrasound Emulsification: Effect of Ultrasonic and Physicochemical Properties on Dispersed Phase Volume and Droplet Size. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15* (4), 554–563.
- (169) Lauterborn, W.; Ohl, C.-D. Cavitation Bubble Dynamics. *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4* (2), 65–75.
- (170) Cacho, J. I.; Campillo, N.; Viñas, P.; Hernández-Córdoba, M. Evaluation of the Contamination of Spirits by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Food Chem.* **2016**, *190*, 324–330.
- (171) Regueiro, J.; Llompарт, M.; Psillakis, E.; Garcia-Monteagudo, J. C.; Garcia-Jares, C. Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction of Phenolic Preservatives in Water. *Talanta* **2009**, *79* (5), 1387–1397.
- (172) Ahmadvand, M.; Sereshti, H.; Parastar, H. Chemometric-Based Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Samples Using Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction Combined to Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1413*, 117–126.
- (173) Regueiro, J.; Llompарт, M.; Garcia-Jares, C.; Garcia-Monteagudo, J. C.; Cela, R. Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction of Emergent Contaminants and Pesticides in Environmental Waters. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1190* (1-2), 27–38.
- (174) Wu, C.; Liu, N.; Wu, Q.; Wang, C.; Wang, Z. Application of Ultrasound-Assisted Surfactant-Enhanced Emulsification Microextraction for the Determination of Some Organophosphorus Pesticides in Water Samples. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *679* (1-2), 56–62.
- (175) Vila, M.; Lamas, J. P.; Garcia-Jares, C.; Dagnac, T.; Llompарт, M. Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction Followed by Gas Chromatography–mass Spectrometry and Gas Chromatography–tandem Mass Spectrometry for the Analysis of UV Filters in Water. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 530–539.

- (176) Fontana, A. R.; Lana, N. B.; Martinez, L. D.; Altamirano, J. C. Ultrasound-Assisted Leaching-Dispersive Solid-Phase Extraction Followed by Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediment Samples by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Talanta* **2010**, *82* (1), 359–366.
- (177) Aghamohammadi, M.; Shahdousti, P.; Harooni, B. Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction Followed by Gas Chromatography–flame Ionization Detection for Urinary Methylmalonic Acid Determination. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 188–194.
- (178) Brito, D. M.; Vidal, M. T. C.; Fernández, A. R.; Álvarez, A.; Castellanos, M. T.; Alcalá, T. T. F. Recuperación de Columnas de Extracción En Fase Sólida “Detectabuse” Para La Detección de Esteroides Anabólicos En El Control Doping. *Rev. Cienc. Quim.* **2007**, *38* (2), 302–306.
- (179) Barrionuevo, R. W.; Lanças, M. F. Comparison of Liquid–Liquid Extraction (LLE), Solid-Phase Extraction (SPE), and Solid-Phase Microextraction (SPME) for Pyrethroid Pesticides Analysis from Enriched River Water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2002**, *69* (1), 123–128.
- (180) Wu, R.-N.; Han, F.-L.; Shang, J.; Hu, H.; Han, L. Analysis of Patulin in Apple Products by Liquid – Liquid Extraction, Solid Phase Extraction and Matrix Solid-Phase Dispersion Methods: A Comparative Study. *Eur. Food Res. Technol.* **2009**, *228* (6), 1009–1014.
- (181) Urbanowicz, M.; Zabiegała, B.; Namieśnik, J. Solventless Sample Preparation Techniques Based on Solid- and Vapour-Phase Extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399* (1), 277–300.
- (182) Arthur, C. L.; Pawliszyn, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.* **1990**, *62* (19), 2145–2148.
- (183) Eisert, R.; Pawliszyn, J. Automated In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **1997**, *69* (16), 3140–3147.
- (184) Solid Phase Extraction. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*; Li, D., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2008; pp 1874–1880.

- (185) Ouyang, G.; Pawliszyn, J. SPME in Environmental Analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386* (4), 1059–1073.
- (186) Zhao, X.; Zhou, Y.; Kong, W.; Gong, B.; Chen, D.; Wei, J. Multi-Residue Analysis of 26 Organochlorine Pesticides in *Alpinia Oxyphylla* by GC-ECD after Solid Phase Extraction and Acid Cleanup. *J. Chromatogr. B* **2016**, *1017*, 211–220.
- (187) Shamsipur, M.; Yazdanfar, N.; Ghambarian, M. Combination of Solid-Phase Extraction with Dispersive Liquid–liquid Microextraction Followed by GC–MS for Determination of Pesticide Residues from Water, Milk, Honey and Fruit Juice. *Food Chem.* **2016**, *204*, 289–297.
- (188) Kawaguchi, M.; Ito, R.; Saito, K.; Nakazawa, H. Novel Stir Bar Sorptive Extraction Methods for Environmental and Biomedical Analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, *40* (3), 500–508.
- (189) Tienpont, B.; David, F.; Bicchi, C.; Sandra, P. High Capacity Headspace Sorptive Extraction. *J. Microcolumn Sep.* **2000**, *12* (11), 577–584.
- (190) Bicchi, C.; Iori, C.; Rubiolo, P.; Sandra, P. Headspace Sorptive Extraction (HSSE), Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), and Solid Phase Microextraction (SPME) Applied to the Analysis of Roasted Arabica Coffee and Coffee Brew. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50* (3), 449–459.
- (191) Nema, T.; Chan, E. C. Y.; Ho, P. C. Application of Silica-Based Monolith as Solid Phase Extraction Cartridge for Extracting Polar Compounds from Urine. *Talanta* **2010**, *82* (2), 488–494.
- (192) de Souza, I. D.; Domingues, D. S.; Queiroz, M. E. C. Hybrid Silica Monolith for Microextraction by Packed Sorbent to Determine Drugs from Plasma Samples by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Talanta* **2015**, *140*, 166–175.
- (193) Bisceglia, K. J.; Roberts, A. L.; Schantz, M. M.; Lipka, K. A. Quantification of Drugs of Abuse in Municipal Wastewater via SPE and Direct Injection Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *398* (6), 2701–2712.

- (194) Wang, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Wan, Q.-H. Restricted Access Magnetic Materials Prepared by Dual Surface Modification for Selective Extraction of Therapeutic Drugs from Biological Fluids. *J. Magn magn mater* **2012**, *324* (4), 410–417.
- (195) Ding, J.; Ren, N.; Chen, L.; Ding, L. On-Line Coupling of Solid-Phase Extraction to Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for the Determination of Macrolide Antibiotics in Environmental Water. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *634* (2), 215–221.
- (196) Lucena, R.; Simonet, B. M.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M. Potential of Nanoparticles in Sample Preparation. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218* (4), 620–637.
- (197) Gao, D.; Zhang, Z.; Wu, M.; Xie, C.; Guan, G.; Wang, D. A Surface Functional Monomer-Directing Strategy for Highly Dense Imprinting of TNT at Surface of Silica Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (25), 7859–7866.
- (198) Ferreira de Silva, B.; Pérez, S.; Gardinalli, P.; Singhal, R. K.; Mozeto, A. A.; Barceló, D. Analytical Chemistry of Metallic Nanoparticles in Natural Environments. *Trends Anal. Chem.* **2011**, *30* (3), 528–540.
- (199) Dastafkan, K.; Khajeh, M.; Ghaffari-Moghaddam, M.; Bohlooli, M. Silver Nanoparticles for Separation and Preconcentration Processes. *Trends Anal. Chem.* **2015**, *64*, 118–126.
- (200) Vasil'eva, S. Y.; Olenin, A. Y.; Romanovskaya, G. I.; Krutyakov, Y. A.; Pogonin, V. I.; Korotkov, A. S.; Zuev, B. K. Adsorption Preconcentration of Pyrene by Silver Nanoparticles and Its Determination in Aqueous Solutions. *J. Anal. Chem.* **2009**, *64* (12), 1214–1220.
- (201) Herrera-Herrera, A. V.; González-Curbelo, M. Á.; Hernández-Borges, J.; Rodríguez-Delgado, M. Á. Carbon Nanotubes Applications in Separation Science: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *734*, 1–30.
- (202) Lu, C.; Su, F.; Hu, S. Surface Modification of Carbon Nanotubes for Enhancing BTEX Adsorption from Aqueous Solutions. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (21), 7035–7041.

- (203) Su, F.; Lu, C.; Johnston, K. R.; Hu, S. Kinetics, Thermodynamics, and Regeneration of BTEX Adsorption in Aqueous Solutions via NaOCl-Oxidized Carbon Nanotubes. In *Environanotechnology*; Elsevier, 2010; pp 71–97.
- (204) Li, H.; Wang, W.; Lv, Q.; Xi, G.; Bai, H.; Zhang, Q. Disposable Paper-Based Electrochemical Sensor Based on Stacked Gold Nanoparticles Supported Carbon Nanotubes for the Determination of Bisphenol A. *Electrochem. Commun.* **2016**, *68*, 104–107.
- (205) Goulart, L. A.; Mascaro, L. H. GC Electrode Modified with Carbon Nanotubes and NiO for the Simultaneous Determination of Bisphenol A, Hydroquinone and Catechol. *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 48–55.
- (206) Postigo, C.; Lopez de Alda, M. J.; Barceló, D. Fully Automated Determination in the Low Nanogram per Liter Level of Different Classes of Drugs of Abuse in Sewage Water by On-Line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography–Electrospray-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (9), 3123–3134.
- (207) Rodrigues, E. T.; Pardal, M. Â.; SalgueiroGonzález, N.; Muniategui Lorenzo, S.; Alpendurada, M. F. A Single-Step Pesticide Extraction and Clean-up Multi-Residue Analytical Method by Selective Pressurized Liquid Extraction Followed by on-Line Solid Phase Extraction and Ultra-High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Complex Mat. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1452*, 10–17.
- (208) Rodriguez-Mozaz, S.; Lopez de Alda, M. J.; Barceló, D. Advantages and Limitations of on-Line Solid Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Technologies versus Biosensors for Monitoring of Emerging Contaminants in Water. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1152* (1-2), 97–115.
- (209) Journal of Chromatography Library. The Use of Gas Chromatography in Environmental Analyses. In *Environmental problem solving using gas and liquid chromatography*; Journal of Chromatography Library; Elsevier, 1982; Vol. 21, pp 137–186.
- (210) Santos, F. J.; Galceran, M. T. The Application of Gas Chromatography to Environmental Analysis. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21* (9-10), 672–685.

- (211) Hengel, M.; Lee, P. Community Air Monitoring for Pesticides—part 2: Multiresidue Determination of Pesticides in Air by Gas Chromatography, Gas Chromatography–mass Spectrometry, and Liquid Chromatography–mass Spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* **2014**, *186* (3), 1343–1353.
- (212) Amelin, V. G.; Nikeshina, T. B.; Tret'yakov, A. V. Identification and Quantification of Pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Food by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Anal. Chem.* **2011**, *66* (10), 918–923.
- (213) Ledford, E. B.; Billesbach, C. A.; Zhu, Q. GC3: Comprehensive Three-Dimensional Gas Chromatography. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **2000**, *23* (3), 205–207.
- (214) Bush, B.; Streeter, R. W.; Sloan, R. J. Polychlorobiphenyl (PCB) Congeners in Striped Bass (*Morone Saxatilis*) from Marine and Estuarine Waters of New York State Determined by Capillary Gas Chromatography. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1990**, *19* (1), 49–61.
- (215) Beens, J.; Dallüge, J.; Adahchour, M.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T. Moving Cryogenic Modulator for the Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GCxGC) of Surface Water Contaminants. *J. Microcolumn Sep.* **2001**, *13* (3), 134–140.
- (216) Gaines, R. B.; Frysinger, G. S.; Hendrick-Smith, M. S.; Stuart, J. D. Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (12), 2106–2112.
- (217) Gómez, M. J.; Herrera, S.; Solé, D.; García-Calvo, E.; Fernández-Alba, A. R. Automatic Searching and Evaluation of Priority and Emerging Contaminants in Wastewater and River Water by Stir Bar Sorptive Extraction Followed by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (7), 2638–2647.
- (218) Kissinger, P. T.; Felice, L. J.; Miner, D. J.; Preddy, C. R.; Shoup, R. E. Detectors for Trace Organic Analysis by Liquid Chromatography: Principles and Applications. In *Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry*; Hercules, D. M., Hieftje, G. M., Snyder, L. R., Evenson, M. A., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1978; pp 55–175.

- (219) Colin, H.; Guiochon, G.; Martin, M. Liquid Chromatographic Equipment. In *Practice of High Performance Liquid Chromatography*; Engelhardt, H., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; pp 1–64.
- (220) Huang, Y.; Wei, J.; Song, J.; Chen, M.; Luo, Y. Determination of Low Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil by High Performance Liquid Chromatography with Tandem Fluorescence and Diode-Array Detectors. *Chemosphere* **2013**, 92 (8), 1010–1016.
- (221) Nirmaier, H.-P.; Fischer, E.; Meyer, A.; Henze, G. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples Using High-Performance Liquid Chromatography with Amperometric Detection. *J. Chromatogr. A* **1996**, 730 (1-2), 169–175.
- (222) Fuke, C.; Arao, T.; Morinaga, Y.; Takaesu, H.; Ameno, K.; Miyazaki, T. Analysis of Paraquat, Diquat and Two Diquat Metabolites in Biological Materials by High-Performance Liquid Chromatography. *J. Leg. Med.* **2002**, 4 (3), 156–163.
- (223) Buszewski, B.; Noga, S. Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC)—a Powerful Separation Technique. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 402 (1), 231–247.
- (224) Ares, A. M.; Bernal, J. Hydrophilic Interaction Chromatography in Drug Analysis. *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, 10 (3), 534–553.
- (225) Jovanović, M.; Stojanović, B. J.; Rakić, T.; Malenović, A.; Ivanović, D.; Medenica, M. Five Different Columns in the Analysis of Basic Drugs in Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. *Cent. Eur. J. Chem.* **2013**, 11 (7), 1150–1162.
- (226) Swartz, M. E. UPLC™: An Introduction and Review. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2005**, 28 (7-8), 1253–1263.
- (227) Swartz, M. E. Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC): An Introduction. *Sep. Sci. Re-Defined.* **2005**, 23, 8–14.
- (228) Zeller, M.; König, S. The Impact of Chromatography and Mass Spectrometry on the Analysis of Protein Phosphorylation Sites. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378 (4), 898–909.

- (229) Mondello, L.; Dugo, P.; Bartle, K. D.; Frere, B.; Dugo, G. On-Line High Performance Liquid Chromatography Coupled with High Resolution Gas Chromatography and Mass Spectrometry (HPLC-HRGC-MS) for the Analysis of Complex Mixtures Containing Highly Volatile Compounds. *Chromatographia* **1994**, *39* (9), 529–538.
- (230) Wang, H.-X.; Zhou, Y.; Jiang, Q.-W. Simultaneous Screening of Estrogens, Progestogens, and Phenols and Their Metabolites in Potable Water and River Water by Ultra-Performance Liquid Chromatography Coupled with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Microchem. J.* **2012**, *100*, 83–94.
- (231) Nurmi, J.; Pellinen, J. Multiresidue Method for the Analysis of Emerging Contaminants in Wastewater by Ultra Performance Liquid Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218* (38), 6712–6719.
- (232) Plumb, R.; Castro-Perez, J.; Granger, J.; Beattie, I.; Joncour, K.; Wright, A. Ultra-Performance Liquid Chromatography Coupled to Quadrupole-Orthogonal Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, *18* (19), 2331–2337.
- (233) Stashenko, E. E.; Martínez, J. R. GC Y GC-MS : Configuración Del Equipo versus Aplicaciones. *Sci. Pharm.* **2010**, *2* (3), 33–59.
- (234) Petrovic, M.; Farré, M.; de Alda, M. L.; Perez, S.; Postigo, C.; Köck, M.; Radjenovic, J.; Gros, M.; Barcelo, D. Recent Trends in the Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Analysis of Organic Contaminants in Environmental Samples. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217* (25), 4004–4017.
- (235) Stashenko, E. E.; Martínez, J. R. GC-MS: Más de Un Analizador de Masas, ¿para Qué? *Sci. Pharm.* **2010**, *2* (4), 23–46.
- (236) Caldas, S. S.; Rombaldi, C.; de Oliveira Arias, J. L.; Marube, L. C.; Primel, E. G. Multi-Residue Method for Determination of 58 Pesticides, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water Using Solvent Demulsification Dispersive Liquid-liquid Microextraction Combined with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Talanta* **2015**, *146*, 676–688.

- (237) Kuster, M.; López de Alda, M.; Barceló, D. Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometric Analysis and Regulatory Issues of Polar Pesticides in Natural and Treated Waters. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216* (3), 520–529.
- (238) Hogenboom, A. C.; van Leerdam, J. A.; de Voogt, P. Accurate Mass Screening and Identification of Emerging Contaminants in Environmental Samples by Liquid Chromatography-Hybrid Linear Ion Trap Orbitrap Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216* (3), 510–519.
- (239) Krauss, M.; Singer, H.; Hollender, J. LC–high Resolution MS in Environmental Analysis: From Target Screening to the Identification of Unknowns. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397* (3), 943–951.
- (240) Saigusa, D.; Shiba, K.; Inoue, A.; Hama, K.; Okutani, M.; Iida, N.; Saito, M.; Suzuki, K.; Kaneko, T.; Suzuki, N.; et al. Simultaneous Quantitation of Sphingoid Bases and Their Phosphates in Biological Samples by Liquid Chromatography/electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403* (7), 1897–1905.
- (241) Zhou, L.; Zhao, M.; Ennahar, S.; Bindler, F.; Marchioni, E. Determination of Phosphatidylethanolamine Molecular Species in Various Food Matrices by Liquid Chromatography – Electrospray Ionization – Tandem Mass Spectrometry (LC–ESI–MS/MS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403* (1), 291–300.
- (242) Mathieu, R. E.; Riley, C. P. Quantitation of Ubiquinone (Coenzyme Q10) in Serum/Plasma Using Liquid Chromatography Electrospray Tandem Mass Spectrometry (ESI-LC-MS/MS). In *Clinical Applications of Mass Spectrometry in Biomolecular Analysis*; Garg, U., Ed.; Springer New York: New York, NY, 2016; pp 61–69.
- (243) Pizzolato, T. M.; de Alda, M. J. L.; Barceló, D. LC-Based Analysis of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Urine. *Trends Anal. Chem.* **2007**, *26* (6), 609–624.
- (244) Primel, E. G.; Caldas, S. S.; Escarrone, A. L. V. Multi-Residue Analytical Methods for the Determination of Pesticides and PPCPs in Water by LC-MS/MS: A Review. *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, *10* (3), 876–899.
- (245) Geerdink, R. B.; Niessen, W. M. A.; Brinkman, U. A. T. Trace-Level Determination of Pesticides in Water by Means of Liquid and Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2002**, *970* (1-2), 65–93.

- (246) Gómez, M. J.; Petrović, M.; Fernández-Alba, A. R.; Barceló, D. Determination of Pharmaceuticals of Various Therapeutic Classes by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Analysis in Hospital Effluent Wastewaters. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114* (2), 224–233.
- (247) Gros, M.; Petrović, M.; Barceló, D. Development of a Multi-Residue Analytical Methodology Based on Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) for Screening and Trace Level Determination of Pharmaceuticals in Surface and Wastewaters. *Talanta* **2006**, *70* (4), 678–690.
- (248) Díaz-Cruz, M. S.; Barceló, D. LC–MS/MS Trace Analysis of Antimicrobials in Water, Sediment and Soil. *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24* (7), 645–657.
- (249) Law, R. J.; Alaei, M.; Allchin, C. R.; Boon, J. P.; Lebeuf, M.; Lepom, P.; Stern, G. A. Levels and Trends of Polybrominated Diphenylethers and Other Brominated Flame Retardants in Wildlife. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 757–770.
- (250) Hale, R. C.; Alaei, M.; Manchester-Neesvig, J. B.; Stapleton, H. M.; Ikononou, M. G. Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in the North American Environment. *Environ. Int.* **2003**, *29* (6), 771–779.
- (251) Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal. *Desalination* **2009**, *239* (1-3), 229–246.
- (252) Bungay, M. Lou; Bungay, H. R. Fundamental Concepts for Environmental Processes. In *Biological Treatment Processes*; Wang, L. K., Pereira, N. C., Hung, Y.-T., Eds.; Humana Press: Totowa, NJ, 2009; pp 1–27.
- (253) Falås, P.; Wick, A.; Castronovo, S.; Habermacher, J.; Ternes, T. A.; Joss, A. Tracing the Limits of Organic Micropollutant Removal in Biological Wastewater Treatment. *Water Res.* **2016**, *95*, 240–249.
- (254) Yang, S.; Hai, F. I.; Price, W. E.; McDonald, J.; Khan, S. J.; Nghiem, L. D. Occurrence of Trace Organic Contaminants in Wastewater Sludge and Their Removals by Anaerobic Digestion. *Bioresour. Technol.* **2016**, *210*, 153–159.

- (255) Petrovic, M. Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. *Trends Anal. Chem.* **2003**, 22 (10), 685–696.
- (256) Tambosi, J. L.; Sena, R. F.; Favier, M.; Gebhardt, W.; Humberto, J.; Schröder, H. F.; Muniz, R. Removal of Pharmaceutical Compounds in Membrane Bioreactors (MBR) Applying Submerged Membranes. *Desalination* **2010**, 261 (1-2), 148–156.
- (257) Rodríguez, V.; Torres, A. Tratamiento de Aguas Residuales Mediante Arcillas Naturales Y Modificadas, Universidad Industrial De Santander, 2009.
- (258) Rossner, A.; Snyder, S. A.; Knappe, D. R. U. Removal of Emerging Contaminants of Concern by Alternative Adsorbents. *Water Res.* **2009**, 43 (15), 3787–3796.
- (259) Zhang, X.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Wen, H.; Li, N.; Wu, W. Performance Evaluation of Powdered Activated Carbon for Removing 28 Types of Antibiotics from Water. *J. Environ. Manag.* **2016**, 172, 193–200.
- (260) Acero, J. L.; Benitez, J.; Real, F. J.; Teva, F. Coupling of Adsorption, Coagulation, and Ultrafiltration Processes for the Removal of Emerging Contaminants in a Secondary Effluent. *Chem. Eng. J.* **2012**, 210, 1–8.
- (261) Delgado-Torres, A. M.; García-Rodríguez, L.; Romero-Ternero, V. J. Preliminary Design of a Solar Thermal-Powered Seawater Reverse Osmosis System. *Desalination* **2007**, 216 (1-3), 292–305.
- (262) Suárez, A.; Fidalgo, T.; Riera, F. A. Recovery of Dairy Industry Wastewaters by Reverse Osmosis. Production of Boiler Water. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 133, 204–211.
- (263) Baker, R. W. Membrane Technology. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 2000.
- (264) Boleda, M. A. R.; Galceran, M. A. T.; Ventura, F. Behavior of Pharmaceuticals and Drugs of Abuse in a Drinking Water Treatment Plant (DWTP) Using Combined Conventional and Ultrafiltration and Reverse Osmosis (UF/RO) Treatments. *Environ. Pollut.* **2011**, 159 (6), 1584–1591.

- (265) Antoniou, M. G.; Hey, G.; Rodríguez Vega, S.; Spiliotopoulou, A.; Fick, J.; Tysklind, M.; la Cour Jansen, J.; Andersen, H. R. Required Ozone Doses for Removing Pharmaceuticals from Wastewater Effluents. *Sci. Total Environ.* **2013**, *456-457*, 42–49.
- (266) González-Bahamón, L. F.; Mazille, F.; Benítez, L. N.; Pulgarín, C. Photo-Fenton Degradation of Resorcinol Mediated by Catalysts Based on Iron Species Supported on Polymers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *217* (1), 201–206.
- (267) Sabaté, J.; Bayona, J. M.; Solanas, A. M. Photolysis of PAHs in Aqueous Phase by UV Irradiation. *Chemosphere* **2001**, *44* (2), 119–124.
- (268) Gogate, P. R.; Pandit, A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8* (3-4), 501–551.
- (269) Rioja, N.; Zorita, S.; Peñas, F. J. Effect of Water Matrix on Photocatalytic Degradation and General Kinetic Modeling. *Appl. Catal., B* **2016**, *180*, 330–335.
- (270) Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Eliminación de Contaminantes Orgánicos Emergentes Mediante Fotocatálisis Heterogénea Con TiO<sub>2</sub>, Empleando Luz Solar. 2015.

## BIBLIOGRAFIA

BECERRIL, Jose. Contaminantes Emergentes En El Agua. *Revista Digital Universitaria*. [en línea]. 2009, Vol. 10. Nro.8. p. 1067-6079. ISSN 1067-6079.

DAUGHTON, Christian. Non-Regulated Water Contaminants: Emerging Research. *Environmental Impact Assessment Review*. [en línea]. 2004, Vol. 24. Nro.7-8 p. 711–732. ISSN 01959255.

DIRTU, Alin. *et al.* Analytical Methods for Selected Emerging Contaminants in Human Matrices-a Review. [\*Analytical and Bioanalytical Chemistry\*](#) .[en línea]. 2012, Vol. 404. Nro. 9. p. 2555–2581. ISSN 1618-2642.

GIL, Miriam, *et al.* Contaminantes Emergentes En Aguas, Efectos Y Posibles Tratamientos. *Producción Más Limpia*. [en línea]. 2012, Vol. 7. Nro.2. p. 52-73. ISSN 19090455.

HUERTA, M y VENTURA, F. Traceability of Emerging Contaminants from Wastewater to Drinking Water. En *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. ed, Zagreb, Croatia: Springer Berlin Heidelberg. Barceló, Damià y Petrovic, Mira., 2008. Vol 5; p. 143–168. ISBN. 9783540747956 - 9783540747932.

JARDIM, Wilson F. *et al.* An Integrated Approach to Evaluate Emerging Contaminants in Drinking Water. *Separation and Purification Technology* [en línea] 2012, Vol. 84. p. 3–8. ISSN 13835866. [consultado 3 abril 2016] Disponible en: ELSEVIER - Vía Universidad Industrial de Santander: [http://ac.els-cdn.com/S1383586611003583/1-s2.0-S1383586611003583-main.pdf?\\_tid=35aebc68-693c-11e6-86d8-00000aab0f6c&acdnat=1471961980\\_fc2527d2697cded5153fff34411ef4aa](http://ac.els-cdn.com/S1383586611003583/1-s2.0-S1383586611003583-main.pdf?_tid=35aebc68-693c-11e6-86d8-00000aab0f6c&acdnat=1471961980_fc2527d2697cded5153fff34411ef4aa)

JURADO, Anna. *et al.* Emerging Organic Contaminants in Groundwater in Spain: A Review of Sources, Recent Occurrence and Fate in a European Context. *Science of the Total Environment*. [en línea]. 2012, Vol. 440 p. 82–94. ISSN 1879-1026.

NURMI, Joonas y PELLINEN, Jukka. Multiresidue Method for the Analysis of Emerging Contaminants in Wastewater by Ultra Performance Liquid Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*. [en línea]. 2011, Vol. 1218. Nro.38. p,6712–6719. ISSN 1873-3778.

PAL, Amrita. *et al.* Reinhard, M. Impacts of Emerging Organic Contaminants on Freshwater Resources: Review of Recent Occurrences, Sources, Fate and Effects. *Science of the Total Environment*. [en línea]. 2010, Vol. 408. Nro 24. p. 6062–6069. ISSN 1879-1026.

POYNTON, Helen y VULPE, Chris. Ecotoxicogenomics: Emerging Technologies for Emerging Contaminants. *Journal Of The American Water Resources Association*. [en línea]. 2009, Vol. 45. Nro.1. p. 83–96. ISSN 1752-1688.

SMITAL, Tvrtko. Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. En *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*; ed, Zagreb, Croatia: Springer Berlin Heidelberg: Berlin. Barceló, Damià y Petrovic, Mira., 2008. Vol 5. p 105–142. ISBN. 9783540747956.

TERZIĆ, Senka. *et al.* Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of The Total Environment*. [en línea]. 2008 Vol. 399. Nro. 1-3 p. 66-77. ISSN 0048-9697. Disponible en: ELSEVIER - Vía Universidad Industrial de Santander: [http://ac.els-cdn.com/S0048969708002490/1-s2.0-S0048969708002490-main.pdf?\\_tid=ff6cc8ec-693c-11e6-bcd0-0000aacb360&acdnat=1471962318\\_9c3829d169c5a19561e9af5178dc6541](http://ac.els-cdn.com/S0048969708002490/1-s2.0-S0048969708002490-main.pdf?_tid=ff6cc8ec-693c-11e6-bcd0-0000aacb360&acdnat=1471962318_9c3829d169c5a19561e9af5178dc6541)

# ANEXOS

## ANEXO 1. Permiso de reproducción de la Tabla No. 1

10/5/2016

RightLink Printable License

### SPRINGER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

May 10, 2016

This Agreement between jessica cruz ("You") and Springer ("Springer") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer and Copyright Clearance Center.

License Number	3865410018736
License date	May 10, 2016
Licensed Content Publisher	Springer
Licensed Content Publication	Analytical and Bioanalytical Chemistry
Licensed Content Title	LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia
Licensed Content Author	Félix Hernández
Licensed Content Date	Jan 1, 2015
Licensed Content Volume Number	407
Licensed Content Issue Number	21
Type of Use	Thesis/Dissertation
Portion	Figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Author of this Springer article	Yes and you are the sole author of the new work
Order reference number	None
Original figure numbers	tabla No 1
Title of your thesis / dissertation	Análisis y destino de los nuevos contaminantes emergentes en el agua
Expected completion date	Jul 2016
Estimated size(pages)	60
Requestor Location	jessica cruz calle0n2-29 apt 401  pamplona, Colombia 543050 Attn: jessica cruz
Billing Type	Invoice
Billing Address	jessica cruz calle0n2-29 apt 401  pamplona, Colombia 543050 Attn: jessica cruz

<https://a100.copyright.com/AppDispatchServlet>

1/4

Total 0.00 USD

[Terms and Conditions](#)

#### Introduction

The publisher for this copyrighted material is Springer. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

#### Limited License

With reference to your request to reuse material on which Springer controls the copyright, permission is granted for the use indicated in your enquiry under the following conditions:

- Licenses are for one-time use only with a maximum distribution equal to the number stated in your request.

- Springer material represents original material which does not carry references to other sources. If the material in question appears with a credit to another source, this permission is not valid and authorization has to be obtained from the original copyright holder.

- This permission

- is non-exclusive

- is only valid if no personal rights, trademarks, or competitive products are infringed.

- explicitly excludes the right for derivatives.

- Springer does not supply original artwork or content.

- According to the format which you have selected, the following conditions apply accordingly:

- **Print and Electronic:** This License include use in electronic form provided it is password protected, on intranet, or CD-Rom/DVD or E-book/E-journal. It may not be republished in electronic open access.

- **Print:** This License excludes use in electronic form.

- **Electronic:** This License only pertains to use in electronic form provided it is password protected, on intranet, or CD-Rom/DVD or E-book/E-journal. It may not be republished in electronic open access.

For any electronic use not mentioned, please contact Springer at [permissions.springer@spi-global.com](mailto:permissions.springer@spi-global.com).

- Although Springer controls the copyright to the material and is entitled to negotiate on rights, this license is only valid subject to courtesy information to the author (address is given in the article/chapter).

- If you are an STM Signatory or your work will be published by an STM Signatory and you are requesting to reuse figures/tables/illustrations or single text extracts, permission is granted according to STM Permissions Guidelines: <http://www.stm-assoc.org/permissions-guidelines/>

For any electronic use not mentioned in the Guidelines, please contact Springer at [permissions.springer@spi-global.com](mailto:permissions.springer@spi-global.com). If you request to reuse more content than stipulated in the STM Permissions Guidelines, you will be charged a permission fee for the excess content.

Permission is valid upon payment of the fee as indicated in the licensing process. If permission is granted free of charge on this occasion, that does not prejudice any rights we might have to charge for reproduction of our copyrighted material in the future.

-If your request is for reuse in a Thesis, permission is granted free of charge under the following conditions:

This license is valid for one-time use only for the purpose of defending your thesis and with a maximum of 100 extra copies in paper. If the thesis is going to be published, permission needs to be reobtained.

- includes use in an electronic form, provided it is an author-created version of the thesis on his/her own website and his/her university's repository, including UMI (according to the definition on the Sherpa website: <http://www.sherpa.ac.uk/romeo/>);
- is subject to courtesy information to the co-author or corresponding author.

#### Geographic Rights: Scope

Licenses may be exercised anywhere in the world.

#### Altering/Modifying Material: Not Permitted

Figures, tables, and illustrations may be altered minimally to serve your work. You may not alter or modify text in any manner. Abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of the author(s).

#### Reservation of Rights

Springer reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction and (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

#### License Contingent on Payment

While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by Springer or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received by the date due, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and Springer reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

#### Copyright Notice: Disclaimer

You must include the following copyright and permission notice in connection with any reproduction of the licensed material:

"Springer book/journal title, chapter/article title, volume, year of publication, page, name(s) of author(s), (original copyright notice as given in the publication in which the material was originally published) "With permission of Springer"

In case of use of a graph or illustration, the caption of the graph or illustration must be included, as it is indicated in the original publication.

#### Warranties: None

Springer makes no representations or warranties with respect to the licensed material and adopts on its own behalf the limitations and disclaimers established by CCC on its behalf in its Billing and Payment terms and conditions for this licensing transaction.

#### Indemnity

You hereby indemnify and agree to hold harmless Springer and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

#### No Transfer of License

This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you without Springer's written permission.

**No Amendment Except in Writing**

This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of Springer, by CCC on Springer's behalf).

**Objection to Contrary Terms**

Springer hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and Springer (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

**Jurisdiction**

All disputes that may arise in connection with this present License, or the breach thereof, shall be settled exclusively by arbitration, to be held in the Federal Republic of Germany, in accordance with German law.

**Other conditions:**

V 12AUG2015

Questions? [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com) or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

---

---