

Análisis de los contaminantes emergentes y de la toxicidad de diferentes efluentes domésticos de Colombia con relación a los parámetros fisicoquímicos reportados por autoridades ambientales.

Gisseth Carolina Urrego Vélez

Trabajo de Grado para Optar el título de Especialista en Química Ambiental

Director

Jesus David Pacheco Gómez

Magister en Toxicología Ambiental

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Especialización en Química Ambiental

Bucaramanga

2019

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	10
2. Metodología basada en el método de búsqueda sistemática de información.....	12
2.1. Determinación la toxicidad aguda de un contaminante emergente, mediante ensayo de toxicidad utilizando modelos biológicos.	13
3. Contaminantes emergentes	13
3.1. Impacto de los nuevos contaminantes presentes en los efluentes domésticos.....	13
3.1.1. Fármacos.....	14
3.1.2. Disruptores endocrinos	18
3.1.3. Microplásticos.....	21
3.2. Técnicas para la determinación de contaminantes emergentes.....	21
3.2.1. Fármacos	22
3.2.2. Plaguicidas	25
3.2.3. Microplásticos.....	25
3.3. Medidas de control empleadas para la eliminación o mitigación de contaminantes emergentes.	26
3.4. Contaminantes emergentes en colombia.....	28
3.4.1. Regulaciones ambientales existentes	30
3.4.2. Detección y/o remoción de ecs en colombia.....	32
3.5. Ensayo de toxicidad aguda con lechuga.	34
3.5.1. Preparación de las diluciones.....	35

3.5.2. Montaje con semillas	35
3.5.3. Dosis efectiva media	38
3.5.4. Resultados de la prueba de toxicidad en semillas de lechuga.....	39
4. Conclusiones	41
Referencias bibliográficas.....	43

Lista de Tablas

Tabla 1. Concentraciones de antibióticos de diferentes vertimientos	17
Tabla 2. Efectos ambientales de compuestos Endocrinos	19
Tabla 3. Métodos analíticos para cuantificación de fármacos	23
Tabla 4. Diferentes tecnologías en la remoción de contaminantes emergentes (ECs)	26
Tabla 5. Límites permisibles para efluentes domésticos en Colombia	30
Tabla 6. Porcentajes de remoción promedio de fármacos en sistemas de tratamientos de aguas residuales	33
Tabla 7. Resultados promedios de crecimiento de embrión y raíz.	39

Lista de Figuras

Figura 1. Montaje con semillas	36
Figura 2. Medición longitud de raíz y embrión	38
Figura 3. Estado final después del periodo de incubación	38
Figura 4. Curva de crecimiento de la raíz de lechuga contra las concentraciones de antibiótico.	40
Figura 5. Curva porcentaje de germinación de semillas de lechuga vs Log10 (concentración)	41

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES Y DE LA TOXICIDAD DE DIFERENTES EFLUENTES DOMÉSTICOS DE COLOMBIA CON RELACIÓN A LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS REPORTADOS POR AUTORIDADES AMBIENTALES*.

AUTOR: GISSETH CAROLINA URREGO VELEZ**

PALABRAS CLAVE: CONTAMINANTES EMERGENTES, TOXICIDAD, EFLUENTES

DESCRIPCIÓN:

La contaminación por efluentes domésticos cada día es más crítica y compleja, debido a diferentes factores como el incremento de cargas orgánicas producto del aumento poblacional, el aporte que el comercio y la industria hacen al sistema de alcantarillado urbano, al poco control de las autoridades y a la aparición de nuevos contaminantes derivados de la fabricación de productos cosméticos, plaguicidas y medicamentos (García *et al.*, 2011).

El desarrollo del presente trabajo permitió realizar un análisis sobre el conocimiento actual de los contaminantes emergentes (ECs) en los vertimientos de aguas residuales domésticas, así como de la toxicidad de diferentes efluentes domésticos de Colombia con relación a los parámetros fisicoquímicos reportados por autoridades ambientales competentes, encontrándose que estos nuevos contaminantes se hallan en concentraciones bajas en el orden de $\mu\text{g/ml}$ lo cual es una limitante para las técnicas de detección a implementar y las alternativas de tratamiento y/o eliminación de los mismos. Dicho análisis fue desarrollado mediante una búsqueda sistemática de información en donde según el orden de relevancia, se seleccionaron las 100 primeras referencias de cada búsqueda, recopilándose la información bibliográfica respectiva. Además, a manera de valor agregado del proyecto, se realizó un bioensayo de toxicidad para el análisis de los efectos de los ECs en el ambiente, utilizándose como indicador *Lactuca sativa*.

*Trabajo de investigación

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Especialización en Química Ambiental. Director: Jesús David Pacheco Gómez, Magíster en Toxicología Ambiental.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE EMERGING POLLUTANTS AND THE TOXICITY OF DIFFERENT DOMESTIC EFFLUENTS OF COLOMBIA WITH REGARD TO THE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS REPORTED BY ENVIRONMENTAL AUTHORITIES *.

AUTHOR: GISSETH CAROLINA URREGO VELEZ**

KEYWORDS: EMERGING CONTAMINANTS, TOXICITY, EFLUENT

DESCRIPTION:

The pollution by domestic effluents is every day more critical and complex, due to different factors such as the increase of organic loads due to the population increase, the contribution that commerce and industry make to urban sewer systems, the little control of authorities and the appearance of new pollutants derived from manufacture and use of cosmetic products, pesticides and medicines (García *et al.*, 2011).

The development of this work allowed an analysis on the current knowledge of emerging pollutants (ECs) in domestic wastewater discharges, as well as the toxicity of different domestic effluents from Colombia in relation to physicochemical parameters reported by competent environmental authorities, finding that these new contaminants are in low concentrations in the order of $\mu\text{g} / \text{ml}$, which is a limitation for the detection techniques to be implemented and the alternatives for treatment and / or elimination thereof. This analysis was developed through a systematic search of information where, according to the order of relevance, the first 100 references of each search were selected, collecting the respective bibliographic information. In addition, as a value-added project, a toxicity bioassay was carried out to analyze the effects of ECs on the environment, using *Lactuca sativa* as an indicator.

*Trabajo de investigación

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Especialización en Química Ambiental. Director: Jesús David Pacheco Gómez, Magíster en Toxicología Ambiental.

Introducción

En Colombia, las aguas residuales domésticas provenientes de los cascos urbanos, en su mayoría son vertidas a cuerpos hídricos naturales sin ningún tipo de tratamiento o con un tratamiento que no garantiza la disminución de la carga contaminante, lo que puede ocasionar una afectación al ecosistema y a las poblaciones que se abastecen aguas abajo (IDEAM, 2015).

En los efluentes domésticos normalmente son vertidos, de manera directa o indirecta, aceites, detergentes y numerosas sustancias tóxicas emergentes como los constituyentes de productos de aseo, cosméticos, fármacos, metabolitos de fármacos y plaguicidas, entre otros, que no fueron considerados problemáticos en un principio, pero que actualmente gozan de gran atención para la ciencia, debido al incremento de sus concentraciones en el medio ambiente y al aumento en las evidencias sobre los riesgos para la salud que estos productos pueden causar en casos de exposición a largo plazo (Erzinger *et al.*, 2013).

Los contaminantes emergentes (ECs) no son caracterizados en los monitoreos actuales de los vertimientos de los sistemas de tratamiento de aguas residuales dado que no se encuentran incluidos como objetos de control en la normatividad vigente. Según lo observado en los boletines del Sistema de Información del Recurso Hídrico, los controles establecidos por las autoridades competentes están dirigidos exclusivamente al análisis de algunas propiedades fisicoquímicas y biológicas como pH, Demanda Biológica de Oxígeno - DBO, Demanda Química de Oxígeno - DQO, Sólidos Suspendedos Totales - SST, Grasas y Aceites, como criterios para establecer la calidad del agua vertida, sin llegarse a precisar verdaderamente los impactos de los vertimientos sobre los ecosistemas acuáticos.

Actualmente, los diseños de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales están dados para eliminar los parámetros que se especifican en las normas nacionales; sin embargo, debido a la falta de conocimientos, no hay regulación sobre los EC, motivo de preocupación científica, dado que una alta proporción de los compuestos emergentes entran generando una gran toxicidad al medio acuático (Garcia *et al.*, 2011).

De esta manera, se espera que la generación de nuevos conocimientos impulse una renovación en el tratamiento de aguas residuales, pues el sistema de tratamiento a elegir para el manejo de las aguas residuales depende de las condiciones fisicoquímicas que tenga el agua en la entrada y de las concentraciones de salida exigidas. A partir de ello se define qué proceso implementar y el grado de tratamiento, si es primario, secundario y/o terciario (Lizarazo y Orjuela, 2013).

Las autoridades ambientales competentes son las encargadas de evaluar, controlar y hacer el seguimiento a los vertimientos de aguas residuales, verificando el cumplimiento con la norma vigente. La norma de vertimiento, Decreto 1594 de 1984, en lo concerniente a vertimientos realizados a cuerpos de aguas superficiales o sistemas de alcantarillados, fue actualizada por la Resolución No. 0631 del 17 de marzo de 2015, la cual determina el control de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de contaminantes que llegan a los cuerpos de agua, dependiendo de la actividad productiva generadora del vertimiento, incluyendo las del sector doméstico (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

El presente trabajo pretende mostrar el panorama del conocimiento que actualmente existe sobre los contaminantes emergentes o nuevos contaminantes, lo que permitirá no solo conocer los impactos asociados a esta problemática, sino también las técnicas que existen para detectarlos y las medidas para eliminarlos o mitigarlos.

Este trabajo muestra los avances que se han logrado en Colombia sobre el tema, que son muy pocos en comparación con las grandes amenazas que se asocian a este, como son, los pocos controles ejercidos por las autoridades ambientales, el desconocimiento del mismo, sistemas de tratamiento de aguas residuales ineficientes y la gran cantidad de productos que son vertidos bien sea desde las ciudades o desde el campo.

2. Metodología basada en el método de búsqueda sistemática de información.

El método utilizado consistió en una búsqueda sistemática de información, ajustado a las siguientes fases: planeación de la búsqueda, desarrollo de la búsqueda e informe de revisión (Rudas, *et al.*, 2013).

Inicialmente fue seleccionado un motor de búsqueda y seleccionados los criterios para clasificar el material bibliográfico, teniéndose en cuenta las bases de datos de GOOGLE ACADÉMICO, BIREME, SCIELO, REDALYC, ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVE, SPRINGER LINK, SCIENCE DIRECT utilizando como palabra clave contaminantes emergentes, aguas residuales (emerging contaminants, wastewater) (Petrović *et al.*, 2003).

La búsqueda fue realizada según el orden de relevancia y se seleccionaron las 100 primeras referencias de cada búsqueda, recopilándose la información bibliográfica respectiva. Seguidamente, se procedió a la revisión general de las referencias recopiladas y se seleccionaron aquellas que presentaron mayor relación con el tema de investigación (Medina *et al.*, 2010).

2.1. Determinación la toxicidad aguda de un contaminante emergente, mediante ensayo de toxicidad utilizando modelos biológicos.

Los ensayos se llevaron a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Calidad de Aguas de la Corporación Autónoma Regional del Cesar – CORPOCESAR, donde se determinó la concentración efectiva 50 (CE50) (Castillo, 2004).

Con el fin de seleccionar la concentración de exposición conveniente, se realizó una prueba preliminar, utilizando diluciones logarítmicas. Los bioensayos fueron realizados por triplicado. Adicional a la determinación de los diferentes índices, los modelos biológicos fueron observados en el estereoscopio con el fin de evaluar posibles efectos tóxicos.

Para el análisis estadístico fue construida una base de datos en Microsoft Excel 2016, mientras que el tratamiento de los datos fue llevado a cabo mediante el método Probit (Díaz *et al.*, 2004).

3. Contaminantes emergentes

3.1. Impacto de los nuevos contaminantes presentes en los efluentes domésticos

Los contaminantes emergentes o nuevos contaminantes, son cualquier tipo de contaminante originado a partir de sustancias o productos no detectados previamente que no se consideraron problemáticos para la salud y/o el medio ambiente. No obstante, actualmente gozan de gran atención para la ciencia, debido al incremento de sus concentraciones en el medio ambiente y al aumento en las evidencias sobre los riesgos para la salud que estos productos pueden causar en casos de exposición a largo plazo (Erzinger *et al.*, 2013).

Los ECs tienen la característica de no necesitar ser persistentes en el medio ambiente para causar efectos negativos, ya que sus altas tasas de transformación y eliminación hacia cuerpos de agua receptores los mantienen disponibles de manera continua en el medio ambiente. De este modo, una de las principales fuentes de contaminantes emergentes son las aguas residuales urbanas no tratadas y están conformados principalmente por productos que se utilizan en grandes cantidades en la vida cotidiana, como los productos farmacéuticos humanos y veterinarios, productos de cuidado personal, plaguicidas, surfactantes y sus residuos, plastificantes y diversos aditivos industriales (Petrović *et al.*, 2003).

3.1.1. Fármacos: Aunque las concentraciones de productos farmacéuticos humanos en los suelos son bajas, debido a la naturaleza persistente de muchos productos farmacéuticos y la aplicación repetida de biosólidos contaminados o agua de riego, existe la posibilidad de que se produzcan acumulaciones en los sistemas del suelo.

Los estudios ecotoxicológicos han demostrado el potencial de los productos farmacéuticos humanos para causar efectos nocivos en organismos no objetivo, incluidos organismos que habitan en el suelo, como las lombrices de tierra (Boleas *et al.*, 2005, Kinney *et al.*, 2012). Sin embargo, los estudios ecotoxicológicos sobre el impacto de los productos farmacéuticos humanos en los sistemas vegetales son raros. Varios estudios han investigado la posible absorción de productos farmacéuticos humanos en diferentes plantas de cultivo para evaluar la posible exposición humana (Calderón-Preciado *et al.*, 2011, Herklotz *et al.*, 2010, Kinney *et al.*, 2012, Redshaw *et al.*, 2008, Sabourin *et al.*, 2012, Tanoue *et al.*, 2012), o con fines de fitoremediación (Kotyza *et al.*, 2010). Sin embargo, ha habido poca consideración de los efectos de estos nuevos contaminantes sobre las plantas en sí.

El impacto potencial en las plantas podría tener implicaciones sobre la productividad y, por lo tanto, la seguridad alimentaria y la sostenibilidad, y podría representar una ruta de exposición potencial para los seres humanos y el ganado. Además, los efectos más amplios de estos nuevos contaminantes sobre los microbios del suelo, los organismos y la posible transferencia trófica siguen siendo en gran parte desconocidos (Arenas *et al.*, 2018).

3.1.1.1 Antibióticos y antimicrobianos. Los antibióticos son uno de los medicamentos más ampliamente formulados para el tratamiento de infecciones en personas y animales, lo que muchas veces ha conducido a que sean automedicados o utilizados con fines diferentes a los que corresponden (Gómez *et al.*, 2008).

Cuando los antibióticos se administran no se metabolizan completamente, encontrándose que algunos de ellos se biotransforman solo en un 10-20%, permaneciendo el otro 90-80% intacto, y de esta manera se excretan y eliminan a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Kümmerer, 2009), encontrándose en diversos estudios, antibiótico residual y bacterias resistentes a los antibióticos en aguas superficiales y agua potable (Stenström *et al.*, 2017; Pavlov *et al.*, 2004; Pruden *et al.*, 2006), que pueden reducir el potencial terapéutico de los antibióticos contra los patógenos humanos y animales (Tran *et al.*, 2018).

Los antibióticos residuales son generalmente tan activos y tóxicos como el fármaco principal (Bagger *et al.*, 2000). La persistencia de antibiótico residual en aguas superficiales puede conducir a su bioacumulación tanto en la microbiota acuática (Bagger *et al.*, 2000) como en organismos superiores como crustáceos, peces, etc. (Chen *et al.*, 2008; Olusola *et al.*, 2018; Grill y Maganti, 2011), mientras que, si estas aguas son utilizadas para riego, los cultivos resultarían

expuestos a bacterias resistentes a los antibióticos y a los contaminantes presentes en el agua (Anthony *et al.*, 2018).

Cuando los seres humanos y otros animales superiores consumen los organismos con antibióticos bioacumulados, también los acumulan con el tiempo ya que estos compuestos aún están activos (Bagner *et al.*, 2000). De igual forma, debido a la acción de los antibióticos residuales bioacumulados, existe la posibilidad de que surja una cepa resistente, con la consecuente aparición de zoonosis difíciles de controlar, o un cambio en el equilibrio de la flora humana (Anthony *et al.*, 2018).

Por otra parte, la presencia de antibióticos en los Sistemas De Tratamiento de Aguas Residuales (STAR) puede influir directamente en las actividades microbianas y en el rendimiento del sistema (Anthony *et al.*, 2018). Sumado a esto, la mayoría de los STAR tienen baja eficiencia para eliminar antibiótico residual (Kim *et al.*, 2018), mientras que en Colombia aún no se reportan estas moléculas en los vertimientos.

En la Tabla 1 se muestran afluentes de diferentes regiones geográficas, observándose diferentes tipos de antibiótico a diferentes concentraciones. Las menores concentraciones se observan en las regiones más desarrolladas, mientras que la cantidad de antibióticos recetados y por lo tanto eliminados hacia los cuerpos de agua en los países en desarrollo sigue en aumento (Adegoke *et al.*, 2018).

Tabla 1.
Concentraciones de antibióticos de diferentes vertimientos.

Fármaco estudiado	Asia		Norte América		Europa	
	Afluente (ng/L)	Efluente (ng/L)	Afluente(ng/L)	Efluente (ng/L)	Afluente (ng/L)	Efluente (ng/L)
<i>Antibióticos</i>						
Amoxicilina	<LDM-6516	<LDM-1670	n.r	<LDM	<LDM	<LDM-190
Azitromicina	1537-303,500	60.1-980	61-2500	57-1300	77-1139	38-784
Ceftazidima	<LDM	<LDM	-	-	-	-
Cloramfenicol	<LDM-2430	<LDM-1050	-	-	<LDM-319	<LDM
Clortetraciclina	2333-15,911	<LDM-1986	<LDM-310	<LDM-420	n.r	<LDM
Ciprofloxacina	15.5-6453	<LDM-524.1	<LDM-246,100	<LDM-620	<LDM-13,625	<LDM-5692
Claritromicina	26-1854	4.79-637.1	<LDM-8000	130-7000	0.4-647	25-359
Clindamicina	23.8-26.6	2.94-4.24	-	-	<LDM-101	10-180
Enrofloxacina	<LDM	<LDM	5.9-250	3.5-270	<LDM-18	<LDM-636
Eritromicina	111.4-403.3	70-186.6	-	-	<LDM-2130	<LDM-290
Eritromicina	226-20,600	194.5-14,400	<LDM-3900	<LDM-838	24-6755	15-2841
Lincomicina	<LDM-19,401	3.92-21,278	<LDM-360	4.9-510	<LDM-281	<LDM
Meropenem	264.8-433.6	27-67.9	-	-	-	-
Minociclina	730.9-3808	<LDM	<LDM	<LDM	-	-
Ofloxacina	54.8-1274	13.3-7870	470-1000	<LDM-506	n.r	71-8637
Oxytetraciclina	<LDM-30,049	<LDM-2014	<LDM-47,000	<LDM-4200	<LDM-7	<LDM-5
Sulfametazina	<LDM-1814	<LDM-260.8	<LDM-300	<LDM-363	<LDM-680	<LDM
Sulfametoxazol	3.0-1389	<LDM-562	<LDM-4200	<LDM-1800	<LDM-11,555	<LDM-544
Tetraciclina	<LDM-12,340	<LDM-1536	<LDM-48,000	<LDM-3600	<LDM-790	<LDM-850
Trimetoprima	19.5-570	3.7-772	<LDM-6796	<LDM-37,000	<LDM-4342	<LDM-3052
Tilosina	<LDM	<LDM	<LDM-1500	21-720	<LDM	<LDM-173
Vancomicina	962-43,740	<LDM	-	-	n.r	<LDM-8514
<i>Antimicrobianos</i>						
Miconazol	<LDM-597	<LDM	5.2-43	1.6-27	<LDM-337.9	<LDM-35.7
Tiabendazol	<LDM-1.29	<LDM	6.8-220	6.2-140	-	-
Triclocarban	341.1-8880	8.4-5860	340-4644	64-617	97-140	n.r
Triclosan	1.3-2500	49.1-263.9	14-6817	3.1-360	<LDM-5260	<LDM-430

LDM = Límite de detección mínimo

3.1.1.2. Antiinflamatorios no esteroideos- AINEs. Los medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINE), son los medicamentos más utilizados en todo el mundo (López et al., 2018).

De ellos, el acetaminofén, el ibuprofeno y el naproxeno son los de uso más frecuente para aliviar

el dolor, la inflamación, fiebre, el resfriado y síntomas de gripe (Tran et al., 2018), encontrándose de manera omnipresente en el medio ambiente (Kümmerer, 2010).

Algunos AINEs como el diclofenaco, al encontrarse en el medio ambiente pueden resultar letales para especies de aves de carroña (Bean y Rattner, 2018, Shore *et al.*, 2014, Cuthbert *et al.*, 2016), mientras que en mejillones de agua dulce se ha observado fragmentación del ADN y aumento de apoptosis tras exponerse a acetaminofén, diclofenaco e ibuprofeno (Parolini *et al.*, 2009). Este último ha demostrado generar alteraciones inmunológicas y cambios transcripcionales en almejas (Matozzo *et al.*, 2012), mientras que el ibuprofeno mejoró los niveles de proteínas similares a la vitelogenina gonadal en machos de una especie en mejillones marinos, lo que sugiere un papel potencial de esta molécula como disruptor endocrino (González-Rey *et al.*, 2011, 2012, 2014).

3.1.2. Disruptores Endocrinos. La aparición global de hormonas esteroides en el medio ambiente acuático ha sido reconocida como un problema ambiental emergente (Lai *et al.*, 2018). Tanto así, que actualmente se reconocen diversas sustancias diferentes a los fármacos, que poseen propiedades hormonales, tales como contaminantes orgánicos, plaguicidas, algunos derivados plásticos, productos de cuidado personal, detergentes, entre otros, que en el ambiente acuático tienen el potencial de causar efectos indeseables en el ecosistema y la salud humana (Jelic *et al.*, 2011).

Este tipo de sustancias con propiedades estrogénicas (por ejemplo, estronas o 17β -estradiol y estrógenos sintéticos del tipo 17α -etinilestradiol), pueden causar trastornos sexuales, como la feminización, intersexualidad y alteraciones de la ovogénesis en organismos acuáticos (Kidd *et*

al., 2007, Chang *et al.*, 2011), lo que podría conducir a pérdida de la biodiversidad mediante la disminución de las poblaciones por afectaciones reproductivas.

Las hormonas, al igual que otros micro-contaminantes, no son comúnmente eliminadas por las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas (PTAR), ya que estas son diseñadas en principio para disminuir la demanda biológica de oxígeno (DBO), los sólidos suspendidos (SST) y los nutrientes, y no para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes, como las hormonas esteroides, los productos farmacéuticos o los biocidas (Karolina *et al.*, 2015). Sin embargo, aunque algunos compuestos pueden eliminarse parcialmente en la PETAR, sus residuos pueden causar efectos adversos en las aguas superficiales (Kidd *et al.*, 2007).

3.1.2.1. Efectos Ambientales. Las xenobióticos que causan alteraciones endocrinas están siendo estudiados con mucha atención, debido a que estos compuestos perturban el sistema endocrino al imitar, bloquear o interrumpir la función de las hormonas, afectando la salud de los humanos y de las especies animales; dichos efectos pueden observarse en la Tabla 2.

Tabla 2.
Efectos ambientales de compuestos endocrinos.

Compuestos disruptores endocrinos	Usos	Efectos Salud
Bisfenol A (BPA)	Resina epóxica y empaque de plásticos de policarbonatos para comidas y bebidas.	Se ha demostrado que tienen efectos estrogénicos en ratas (Dodds y Lawson, 1938) y efectos hormonales que aumentan el riesgo de cáncer de mama en humanos (Krishnan <i>et al.</i> , 1993). Se ha informado que actúan como anti-andrógenos (Sohoni y Sumpter, 1998) y causan efectos secundarios de feminización en los hombres.
Hidroxianisol butilado (BHA)	Antioxidante alimentario	Estrógeno para células de cáncer de mama, trucha arco iris estrógeno receptor y estimula el receptor de estrógenos humanos.
Alquilfenoles (nonilfenol)	Detergentes	Imitando el estrógeno y la reproducción perturbadora al aumentar el número de huevos producidos por Minnos y niveles de vitelogenina (ENDS, 1999)

Ftalatos	Plasticantes en plástico, PVC, juguetes para bebés, pavimentos.	La exposición a altos niveles reportados causan aborto involuntario y complicación del embarazo.
Plaguicidas	Plaguicidas	Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT): es un insecticida que tiene un efecto hormonal como el adelgazamiento de las cáscaras de los huevos, el daño a la reproductividad masculina y los cambios de comportamiento (Colborn, 1995a). Lindano: un pesticida organoclorado que muestra vitelogenina y zona radiata (proteína de cáscara de huevo) en células hepáticas de salmón del Atlántico (Rozados <i>et al.</i> , 1991). Penconazol: un fungicida que puede afectar el peso de la tiroides, la próstata y los testículos (McKinney y Waller, 1994). Procloraz: un fungicida que puede afectar el peso de la hipófisis (McKinney y Waller, 1994). Propiconazol: un fungicida que puede afectar el metabolismo de los esteroides (McKinney y Waller, 1994). Tridemorph: fungicida que puede afectar los ovarios (McKinney y Waller, 1994). Epoxyconazol: fungicida que afecta el equilibrio de las hormonas sexuales y causa tumores ováricos (McKinney y Waller, 1994).
Policloruros de bifenilo (PCBs)	Equipos eléctricos (capacitores y transformadores)	Los metabolitos son capaces de imitar el estradiol (hormona femenina) (Jacobson y Jacobson, 1997) y causan carcinógenos (Colborn, 1995b). Se reportó que la exposición causó un retraso en el desarrollo cerebral y disminución del coeficiente intelectual en los niños (Routledge <i>et al.</i> , 1998).
Estrona y 17β-estradiol (estrógenos esteroideos) y 17-α etinilestradiol (anticonceptivo sintético)	Contenida en píldoras anticonceptivas	Causa feminización, la cual fue observada en peces en el tratamiento de aguas residuales (Witte, 1998)
Fragancias (almizcle)	Almizcle	Xilol de almizcle: se ha demostrado que es carcinogénico en un ensayo biológico con roedores y se absorbe significativamente a través de la piel humana (Bronaugh <i>et al.</i> , 1998) El almizcle puede dañar el sistema nervioso (Kirschner, 1997)
Conservantes, parabenos (alquil-hidrobenzoato)	Conservantes antimicrobianos en cosmética, artículos de aseo e incluso comidas.	Muestra actividad estrogénica débil (Routledge <i>et al.</i> , 1998)
Triclosán	utilizado en pasta de dientes, manos, crema para el acné.	Se encuentra en las aguas receptoras (Okumura y Nishikawa, 1996), que causan biocidas tóxicos (mata a los microorganismos) y también causa resistencia a las bacterias desarrollo hacia el triclosán (McMurry <i>et al.</i> , 1998)

3.1.3.

3.1.4. Microplásticos. Los microplásticos son residuos plásticos que tienen menos de 5 mm de diámetro (Cole *et al.*, 2011) y que, debido a su amplia distribución, en las últimas décadas han sido identificados como un problema ambiental global (Zuo *et al.*, 2018). Existen microplásticos que son fabricados a propósito con fines industriales, como por ejemplo las microesferas usadas en productos de cuidado personal y medios utilizados en la tecnología de chorro de aire, los cuales reciben el nombre de microplásticos primarios (García y Muñoz, 2015, Zuo *et al.*, 2018). También existen otros microplásticos, llamados microplásticos secundarios, que son generados por la fragmentación de grandes residuos plásticos debido a la fotodegradación, a la intemperie mecánica, a procesos químicos y biológicos en el ambiente (Peters y Bratton, 2016; Zuo *et al.*, 2018).

Los microplásticos pueden ser ingeridos por diferentes organismos, dependiendo del ecosistema en el que se encuentren, lo que podría conllevar a una disminución de las poblaciones naturales (Rummel *et al.*, 2017), debido a que estos podrían liberar sustancias tóxicas que afectarían incluso a niveles tróficos superiores a través de las cadenas alimentarias (Ward y Kach, 2009).

3.2. Técnicas para la determinación de contaminantes emergentes

Las técnicas utilizadas para la detección o identificación de los contaminantes emergentes en aguas residuales, han presentado problemas debido a:

- Las concentraciones a las que se encuentran estos compuestos en el agua es en niveles de trazas, por lo cual, la mayoría de los instrumentos analíticos no pueden detectar directamente los compuestos en estos niveles bajos. Para la preparación de las muestras según lo observado en la

literatura, se usa principalmente la extracción para concentrar el componente objetivo; no obstante, este método tiene una limitante y es que se reduce la cantidad del contaminante, Por ejemplo, en el caso de extracción en fase sólida (SPE en inglés), las muestras de agua se pasan a través de un cartucho que luego se seca pasando nitrógeno o aire. A esto le sigue un proceso de elución utilizando un disolvente. Tal serie de procesos de extracción puede ser perjudicial para ciertos tipos de análisis instrumental (Bolong *et al.*, 2009).

- No hay un método estandarizado para el monitoreo, dado que cada compuesto requiere un análisis específico.

El nivel de concentración sin duda variaría de una planta de tratamiento a otra debido a la diferencia en el nivel de carga de la planta de tratamiento, el tamaño de la planta, los antecedentes de la población, etc. Además, estos compuestos han recibido poca atención porque no están en las listas reglamentarias como contaminantes ambientales. En la literatura se observó un número creciente de métodos de determinación de dichos contaminantes para la matriz de aguas residuales según la clase de contaminante, como se muestra a continuación:

3.2.1. Fármacos. Se están desarrollando diversos métodos para el análisis de compuestos farmacéuticos basados principalmente en cromatografía líquida y gas acoplada con espectrometría de masa (LC-MS y GC-MS). Sin embargo, la mayoría de los métodos están diseñados para compuestos neutros, por ejemplo, los antibióticos y matrices menos complejas en aguas superficiales y subterráneas, mientras que solo un número limitado de artículos describen procedimientos aplicables al análisis de fármacos polares (poco liposolubles) en aguas residuales.

En la Tabla 3 se presentan los métodos analíticos de monitoreo para la cuantificación de productos farmacéuticos polares de uso regular en matrices de aguas residuales.

Tabla 3.
Métodos analíticos para cuantificación de fármacos

Compuestos	Extracción	Derivatización	Método cromatográfico	Detección	LD (ng/L)
Bezafibrato, diclofenaco, ibuprofeno, gemfibrozil, carbamezapina	Secuencial SPE (C18+ adsorbente polimérico)	-	LC	MS	2
Ácido Salicílico, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, bezafibrato, diclofenaco	SPE (polimérico adsorbente)	-	LC	MS	5-56
Bezafibrato, ácido clofibrico, diclofenaco, fenoprofeno, gemfibrozil, naproxenibuprofeno, inometacin, ketoprofeno, naproxeno	SPE (C18)	-	LC	MS-MS	5-20
Bezafibrato, ácido clofibrico, ibuprofeno	SPE (MCX o polimérico adsorbente)	-	LC	MS-MS	0.016-2.18
Ibuprofeno, ácido clofibrico, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco	SPE (HLB)	Diazometano	GC	MS	0.3-4.5
Ácido clofibrico, diclofenaco, ibuprofeno, fenazona, propifenazona	SPE (C18)	Bromuro de pentaflorobencilo	GC	MS	0.6-20
Ácido clofibrico, naproxeno, ibuprofeno	SPE (disco de empore polar)	BSTFA (bis (trimetilsilil) - trifluoroacetamida)	GC	MS	0.4-2.6
Ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, ácido tolfenamico, diclofenaco, ácido meclofenamico	SPE (HLB)	MTBSTFA (N-metil-N-(terc-butildimetilsilil) trifluoroacetamida)	GC	MS	20

LD = Límite de detección. Nota: Adaptado de Petrović *et al.*, 2003.

Un método analítico típico incluye el uso de octadecilsílica, polimérica o hidrofílico-lipofílico equilibrada (HBL), el cual es compatible con muestras de agua de SPE, con discos o más frecuentemente con cartuchos a pH bajo (típicamente $\text{pH} = 2$). Las técnicas de separación incluyen GC y LC, mientras que, para la detección, MS es la técnica más utilizada. Debido a la baja volatilidad de los productos farmacéuticos polares, el análisis GC-MS requiere una derivatización adicional, lo que hace que la preparación de la muestra sea laboriosa y lenta, y también aumenta la posibilidad de contaminación y errores. Además, algunos compuestos son termolábiles y se descomponen durante el análisis de GC (por ejemplo, la carbamazepina forma iminostilbeno como producto de degradación) (Ternes y Trends, 2001).

Como resultado, el uso de LC-MS y LC-MS-MS está aumentando. Al revisar los principales métodos para el análisis de productos farmacéuticos en muestras ambientales acuosas, se indica que la LC-MS-MS es la técnica de elección para el análisis de productos farmacéuticos polares y sus metabolitos. Sin embargo, aparece la dificultad en el paso de enriquecimiento, así como la baja resolución y la supresión de la señal en la interfaz de electrospray (ESI), debido a las impurezas de la matriz. En general, los límites de detección (LOD) alcanzados con los métodos LC-MS- (MS) fueron ligeramente más altos que los obtenidos con métodos GC-MS (ver Tabla 3); sin embargo, la metodología LC-MS ha presentado ventajas en términos de versatilidad y preparación de la muestra siendo menos complicada (es decir, la derivatización no era necesaria).

3.2.2. Plaguicidas. Los herbicidas del tipo ácido fenoxi clorados representan la mayoría de los pesticidas utilizados en el mundo, y su presencia en aguas residuales está bien documentada. Sin embargo, su comportamiento durante el tratamiento de aguas residuales, rara vez ha sido estudiado. Estos compuestos se caracterizan por su alta polaridad y labilidad térmica. Por estas razones, LC es en general, la técnica más adecuada para su análisis. Sin embargo, el método utilizado para determinar herbicidas ácidos fenoxi clorados, todavía están dominados por GC con cualquiera de los sistemas de detección de captura de electrones (ECD) o detección de MS. La principal desventaja del análisis de GC es que requiere una derivatización, usualmente con alto grado de toxicidad y carcinogenicidad como diazometanogénico o, menos usado, ácidos o anhídridos, haluros de bencilo y cloroformatos de alquilo. La derivatización en el puerto de inyección con un par iónico reactivo ha sido aplicado con éxito (Ding *et al.*, 2000), así como la derivatización in situ previa a la microextracción en fase sólida (SPME) (Henriksen *et al.*, 2001).

3.2.3. Microplásticos. Las muestras para análisis de micro plásticos, involucra un paso de filtración, cada extracto es examinado por microscopía usando para contar partículas, registrar la forma (fibras, esferas y láminas) y categorizar tamaños (entre 300–5000 μm y entre 10 - 300 μm , donde la categoría de mayor tamaño corresponde a los tamaños de partícula comúnmente objetivo en el muestreo de microplásticos de la superficie del agua de mar). Las concentraciones se expresan como número de partículas por unidad de masa o volumen de la matriz de la muestra.

Para el análisis de las partículas identificadas como plásticos y no otro material, se realiza un análisis mediante infrarrojo con transformador de Fourier (FTIR) en una submuestra de partículas de muestras de sedimento y biota. Las muestras se filtran sobre filtros de Al_2O_3 . Las

partículas microscópicas identificadas visualmente como plástico se analizan utilizando un microscopio Bruker LUMOS FTIR integrado operado en modo de transmisión.

3.3. Medidas de control empleadas para la eliminación o mitigación de contaminantes emergentes.

De acuerdo a la revisión sistemática realizada, se han utilizado diversas tecnologías físicas, químicas y biológicas para el tratamiento de las aguas residuales con el fin de eliminar o degradar los residuos de los contaminantes emergentes (ECs) (Zhang y Zhou, 2008, Grover *et al.*, 2011).

Las ventajas y los desafíos de los diferentes procesos para la remoción de EC se detallan en la Tabla 4. La mayoría de los pesticidas y productos farmacéuticos polares y semipolares permanecerán en fase acuosa debido a su solubilidad relativamente alta en agua; por lo tanto, su eliminación por procesos físicos tales como la sedimentación y la floculación no son efectivas y se ha reportado que son menos del 10% (Snyder *et al.*, 2008; Westerhoff *et al.*, 2005).

Tabla 4.

Diferentes tecnologías en la remoción de contaminantes emergentes (ECs).

Tratamiento	Ventajas	Retos
Procesos Biológicos Convencionales		
Carbón activado	Una amplia gama de retiros de ECs de aguas residuales. Eliminación de productos residuales por desinfección / oxidación. No genera productos tóxicos activos	Costo relativamente alto en operación y mantenimiento. Problemas de regeneración y disposición de lodos altos. El procesamiento de lodos puede aumentar el costo total al 50–60%.
Reactor de microalgas	Recuperación de la biomasa de algas, utilizada como fertilizante. Efluente de alta calidad y sin riesgo de toxicidad aguda asociado con ECs	Eficiencias de eliminación afectadas por la estación fría. Los ECs no pueden degradarse adecuadamente
Lodos activados	Menor capital.	Bajo rendimiento para productos

Tratamiento	Ventajas	Retos
	<p>Más respetuoso con el medio ambiente que la cloración</p>	<p>farmacéuticos y beta bloqueadores. Gran cantidad de lodo contiene ECs.</p>
Procesos Biológicos No convencionales		
Humedales	<p>Bajo consumo de energía y bajo costo de funcionamiento y mantenimiento. Alto rendimiento en la eliminación de estrógenos, PCBs, pesticidas y patógenos.</p>	<p>Obstrucción, atrapamiento de sólidos y sedimentos. Crecimiento de biopelículas, precipitación química. Necesita gran superficie de tierras y largos tiempo de retención.</p>
Reactores Biológicos de Membrana (MBR)	<p>Efectivos en la eliminación de biorecalcitrantes y ECs. Espacio pequeño.</p>	<p>Alto consumo de energía y ensuciamiento, control de calor y transferencia de masa. Alto coste de aireación y rugosidad de la membrana. Los contaminantes farmacéuticos tienen bajas eficiencias.</p>
Procesos Químicos Coagulación	<p>Reducida turbidez derivada de la suspensión de partículas inorgánicas y orgánicas Aumento de la tasa de sedimentación a través de la formación de partículas sólidas en suspensión.</p>	<p>Eliminación ineficaz de microcontaminantes Gran cantidad de lodos.</p>
Ozonización	<p>Fuerte afinidad con los ECs en presencia de H₂O₂. Oxidante selectivo favoreciendo la desinfección y propiedades de esterilización.</p>	<p>Alto consumo de energía, formación de subproductos oxidativos</p>
Fenton y Foto-Fenton	<p>Degradación y mineralización de ECs.</p>	<p>Disminución de OH, formando cloro y sulfato-Fe (III) o debido a la eliminación de OH forma Cl₂ y SO₄ en presencia de iones cloruro y sulfato.</p>
Fotocatálisis (TiO₂)	<p>Degradación de compuestos orgánicos persistentes Altas tasas de reacción al usar el catalizador. Bajo precio y estabilidad química del TiO₂. Recuperación del catalizador más fácil.</p>	<p>Es difícil tratar un gran volumen de aguas residuales. Costo asociado con lámparas UV artificiales y electricidad</p>
Procesos físicos Micro o ultrafiltración	<p>Puede eliminar patógenos Aplicable para remoción de metales pesados.</p>	<p>No es completamente efectivo para eliminar algunos ECs dado que los tamaños de poros varían. Alto costo de operación.</p>
Nanofiltración	<p>Útil para el tratamiento de agua salina.</p>	<p>Alta demanda energética, ensuciamiento de membrana y</p>

Tratamiento	Ventajas	Retos
Ósmosis inversa	Puede eliminar el tinte y los pesticidas.	problema de disposición. Aplicación limitada en la eliminación de productos farmacéuticos.
	Útil para tratar agua salina. Puede eliminar PCB, EC y productos farmacéuticos.	Alta demanda energética, ensuciamiento de membrana y problema de disposición.

Nota: Adaptado de Boshir *et al.*, 2017.

3.4. Contaminantes emergentes en Colombia

En Colombia el interés académico por el conocimiento sobre los contaminantes emergentes data de la última década, por lo que actualmente es muy poco lo que se conoce en nuestro país acerca de este tema, el cual fue exhibido (sin mucho eco) por primera vez a la opinión pública en el portal electrónico de el periódico El Tiempo, el 15 de mayo del 2013, mientras que las investigaciones colombianas que por aquella época sobre este tema salían a la luz pública eran generalmente revisiones bibliográficas (Jiménez, 2011), debido tal vez a que la comunidad científica local aún se encontraba asimilando e intentando comprender la magnitud de esta problemática.

Al relacionarse la palabra clave “Emerging contaminants” con Colombia (... IN Colombia) en la base de datos ScienceDirect sale un total de 69 artículos, aunque gran parte de ellos no fueron desarrollados en Colombia sino que mencionan el país dentro del documento sin que esto tenga gran relevancia sobre el documento en sí (p.e. Adriaen et al, 2003).

No es sino hasta el año 2012 cuando se publican en ScienceDirect los dos primeros artículos originales realizados en Colombia sobre contaminantes emergentes, de los cuales se resalta un estudio que consistió en el uso de la espectrometría de masas para el cribado grande de

contaminantes orgánicos en aguas superficiales y en suelos de un área de producción de arroz en Colombia (Hernández *et al.*, 2012).

En el 2016 se observa que ya no son 2 artículos sino 7 los que relacionan a Colombia con contaminantes emergentes, destacándose la investigación realizada por Zúñiga *et al.* en 2016 titulada “Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-3 and methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies”, pertenecientes al Grupo de Investigación Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON), Facultad de Ingeniería, Sede de Investigación Universitaria (SIU), Universidad de Antioquia, quienes han venido trabajando de manera activa sobre este tema (Peñuela *et al.*, 2017; Zúñiga *et al.*, 2017; Aristizabal *et al.*, 2017).

En 2017 aparecen relacionados 6 artículos, pero en sólo uno de ellos hay participación colombiana de manera directa. Se trata del trabajo de revisión titulado “Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review” realizado por Montes *et al.*, 2017; y cuenta con la participación del Grupo de Investigación en Estudios Químicos y Biológicos, de la Universidad Tecnológica de Bolívar y el Centro de Ciencias Genómicas de la Universidad Nacional Autónoma de México. En este trabajo se estudia el impacto de los productos para el cuidado personal (PCP, por sus siglas en inglés) en los cuerpos de agua en el mundo, encontrándose que son un grupo diverso de sustancias comunes del hogar registrados como contaminantes emergentes en 30 países, en todos los continentes; sin embargo, detectaron una falta de información sobre la presencia de contaminantes emergentes de PCP en países en desarrollo.

Por su parte en el 2018 aparecen 20 artículos con las relaciones antes descritas, de los cuales 8 contaron con participación de Colombia de manera directa, encontrándose trabajos originales

como: “Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system” realizado por Martinez *et al.*, 2018; “Air monitoring of new and legacy POPs in the Group of Latin America and Caribbean (GRULAC) región”, desarrollado por Rauert *et al.*, 2018; “Removal of a mix of benzophenones and parabens using solar photo-Fenton and a cylinder parabolic collector in aqueous solutions”; realizado por Zuñiga *et al.*, 2018. Estos trabajos en términos generales, están orientados a la detección y/o remoción de ECs, pero no se encontró ninguno que evaluara los efectos de los nuevos contaminantes sobre los ecosistemas, organismos o la biodiversidad.

3.4.1. Regulaciones ambientales existentes. En Colombia, la entidad encargada de las regulaciones ambientales es el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, el cual ha expedido normas de vertimientos de aguas residuales a cuerpos de agua, suelo y reúso de la misma.

Según la Resolución No. 0631 del 17 de marzo de 2015, que entró en vigencia el 01 de enero de 2016 se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales, que para vertimientos domésticos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.

Límites permisibles para efluentes domésticos en Colombia

Parámetros	Unidades	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≤625 Kg/día DBO ₅	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≤3000 Kg/día DBO ₅	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≥3000 Kg/día DBO ₅
pH	Unidad de pH	6 - 9	6- 9	6 - 9
Demanda Química Oxígeno (DQO)	mg/L	180,0	180,0	150,0
Demanda	mg/L	90,0	90,0	70,0

Parámetros	Unidades	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≤625 Kg/día DBO ₅	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≤3000 Kg/día DBO ₅	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≥3000 Kg/día DBO ₅
Biológica de Oxígeno (DBO5)				
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	90,0	90,0	70,0
Sólidos Sedimentables (SSED)	mg/L	5,0	5,0	5,0
Grasas y aceites	mg/L	20,0	20,0	10,0
Compuestos semivolátiles fenólicos	mg/L			Análisis y reporte
Fenoles totales	mg/L			Análisis y reporte
Sustancias de Azul de Metilo (SAAM)	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Hidrocarburos totales	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	mg/L			Análisis y reporte
Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno (BTEX)	mg/L			Análisis y reporte
Ortofosfatos	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Fósforo total	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Nitratos	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Nitritos	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Nitrógeno total	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Cianuro Total	mg/L		0,5	0,5
Cloruros	mg/L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Sulfatos	mg/L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Sulfuros	mg/L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Aluminio	mg/L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Cadmio	mg/L		0,1	0,1
Cinc	mg/L		3,0	3,0
Cobre	mg/L		1,0	1,0
Cromo	mg/L		0,5	0,5
Hierro	mg/L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Mercurio	mg/L		0,02	0,02
Níquel	mg/L		0,5	0,5
Plata	mg/L			Análisis y reporte
Plomo	mg/L		0,5	0,5
Acidez Total*	mgCaCO ₃ /L			
Alcalinidad Total	mgCaCO ₃ /L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Dureza Cálctica	mgCaCO ₃ /L		Análisis y reporte	Análisis y reporte

Parámetros	Unidades	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≤625 Kg/día DBO ₅	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≤3000 Kg/día DBO ₅	Límite máximo permisible (art.8) Carga ≥3000 Kg/día DBO ₅
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L		Análisis y reporte	Análisis y reporte
Color Real(436nm, 525nm y 620nm)			Análisis y reporte	Análisis y reporte

Nota: Adaptado de “Resolución No. 0631 de 2015”. Bogotá; 2015.

Los valores establecidos en la tabla anterior como análisis y reporte, hacen referencia a que son parámetros que aún no se tiene un límite de permisibilidad, pero se exige al usuario que deberán ser determinados mediante un laboratorio acreditado y suministrarlo a la autoridad ambiental competente, que posteriormente, la misma deberá reportar conforme a los requisitos mínimos dados en el formato de Registro de Usuarios del Recurso Hídrico – RURH.

De los parámetros establecidos en la Tabla 5, no se encuentran los provenientes de productos caracterizados como ECs, por lo que para este tipo de compuestos no hay regulación ambiental.

3.4.2. Detección y/o remoción de ECs en Colombia. De acuerdo a los resultados obtenidos en el trabajo “An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater” realizado por Botero *et al.*, 2018, se puede realizar un análisis sobre el funcionamiento de los sistemas de tratamientos de aguas residuales de las ciudades de Bogotá y Medellín, para lo cual reportan los resultados dados en la siguiente tabla.

Tabla 6.

Porcentajes de remoción promedio de fármacos en sistemas de tratamientos de aguas residuales

Compuesto	Afluente	Efluente	Porcentaje de Remoción
	Promedio (conc. en $\mu\text{g/L}$)	Promedio (conc. en $\mu\text{g/L}$)	
Bogotá			
Acetaminofen	39.25	29.66	24.43
Azitromicina	6.32	3.99	36.87
Carbamazepina	0.07	0.065	7.14
Ciprofloxacina	2.29	0.81	64.63
Claritromicina	0.32	0.31	3.13
Clindamicina	0.02	0.018	10.00
Diclofenaco	0.4	0.34	15.00
Doxiciclina	0.12	0.066	45.00
Eritromicina	0.04	0.04	0.00
Irbesartan	0.18	0.2	-11.11
Losartan	2.18	1.97	9.63
Metronidazol	0.31	0.32	-3.23
Naproxeno	2.98	2.4	19.46
Norfloxacina	1.37	0.47	65.69
Sulfametoxazol	0.63	0.65	-3.17
Tetraciclina	0.33	0.11	66.67
Trimetoprin	0.32	0.34	-6.25
Valsartan	1.62	1.05	35.19
Venlafaxin	0.03	0.014	53.33
Medellín			
Acetaminofen	9.19	0.16	98.26
Azitromicina	5.84	3.88	33.56
Carbamazepina	0.153	0.14	8.50
Ciprofloxacina	0.98	0.62	36.73
Claritromicina	0.141	0.096	31.91
Clindamicina	0.006	0.004	33.33
Diclofenaco	0.236	0.17	27.97
Doxiciclina	0.094	0.078	17.02
Eritromicina	0.03	0.028	6.67
Irbesartan	0.028	0.025	10.71
Losartan	0.828	1	-20.77
Metronidazol	0.193	0.26	-34.72
Naproxeno	0.919	0.51	44.50
Norfloxacina	0.806	0.48	40.45
Sulfametoxazol	0.299	0.35	-17.06

Compuesto	Afluente	Efluente	Porcentaje de Remoción
	Promedio (conc. en $\mu\text{g/L}$)	Promedio (conc. en $\mu\text{g/L}$)	
Tetraciclina		0.13	
Trimetoprin	0.075	0.091	-21.33
Valsartan	0.128	0.066	48.44
Venlafaxin	0.056	0.035	37.50

De la Tabla 6, se puede ver que todos los compuestos analizados estaban presentes en el afluente de los sistemas, con la excepción de la tetraciclina, mostrando la presencia de productos farmacéuticos en aguas residuales, incluso después del tratamiento en las PTAR. En general, las muestras de agua de Bogotá contenían niveles más altos de drogas que los de Antioquia, las concentraciones más altas se encuentran para el acetaminofén, el cual es un analgésico ampliamente utilizado en Colombia debido a factores tales como la facilidad de tomar estas predicciones cuando surge un dolor debido a que se vende sin receta. Todos los compuestos detectados en las muestras de afluentes también estaban presentes en las aguas residuales tratadas, lo que puede inferir la pobre eficiencia de eliminación de las PTAR.

Los valores negativos reportados en la Tabla 6, hacen referencia a que no hubo remoción en el sistema para dicho compuesto o se presentaron errores de medición.

3.5. Ensayo de toxicidad aguda con lechuga.

Este ensayo fue realizado a manera de ejercicio, como complemento al análisis de los efectos de los ECs en el ambiente. Para ello, se tomó como contaminante un antibiótico (ampicilina) con el fin de evaluar los efectos fitotóxicos en el proceso de germinación de la semilla y el crecimiento de la misma. Como puntos finales para la evaluación de los efectos fitotóxicos, se determinó la inhibición en la elongación de la radícula y del hipocotilo (embrión). Es importante destacar que

durante el periodo de germinación pueden ocurrir procesos fisiológicos en los que la presencia de una sustancia tóxica puede interferir alterando la supervivencia y el desarrollo normal de la planta.

3.5.1. Preparación de las diluciones

Para los ensayos se prepararon diferentes diluciones estableciéndose las siguientes concentraciones: 500 mg/L, 50 mg/L, 5 mg/L, 0.5 mg/L y 0.05 mg/L; dado que se han encontrado reportes donde la concentración a la cual se ha identificado el contaminante emergente es 0.05 mg/L (Adegoke *et al.*, 2018).

3.5.2. Montaje con semillas

Organismos de prueba: Se usaron semillas de lechuga de la especie *Lactuca sativa* sp

Materiales

Cajas de Petri

Matraces aforados de 500 mL, 250 mL y 100 mL

Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10 y 25 mL

Regla

Toallas de papel absorbente

Papel aluminio

Papel de Vinipel

Cinta de enmascarar

Sustancia química

Antibiótico: Ampicilina de 500mg, excipientes no especifica. Laboratorio La Santé.

Procedimiento de la prueba

- Preparación de las cajas de Petri, las cuales fueron limpiadas y esterilizadas.
- Definir las concentraciones: Para cada dilución se colocó un mínimo de 20 individuos.

Además, se incluyó un recipiente control o blanco, en el cual se utilizó la misma cantidad de organismos, pero con agua de dilución.

- Montaje de muestras con semillas: Se tomó el molde de las cajas de Petri para recortarlos en papel absorbente, posteriormente estos moldes fueron ajustados en cada caja. Se etiquetaron las cajas con la dilución correspondiente. Luego en cada caja se incorporaron 20 semillas dejando suficiente espacio entre semillas quedando distribuidas en todo el recipiente para permitir la elongación de las raíces. Subsiguientemente, se adicionó a cada caja de Petri aproximadamente 4 mL de la respectiva dilución, de tal manera que se saturara el papel evitando la formación de burbujas.

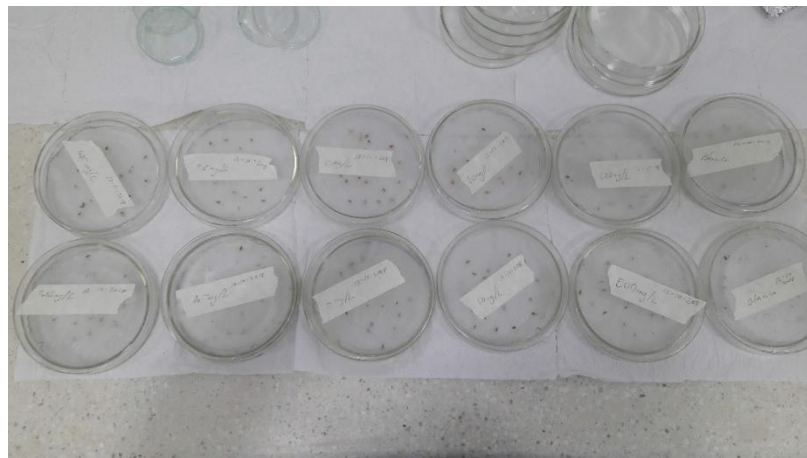


Figura 1. Montaje con semillas
(Fuente: Autor)

- Luego las cajas de Petri se envolvieron en papel de vinipel con el fin de conservar la humedad y seguidamente en papel aluminio para la exposición de oscuridad para que se produzca la germinación. Se guardaron a una temperatura de 22 °C por un periodo de 120 horas (5 días).

Medida de los puntos finales de evaluación

- Terminación montaje de muestras con semillas:

Fecha: 13 de octubre de 2018

Hora: 10:00 am

- Lectura de Prueba:

Fecha: 18 de octubre de 2018

Hora: 10:00 am

- Tiempo de incubación: 120 horas

Terminado el tiempo de incubación, se cuantificó el efecto en la germinación y en la elongación de la radícula (raíz) y del hipocotilo (embrión).

- Efecto en la germinación

Se registró el número de semillas que germinaron normalmente, es decir, las semillas con aparición visible de la raíz.

- Efecto en el crecimiento de la raíz y embrión

Con el uso de la regla, se midió cuidadosamente la longitud de raíz y embrión de cada una de las semillas. La longitud de la raíz se realiza desde el nudo hasta el ápice radicular y la longitud del embrión desde el nudo hasta el sitio de inserción de los cotiledones.

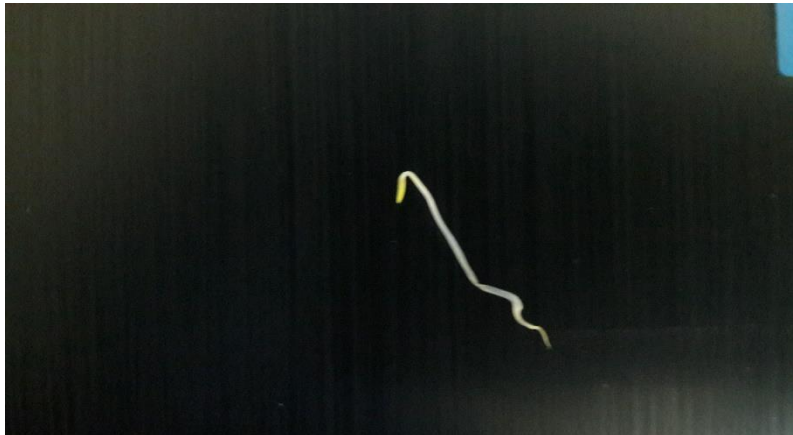


Figura 2. Medición longitud de raíz y embrión
(Fuente: Autor)



Figura 3. Estado final después del periodo de incubación
(Fuente: Autor)

3.5.3. Dosis efectiva media

Para el análisis de los datos obtenidos en el bioensayo, se evalúa el nivel de estímulo que es necesario para obtener una respuesta en un grupo de individuos de la población. El nivel de estímulo que causa una respuesta en el 50% de los individuos de una población bajo estudio es un importante parámetro de caracterización denotado como DE50 por dosis efectiva media).

3.5.4. Resultados de la prueba de toxicidad en semillas de lechuga.

Pasado el tiempo de exposición de las semillas de lechuga a las diferentes concentraciones del antibiótico ampicilina, se realizó la medición de los embriones y de las raíces, de las semillas y el porcentaje de crecimiento e inhibición obtenido; estos datos se encuentran en la Tabla 7. Se obtuvo un promedio de crecimiento de embriones y raíces de las 20 semillas sembradas en cada caja de Petri a diferentes concentraciones del antibiótico por triplicado, descartando aquellos valores que se encontraban dispares.

Tabla 7.
Resultados promedios de crecimiento de embrión y raíz.

Concentración (mg/l)	Embrión (cms)	Raíz (cms)	Embrión		Raíz	
			% de crecimiento	% de inhibición	% de crecimiento	% de inhibición
500	12.5	6.29	70.72	29.28	121.58	-21.58
50	10.1	3.8	57.14	42.86	73.43	26.57
5	11.5	4.88	65.06	34.94	94.2	5.8
0.5	13.35	4.65	75.53	24.47	89.86	10.14
0.05	13.92	5.46	78.74	21.26	105.48	-5.48
Control	17.675	5.175	100	0	100	0

*[]: concentración de la ampicilina

A partir de los resultados reportados en la Tabla 7, se determinó relación matemática existente entre las variables concentración del antibiótico y crecimiento del embrión (cm), en el cual se obtuvo un valor de R2 igual a -0.19, lo que sugiere que las concentraciones del antibiótico empleadas tienen poco efecto sobre el crecimiento del embrión.

En la siguiente figura se observa el comportamiento del crecimiento de la raíz con respecto a la concentración del antibiótico, la cual es similar a la observada en algunos disruptores

endocrinos donde a concentraciones bajas del xenobiótico se disminuye la transcripción de moléculas que pudieran estar relacionadas con el crecimiento por la formación de un complejo mixto entre receptor, hormona y el xenobiótico. Pero en concentraciones altas el xenobiótico desplaza por completo a la hormona, generándose un aumento en la transcripción (Lagarde et al, 2015). Si bien debido a la falta de estudios existentes es difícil aseverar lo anteriormente descrito, sería de gran importancia una investigación exhaustiva que permia dilucidar este comportamiento.

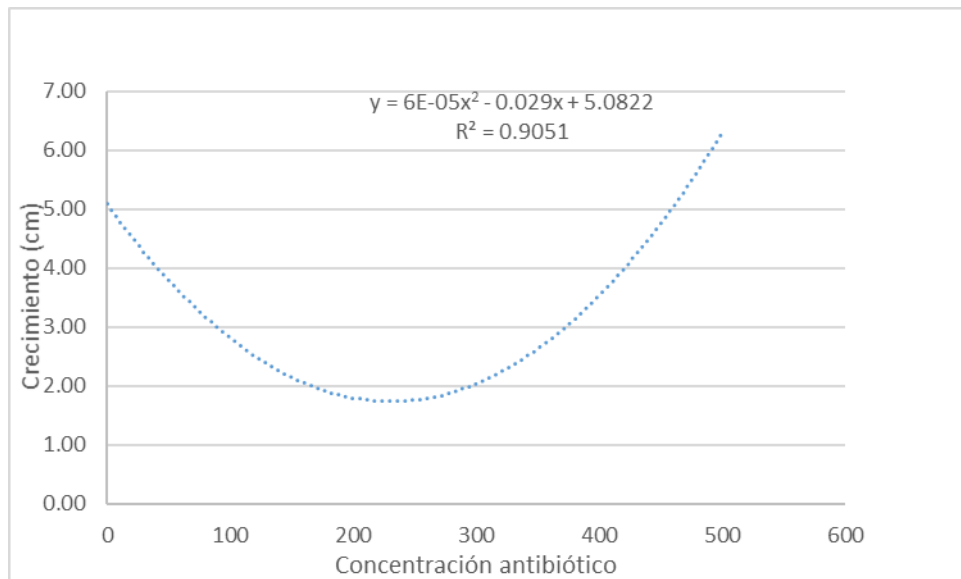


Figura 4. Curva de crecimiento de la raíz de lechuga contra las concentraciones de antibiótico.

De la Figura 5, se puede observar que la exposición del antibiótico a las semillas de lechuga favorece la germinación o crecimiento de las mismas, lo cual podría causar eutrofización en las aguas.

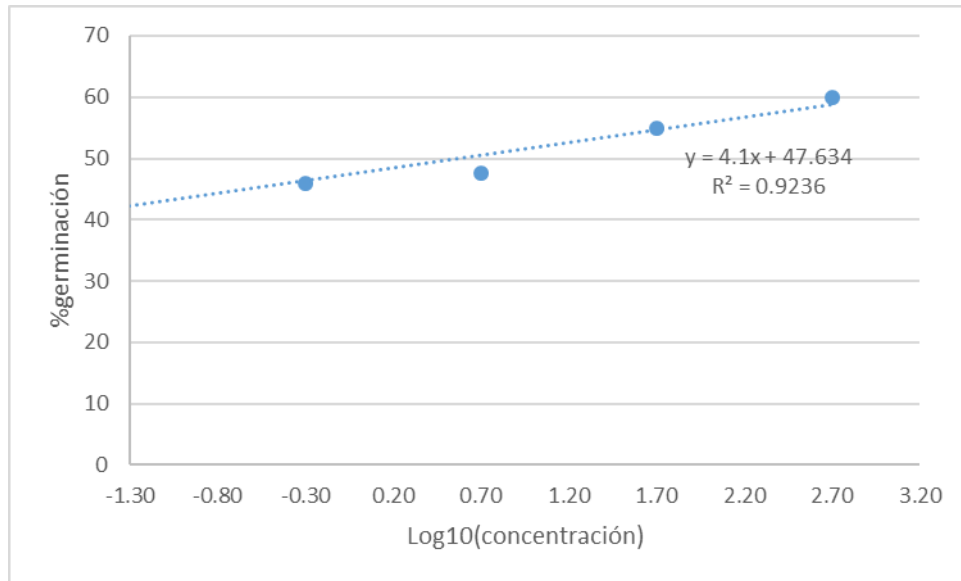


Figura 5. Curva porcentaje de germinación de semillas de lechuga vs Log10(concentración).

A partir de la ecuación de la recta se obtiene que la concentración efectiva para que se efectúe la germinación al 50 por ciento de las semillas de lechuga es de 0.577 mg/l

4. Conclusiones

El estudio de los EC y los efectos que estos pueden ocasionar a la salud humana y a los ecosistemas, ha despertado sin duda un gran interés por parte de la comunidad científica, no obstante, existen aún muchas preguntas por resolver y esto se debe en gran parte a que cada día surgen nuevas sustancias que impactan de diversas maneras el ambiente.

A pesar de que existe una preocupación mundial por este tipo de contaminantes, en Colombia son pocas las acciones que se toman a nivel investigativo, mientras que en la mayoría de municipios los sistemas de tratamiento de las aguas residuales son deficientes y en algunos casos llegan a ser nulos, lo que potencializa a la destrucción de los ecosistemas acuáticos naturales

receptores, a la pérdida de la biodiversidad, enfermedades en personas, generación de bacterias resistentes a los antibióticos, entre otras.

La ciudad de Valledupar no cuenta con un sistema de tratamientos de aguas residuales que funcione de manera eficiente por lo que las aguas negras vertidas desde el STAR El Salguero junto con los vertimientos realizados por las actividades agrícolas y ganaderas desarrolladas en los márgenes del Río Cesar, convierten a este cuerpo de agua en un foco importante de contaminación por tóxicos emergentes.

Referencias Bibliográficas

- Adegoke, A.; Amoah, I.; Stenström, T.; Verbyla, M. and Mihelcic, J. (2018). Epidemiological Evidence and Health Risks Associated with Agricultural Reuse of Partially treated and Untreated Wastewater: A Review. *Public Health*. 6 (337): 1 – 20.
- Adriaens, P.; Goovaerts, P.; Skerlos, S.; Edward, E.; Eglid, T. (2003) Intelligent infrastructure for sustainable potable water: a roundtable for emerging transnational research and technology development needs. *Biotechnol Adv*. 22: 119-134.
- Anthony, A.; Adekunle, C. and Thor, S. (2018). Residual antibiotics, antibiotic resistant superbugs and antibiotic resistance genes in surface water catchments: Public health impact. *Phys and Chemis of the Earth, Parts A/B/C*.105:177-183.
- Arenas N. and Moreno V. (2018). Livestock production and emergency antibiotic resistance in Colombia: Systematic review. *Infect*. 22 (2): 110-119.
- Aristizabal, C.; Peñuela, G.A. (2017). Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. *Environmental Science and Pollution Research International*. 24: 7335 – 7347.
- Baguer, J.; Jensen, J.; Krogh, P. (2000). Effects of the antibiotics oxytetracycline and tylosin on soil fauna. *Chemosphere*. 40 (7): 751-757.

Bean, T. and Rattner, B. (2018). Health Care and Environmental Contamination. Chapter 6 - Environmental Contaminants of Health-Care Origin: Exposure and Potential Effects in Wildlife. Ed. Elsevier. Dublin. 87-122.

Boleas, S.; Alonso, C.; Pro, J.; Fernández, C.; Carbonell, G. and Tarazona, J. (2005). Toxicity of the antimicrobial oxytetracycline to soil organisms in a multi-species-soil system (MS.3) and influence of manure co-addition. *J Hazard Mater.* 122 (3): 233-241.

Bolong, N.; Ismail, A.F.; Salim, M.R.; Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination.* 239: 229–246.

Boshir, M.; Zhou, J.; Hao Ngo, H.; Guo, W.; Thomaidis, N.; Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *J. of Hazardous Materials.* 323: 274 – 298.

Botero, A.M.; Martínez, D.; Boix, C.; Rincón, R.J.; Castillo N.; Arias, L.P.; Manrique, L.; Torres, R.; Moncayo, A.; Hernández, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment.* 642: 842-853.

Bronaugh, R.; Yourick, R.; and Havery, D. (1998). Dermal exposure assessment for the fragrance musk xylol. *Proc. Soc. Toxicol. annual meeting*, No. 274.

Calderón, P.; Matamoros, V. and Bayona, J. (2011). Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Sci Total Environ.* 412–413: 14-19.

Castillo, G. (2004). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. México. Ed. Gabriela Castillo Morales. 17-30.

Chang, H.; Wan, Y.; Wu, S.; Fan, Z. and Hu, J. (2011). Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: comparison to estrogens. *Water Res.* 45 (2): 732-740.

Chen, H.; Müller, M.; Gilmore, K.; Wallace, G.; and Li, D. (2008). Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Adv. Mater.*, 20 (18): 3557-3561.

Colborn, T. (1995a). Pesticides-how research has succeeded and failed to translate science into policy: endocrinological effects of wildlife. *Environ Health Perspect.* 103:81–86.

Colborn, T. (1995b) Environmental estrogens: consequences to human health and wildlife. *Inst. Env. Health.* 103(7):135-136.

Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T.S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 62(12): 2588-2597.

Cuthbert, R.; Taggart, M.; Saini, M. and Sharma, A. (2016) Continuing mortality of vultures in India associated with illegal veterinary use of diclofenac and a potential threat from nimesulide. *Oryx*. 50 (1):104–112.

Díaz M., Bulus G and Pica Y. (2004). Métodos estadísticos para el análisis de resultados de toxicidad. México. Ed. Gabriela Castillo Morales. 99-124.

Ding, W.H.; Liu, C.H.; Yeh, S.P. (2000). Analysis of chlorophenoxy acid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr A*. 896(1–2):111-116.

Dodds, E.; Lawson, W. and Hallett Dale, H. (1938). Molecular structure in relation to estrogenic activity compounds without a phenanthrene nucleus. *Proceedings of the Royal Society B*. 125:222–232.

ENDS, (1999). Industry glimpses new challenges as endocrine science advances, *ENDS Report* 290. 26–30.

Erzinger, E.; Pinto, G.; Del Campo, H. and Ramos. R. (2013). Environmental Impact of Disposal of Drugs. *Pharmaceut Anal Acta*. 4: 2153-2435.

Furgal, K.M.; Meyer, R.L.; Bester, K. (2015), Removing selected steroid hormones, biocides and pharmaceuticals from water by means of biogenic manganese oxide nanoparticles in situ at ppb levels. *Chemosphere*. 136:321-326.

García, C.; Gortares, P. and Drogué, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*. 10 (2): 92-105.

García, G.; Muñoz, A. (2015). Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. *Marine Pollution Bulletin*. 100 (1): 249-263.

Gómez S., Espinosa A., Valenzuela F. and Bermúdez M. (2008). Oxytetracycline (OTC) accumulation and elimination in hemolymph, muscle and hepatopancreas of white shrimp *Litopenaeus vannamei* following an OTC feed therapeutic treatment. *Aquacul*. 274: 24-29.

Gonzalez-Rey, M.; Bebianno, M.J. (2011). Non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) ibuprofen distresses antioxidant defense system in mussel *Mytilus galloprovincialis* gills. *Aquat Toxicol*. 105: 264-269.

Gonzalez-Rey, M.; Bebianno, M.J. (2012). Does non-steroidal anti-inflammatory (NSAID) Ibuprofen induce antioxidant stress and endocrine disruption in mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Environ Toxicol Pharmacol*. 33 (2): 361-371.

Gonzalez-Rey, M.; Bebianno, M.J. (2014). Effects of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) diclofenac exposure in mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquat Toxicol.* 148: 221-230.

Gonzalez-Rey, M.; Mattos, J.J.; Piazza, C.E.; Bainy, A.C.D.; Bebianno, M.J. (2014). Effects of active pharmaceutical ingredients mixtures in mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquat Toxicol.* 153: 12-26.

Grill, M. and Maganti, R. (2011). Neurotoxic effects associated with antibiotic use: management considerations. *Br. J. Clin. Pharmacol.* 72: 381-393.

Grover, D.P.; Zhou, J.; Frickers, P.; Readman J. (2011). Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.* 185: 1005–1011.

Henriksen, T.; Svensmark, B.; Lindhardt, B.; Juhler, R.K. (2001). Analysis of acidic pesticides using in situ derivatization with alkylchloroformate and solid-phase microextraction (SPME) for GC-MS. *Chemosphere.* 44(7):1531-1539.

Herklotz, P.; Gurung, P.; Heuvel, B. and Kinney, C. (2010). Uptake of human pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions. *Chemosphere.* 78:1416–1421.

Hernández, F.; Portolés, T.; Ibáñez, M.; Bustos, M.C.; Díaz, R.; Botero, A.M.; Fuentes, C.L.; Peñuela, G. (2012). Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia. *Science of the Total Environment*. 439: 249-259.

IDEAM (2015). *Estudio Nacional del Agua 2014*. Ed. Panamericana Formas e Impresos S.A. Bogotá D.C. 496 pág.

Jacobson, J.L. and Jacobson, S.W. (1997). Evidence for PCBs as neurodevelopmental toxicants in humans. *Neurotoxicology*. 18: 415–424.

Jelic, A.; Gros, M.; Ginebreda, A.; Cespedes-Sanchez, R.; Ventura, F.; Petrovic, M. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*. 45: 1165-1176.

Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*. 8(2): 143-153.

Kidd, K.A.; Blanchfield, P.J.; Mills, K.H.; Palace, V.P.; Evans, R.E.; Lazorchak, J.M.; Flick, R.W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 104 (21): 8897-8901.

- Kim, S.; Hoon, K.; Al-Hamadani, Y.; Park, C.; Jang, M.; Kim, D.; Yu, M.; Heo, J.; Yoon, Y. (2018). Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*. 335: 896-914.
- Kinney, C.; Holling, A.; Bailey, G. and Heuvel B. (2012). Uptake of human pharmaceuticals and personal care products by cabbage (*Brassica campestris*) from fortified and biosolids-amended soils. *Jour of Enviro Moni*. 14 (11): 3029-3036.
- Kirschner, E. (1997). Boomers quest for agelessness. *Chemical Eng. News*. 75(16):19–25.
- Kotyza J., Soudek P., Kafka Z. and Vaněk T. (2010). Phytoremediation of Pharmaceuticals—Preliminary Study. *Interna Journal of Phytore*. 12 (3): 306-316.
- Krishnan, A.V; Stathis, P.; Permuth, S.F; Tokes, L.; Feldman, D. (1993). Bisphenol A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flask during autoclaving. *Endocrinology*. 132: 2279–2286.
- Kümmerer K. (2009). Chemosphere antibiotics in the aquatic environment – a review – Part I. *Chemosp* 75: 417- 434.
- Lagarde, F.; Beausoleil, C.; Belcher, S.; Belzunces, L.; Emond, C.; Guerbet, M. Rousselle, C. (2015). Non-monotonic dose-response relationships and endocrine disruptors: a qualitative method of assessment. *Environmental Health*. 14: 1-13.

Lai, W.W.; Lin, Y.; Wang, Y.; Guo, Y.; Lin, A. (2018). Occurrence of Emerging Contaminants in Aquaculture Waters: Cross-Contamination between Aquaculture Systems and Surrounding Waters. *Water, Air, and Soil Pollution*. 229-249.

Lin, L.; Zuo, I.; Peng, J.; Cai, L.; Fok, L.; Yan, Y.; Li, H.; Xu, X. (2018) Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: A case study in the Pearl River along Guangzhou City, China. *Science of The Total Environment*. 644: 375-381.

Lizarazo, J. and Orjuela, M. (2013). Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Bogotá. Monografía. Título a obtener: Especialización en Administración en Salud Pública. Universidad Nacional de Colombia. 82 páginas.

López, N.; Canto, M. y Blanca, M. (2018). Other NSAIDs Reactions. *Drug Allergy Testing*. 18 (10): 177-196.

Martínez, D.; Ibáñez, M.; Hernández, F.; Torres, R.; Moncayo, A. (2018). Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6(6):7302-7311.

Matozzo, V.; Munari, M.; Gagné, F; Chemello, G.; Riedl, V.; Finos, L; Pastore, P.; Badocco, D. and Marin, M. (2018). Does exposure to reduced pH and diclofenac induce oxidative stress in

marine bivalves? A comparative study with the mussel *Mytilus galloprovincialis* and the clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Pollution*. 240: 925-937.

McKinney, J.D. and Waller, C.L. (1994). Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues. *Environ Health Perspect*. 102 (3):290–297.

McMurry, L.M.; Oethinger, M.; Levy, S.B. (1998). Triclosan targets lipid synthesis. *Nature*. 394 (6693): 531-532.

Medina, C.; Marin, J. and Alfalla, R. (2010). Una propuesta metodológica para la realización de búsquedas sistemáticas de bibliografía. *Working Papers on Operat Manag*.1 (2): 13-30.

Ministerio de Ambiente (1984). Decreto número 1594. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI –Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III – Libro I- del Decreto Ley 2811 de 1974 en cuanto usos del agua y residuos Líquidos. Colombia 6 de junio de 1984.

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2015). Resolución No. 0631. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Colombia. 17 de marzo de 2015.

Montes, D.; Fennix, M.; Miranda, W. (2017). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Sci Total Environ.* 595: 601-614.

Okumura, T. and Nishikawa, Y. (1996). Gas chromatography-mass spectrometry determination of triclosans in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane. *Analytica Chimica Acta.* 325(3) 175–184.

Olusola, K.; Okagbue, H. and Achuka, J. (2018) Water quality assessment for groundwater around a municipal waste dumpsite. *Data in Brief.* 17: 579-587.

Parolini, I.; Federici, C.; Raggi, C.; Lugini, L.; Palleschi, S.; De Milito, A.; Coscia, C.; Iessi, E; Logozzi, M.; Molinari, A.; Colone, M.; Tatti, M.; Sargiacomo, M. and, Fais, S. (2009). Molinari Microenvironmental pH Is a key factor for exosome traffic in tumor cells. *J. Biol. Chem.* 284: 34211-34222.

Pavlov P., Roebroeks W. and Svendsen J. (2004). The Pleistocene colonization of northeastern Europe: a report on recent research. *J Hum Evol.* 47: 3–17.

Peñuela, G.A.; Hoyos, D.E.; Cuartas, J.A. (2017). Development and validation of a highly sensitive quantitative/confirmatory method for the determination of ivermectin residues in bovine tissues by UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry.* 221: 891 – 897.

- Peters, C.A. and Bratton, S.P. (2016). Urbanization is a major influence on microplastic ingestion by sunfish in the Brazos River Basin, Central Texas, USA. *Environmental Pollution*. 210: 380-387.
- Petrović, M; Gonzalez, S. and Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analyt Chemi.* 22 (10): 685-96.
- Pruden A., Pei R., Storteboom H. and Carlson K. (2006). Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in northern Colorado. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (23): 7445-7450.
- Ruert, C.; Harner, T.; Schuster, K.; Eng, A.; Fillmann, G.; Castillo, L.E.; Fentanes, O.; Villa, M.; Miglioranza, K.; Rivadeneira, I.; Pozo, K.; Aristizábal, B. (2018). Air monitoring of new and legacy POPs in the Group of Latin America and Caribbean (GRULAC) region. *Environ. Pollution*. 243: 1252-1262.
- Redshaw, C.; Talbot, H.; Cooke, M. and McGrath, S. (2008). Low biodegradability of fluoxetine HCl, diazepam and their human metabolites in sewage sludge-amended soil. Article in *Journal of Soils and Sediments*. 8 (4): 217-230.
- Routledge, E.; Sheahan, D.; Desbrow, C.C.; Brighty, G.C.; Waldock, M.J; Sumpter, J. (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent 2: in vivo responses in trout and roach. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1559–1565.

Routledge, E.J.; Parker, J.; Odum, J.; Ashby, J.; Sumpter, J.P. (1998). Some alkyl hydroxyl benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 153: 12–19.

Rozados, M.V.; Andrés, M.D.; Aldegunde, M.A. (1991). Preliminary studies on the acute effect of lindane (γ -HCH) on brain serotonergic system in the rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*. *Aquatic Toxicology*. 19: 33-40.

Rudas, J.; Gomez, L. and Toro, A. (2013). Revisión sistemática de literatura. Caso de estudio: Modelamiento de un par deslizante con fines de predecir desgaste. *Prospect.* 11 (1): 50-58.

Rummel, C.D.; Jahnke, A.; Gorokhova, E.; Kühnel, D. and Schmitt, M. (2017) Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4: 258-267.

Sabourin, L.; Duenk, P.; Gelok, S.; Payne, M.; Lapen, D. and Topp, E. (2012). Uptake of pharmaceuticals, hormones and parabens into vegetables grown in soil fertilized with municipal biosolids. *Scienc of The Total Environ.* 431: 233-236.

Shore, R.; Taggart, M.; Smits, J.; Mateo, R.; Richards, N. and Fryday, S. (2014). Detection and drivers of exposure and effects of pharmaceuticals in higher vertebrates *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 369 (1656): 1-10.

Snyder, S.; Lei, H.; Wert, E.; Westerhoff, P. and Yoon, Y. (2008). Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking Water, Water Environment Research Foundation. Ed. Iwa Publishing. London, United Kingdom. 368 pag.

Sohoni, P. and Sumpter, J.P. (1998). Several environmental estrogens are also anti-androgens. *J. Endocrinol.* 158: 327–339.

Stackelberg, P.E.; Gibs, J.; Furlong, E.T.; Meyer, M.T.; Zaugg, S.D.; Lippincott, R.L. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377: 255–272.

Stenström T., Faleye A., Adegoke A., Ramluckan K. and Bux F. (2017). Identification of antibiotics in wastewater: current state of extraction protocol and future perspectives. *J Water Health.* 15 (6): 982-1003.

Tanoue, R.; Sato, Y.; Motoyama, M.; Nakagawa, S.; Shinohara, R. and Nomiyama, K. (2012). Plant Uptake of Pharmaceutical Chemicals Detected in Recycled Organic Manure and Reclaimed Wastewater. *J. Agric. Food Chem.* 60 (41): 10203–10211.

Ternes, T. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry.* 20(8): 419-434.

- Tran, N.; Reinhard, M. and Gin, K. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*. 133:182-207.
- Ward, J.E.; Kach, D.J. (2009) Marine aggregates facilitate ingestion of nanoparticles by suspension-feeding bivalves. *Mar. Environ. Res.* 63: 137-142.
- Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S.; Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6649–6663.
- Witte, W. (1998). Medical consequences of antibiotic use in agriculture. *Science*. 279: 966–997.
- Zhang, Y.; Zhou, J.L. (2008). Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater. *Chemosphere*. 73: 848–853.
- Zúñiga, H.; Aristizábal, C.; Peñuela, G. (2016). Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-3 and methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 59: 380-388.

Zúñiga, H.; Muñoz, A.; Peñuela, G. (2018). Removal of a mix of benzophenones and parabens using solar photo-Fenton and a cylinder parabolic collector in aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Engin.* 6(6):7347-7357.

Zuñiga, H.N.; Peñuela, G.A. (2017). Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: effect of operational parameters and mineralization/biodegradability studies. *Environmental Science and Pollution Research International*. 24: 6022 – 6030.