



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

MÁSTER:

INGENIERÍA AMBIENTAL

TÍTOL:

**ANÁLISIS DE LA EXPOSICIÓN DE
COMPUESTOS EMERGENTES EN VARIOS
ESCENARIOS DE USOS DEL AGUA**

TUTORS:

XAVIER SANCHEZ VILA
PAULA RODRÍGUEZ ESCALES

AUTOR:

HENRRY SAÚL DELGADO ORTEGA

DATA:

Barcelona, Febrero 2016

ÍNDICE	
ÍNDICE	1
RESUMEN	4
LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE SÍMBOLOS Y DE SIGLAS	¡Error! Marcador no definido.
INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO I.- ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVOS	10
1.1 GENERALIDADES	10
1.2 PRESENCIA DE CONTAMINANTES EN AGUAS	11
1.2.1 Aguas superficiales.....	11
1.2.2 Aguas subterráneas.....	14
1.3 LEGISLACIÓN AMBIENTAL EN MATERIA DE AGUAS.....	17
1.4 EVALUACIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DE CONTAMINANTES	18
1.4.1 Modelos de destino ambiental	19
1.4.2 Modelos basados en fugacidad	20
1.5 EVALUACION DE LA EXPOSICION HUMANA A CONTAMINANTES....	22
1.5.1 Evaluación de la exposición mediante modelos	22
1.6 TOXICIDAD DE CONTAMINANTES	23
1.7 OBJETIVOS	24
1.6.1 Objetivo Principal.....	24
1.6.2 Objetivos Específicos.....	24
CAPÍTULO II.- MARCO TEÓRICO	25
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	25
2.1.1 Definición	25
2.1.2 Tipos de contaminantes emergentes.....	26
2.1.3 Principales fuentes y rutas.....	28
2.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE CONTAMINANTES.....	29
2.2.1 Solubilidad en agua (S)	29
2.2.2 Polaridad.....	30

2.2.3	Presión de vapor y volatilidad	30
2.2.4	Ionización Acido - Base	31
2.2.5	Reparto entre Agua – Aire	31
2.2.6	Reparto entre Suelo - Agua	31
2.2.7	Reparto entre Octanol – Agua	32
2.3	DESTINO AMBIENTAL DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS	33
2.3.1	Procesos implicados	33
2.3.2	Enfoque de reparto en equilibrio.....	35
2.3.3	Modelo de destino ambiental basado en fugacidad.....	36
2.4	EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN DE CONTAMINANTES ORGANICOS	41
2.4.1	Definiciones previas.....	42
2.4.2	Escenarios de exposición	43
2.4.3	Rutas de exposición	43
2.4.4	Ecuación de cálculo de exposición	44
2.4.5	Modelos de transferencia	44
	CAPÍTULO III.- MATERIALES Y MÉTODOS	48
3.1	BASE DE DATOS.....	48
3.1.1	Selección de contaminantes orgánicos emergentes	48
3.1.2	Creación de la base de datos	50
3.1.3	Priorización de la base de datos.....	51
3.2	EVALUACIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL	52
3.2.1	Selección del modelo de destino ambiental.....	52
3.2.2	Parámetros y datos de entrada.....	52
3.3	EVALUACIÓN DE EXPOSICIÓN HUMANA.....	53
3.3.1	Descripción de los escenarios	53
3.3.2	Descripción de las rutas de exposición.....	53
3.3.3	Cálculo de la exposición	54
3.3.4	Parámetros de exposición empleados.....	55

3.3.5	Parámetros de transferencia empleados	56
CAPÍTULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN		58
4.1	COMPARACIÓN DE LAS CONSTANTES DE REPARTO DE LOS COE's 58	
4.2	EVALUACIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DE LOS COE's.....	61
4.2.1	Resultados del modelo de fugacidad.....	61
4.2.2	Leyes generales de distribución ambiental.....	71
4.3	EVALUACIÓN DE LOS ESCENARIOS DE EXPOSICIÓN	76
4.3.1	Valores de la tasa de exposición	76
4.3.2	Tasa de exposición y constantes de reparto	84
4.4	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON DATOS BIBLIOGRÁFICOS	86
4.3.3	Comparación en la distribución de contaminantes en los compartimientos ambientales	86
4.3.4	Comparación en la distribución de contaminantes por escenarios de exposición	88
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		91
BIBLIOGRAFÍA		94

RESUMEN

La preocupación por los efectos sobre la salud humana y el medio ambiente de los contaminantes orgánicos emergentes (COE's) es creciente, además existe una falta del conocimiento completo sobre su comportamiento en el mismo. Como un aporte al conocimiento, en este trabajo de final de master, se seleccionó un lista de 76 contaminantes orgánicos emergentes (principalmente farmacéuticos y retardantes de llama) y se elaboró una base de datos de sus propiedades físico-químicas (Constante de Henry - K_H , Coeficiente reparto carbono orgánico – agua - K_{OC} , Coeficiente reparto octanol – agua - K_{OW} , Solubilidad - S , Coeficiente de difusión en agua y aire, Presión de vapor, Peso y estructura molecular y Punto de ebullición) .Éstas se obtuvieron de bases de datos externas que, a su vez, se basaban en trabajos experimentales y predictivos (como EPI Suite). Una vez finalizada la base de datos, se evalúa y se compara la distribución de los diversos COE's en un modelo tipo caja (compartimientos: aire, agua, suelo, sedimento y biota), a través de un balance de masa (bajo el concepto de fugacidad) y basado en pocos parámetros (K_H , K_{OW} , K_{OC} , volúmenes de compartimientos), considerando una misma tasa de emisión para cada contaminante. Los resultados muestran claramente la tendencia de los farmacéuticos y compuestos de estilo de vida a acumularse en el medio acuático y los retardantes de llama a acumularse en el suelo. Los resultados del modelo también muestran estar ligeramente de acuerdo con la tendencia de los COE's hacia los compartimientos agua y suelo (obtenida de revisión bibliográfica).

Un análisis comparativo de la exposición humana de COE's a través de un escenario doméstico de usos del agua también fue llevado a cabo, con la finalidad de conocer a qué COE estamos más expuestos en ámbitos domésticos. En base a parámetros de exposición para residentes urbanos brindados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), se evaluó la exposición de los contaminantes a través de varios sub-escenarios (consumo de agua, consumo de vegetales, consumo de carne, consumo de leche, inhalación en piscina e inhalación en ducha). Los resultados muestran que los escenarios más críticos para la exposición humana son el consumo de agua y consumo de vegetales, estos resultados están de acuerdo con lo reportado en diversos estudios.

Se ha identificado como COE's de prioridad relevante a los farmacéuticos (Iohexol, Iopamidol, Iopromide, Pentoxifylline, Aspirin y Diatrizoic acid) y compuestos de estilo de vida (Acesulfame Potassium, Caffeine y Saccharin) por su mayor acumulación en medios acuáticos y tasa de exposición en el consumo de agua. En cambio los retardantes de llama (BDE 183, 153, 154, 99 y 100) muestran ser críticos para acumularse en el compartimiento suelo y a través del consumo de vegetales.

Se rescata el ventajoso aporte de la metodología aplicada en el presente trabajo: aplicación del modelo de fugacidad y la evaluación de la exposición de COE's como análisis preliminares con fines regulatorios o de gestión de la contaminación, ya que permite conocer el comportamiento e identificar la prioridad de COE's en base a solo pocos parámetros necesarios. Por otro lado es necesario una extensión de aplicación y refinamiento de su precisión para una región en particular, así como contar con datos de entrada reales.

DEDICATORIA

“A Dios, a mi familia y a todas las personas que me ayudaron con sus recomendaciones y aportes.”

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-1 Distribución de químicos sintéticos y principales transformaciones en el medioambiente
- Figura 2.1-1 Fuentes y rutas de contaminantes emergentes para alcanzar varios receptores
- Figura 2.3-1 Procesos físicos, químicos y biológicos, a que es sometido compuesto en un lago
- Figura 2.3-2 Diagrama de reparto – Modelo de fugacidad Nivel I (ejemplo: dinitrotolueno)
- Figura 2.3-3 Relación entre Z y los coeficientes de partición
- Figura 2.4-1 El proceso de evaluación de exposición
- Figura 2.4-2 Representación esquemática de las rutas de exposición consideradas en exposición humana
- Figura 4.1-1 Comparación entre los valores logarítmicos de K_H , K_{OC} , S y K_{OW} por tipos de contaminantes
- Figura 4.2-1 Distribución de contaminantes en los compartimientos (I).
- Figura 4.2-2 Distribución de contaminantes en los compartimientos (II).
- Figura 4.2-3 Distribución de contaminantes en los compartimientos (III).
- Figura 4.2-4 Relación entre el porcentaje en aire y K_H .
- Figura 4.2-5 Relación entre el porcentaje en agua y K_{OC} .
- Figura 4.2-6 Relación entre el porcentaje en suelo y K_{OC} .
- Figura 4.2-7 Relación entre el porcentaje en sedimentos y K_{OC} .
- Figura 4.2-8 Relación entre el porcentaje en biota y K_{OW} .
- Figura 4.3-1 Porcentaje de exposición por escenario de cada contaminante (I).
- Figura 4.3-2 Porcentaje de exposición por escenario de cada contaminante (II).
- Figura 4.3-3 Porcentaje de exposición por escenario de cada contaminante (III).
- Figura 4.3-4 Escenarios de importancia para cada contaminante (I).
- Figura 4.3-5 Escenarios de importancia para cada contaminante (II).
- Figura 4.3-6 Relación entre el Log I_{E-05} y K_H .
- Figura 4.3-7 Relación entre el Log I_{E-05} y K_H .
- Figura 4.4-1 Reparto de contaminantes por compartimiento (estudios realizados).
- Figura 4.4-2 Reparto de contaminantes por compartimiento (modelo).
- Figura 4.4-3 Exposición de contaminantes por escenario (estudios realizados).
- Figura 4.4-4 Exposición de contaminantes por escenario (modelo).

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.2-1 Síntesis de COE's encontrados en agua superficial
- Tabla 1.2-2 Síntesis de COE's encontrados en agua subterránea
- Tabla 2.1-1 Lista de contaminantes emergentes
- Tabla 2.2-1 Relación entre los coeficientes: reparto de carbono orgánico – agua (KOC) y reparto octanol – agua (KOW)
- Tabla 2.3-1 Niveles de complejidad en modelos de fugacidad
- Tabla 2.3-2 Resumen de los valores de Z
- Tabla 2.4-1 Ecuaciones para la determinación del FV - duchas
- Tabla 2.4-2 Ecuaciones para la determinación del FV – piscinas
- Tabla 3.1-1. Contaminantes orgánicos emergentes evaluados.
- Tabla 3.2-1 Dimensiones y propiedades de compartimientos
- Tabla 3.3-1 Descripción de los escenarios
- Tabla 3.3-2 Ecuaciones para el cálculo de la tasa de exposición
- Tabla 3.3-3 Parámetros para todos los escenarios
- Tabla 3.3-4 Parámetros para el cálculo de FV
- Tabla 4.1-1 Valores de propiedades fisicoquímicas por tipo de COE's
- Tabla 4.2-1 Distribución por tipo de contaminantes en los compartimientos ambientales
- Tabla 4.2-2 Contaminantes con un porcentaje entre 75 a 100 % por compartimiento.
- Tabla 4.2-3 Contaminantes con un porcentaje entre 50 a 75 % por compartimiento.
- Tabla 4.2-4 Contaminantes con un porcentaje entre 25 a 50 % por compartimiento.
- Tabla 4.3-1 Relación en orden descendente de la tasa de exposición.

INTRODUCCIÓN

Los beneficios de la vida cotidiana actual supone el uso de diversos productos que fácilmente se componen a base de productos químicos fabricados. Existen químicos fabricados para proteger los cultivos (pesticidas), la cría (productos farmacéuticos veterinarios), nuestra salud y apariencia (productos farmacéuticos y de cuidado personal productos), se utilizan para procesar, preservar, para colorear y para mejorar la calidad de materiales, envases, textiles, alimentos, bebidas y muchos otros productos (industriales productos químicos).

Los productos químicos mejoran la calidad de nuestra vida, pero pueden ser perjudiciales para los seres humanos y al medio ambiente. Algunos productos químicos son tóxicos para los organismos, incluso a concentraciones muy bajas, algunos tienen propiedades de alteración endocrina, y otros son cancerígenos. Algunos son persistentes en el entorno, lo que significa que no se degradan. Dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas, pueden ser transportados a largas distancias. Algunos tienden a acumularse en los organismos vivos y su concentración aumenta a lo largo de la cadena de alimentación en los ecosistemas (Trapp y Matthies 1998).

En el medio ambiente puedan ser transportados, incluso a zonas remotas, a través del aire, agua, suelo, sedimentos e incluso a través de los organismos vivos; ellos pueden degradarse por procesos bióticos y abióticos. Las sustancias químicas pueden acumularse en la biota y tener efectos adversos en los ecosistemas, incluso en zonas remotas (United Nations, 2001).

La conciencia del público, los científicos, la formulación de políticas, la toma de decisiones y la propia industria acerca de los posibles efectos adversos de los productos químicos en los seres humanos y en el ecosistema se ha incrementado en los últimos años. En consecuencia, los productos químicos están siendo cada vez más controlado y regulado. Una respuesta normativa adecuada al riesgo asociada a productos químicos liberados en el medio ambiente (sustancias químicas de gestión de riesgos) requiere una caracterización basada en la ciencia de la (evaluación de riesgos químicos) riesgo.

Los COE's como farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCP, por sus siglas en inglés) se han incrementado dramáticamente (aumento de la cantidad usada y aparición nuevos productos), diversas investigaciones muestran estos contaminantes no son removidos completamente por los procesos convencionales de las EDAR's (Ternes et. al., 2004, citado en Tremblay L. et al., 2011). La exposición humana a COE's puede incluso provocar envenenamiento humano indirecto a través de la inhalación, el consumo de agua potable, la ingestión de alimentos productos u otras vías de exposición (Agencia Europea de Sustancias Químicas, ECHA, 2009).

Éste trabajo final de máster pretende ser un aporte al conocimiento del comportamiento de estos contaminantes y se organiza de la siguiente manera:

El **Capítulo I**, provee información sobre la ocurrencia de contaminantes orgánicos emergentes en medio acuático, los aspectos regulativos para el agua y principales herramientas de modelado del destino ambiental y la exposición huma a dichos contaminantes. En el **Capítulo II**, se presenta los conceptos, propiedades fisicoquímicas de los contaminantes orgánicos y bases teóricas del modelo de destino ambiental empleado (basado en fugacidad), así como del cálculo de la exposición. En el **Capítulo III**, se describe el proceso metodológico empleado para evaluar el destino ambiental y la exposición de los contaminantes. Finalmente en el **Capítulo IV**, se presentan los resultados obtenidos y se discute acerca de los mismos.

CAPÍTULO I.- ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVOS

1.1 GENERALIDADES

La mayoría de las actividades del ser humano (vida diaria, alimentación y trabajo), involucran el uso de productos químicos y la generación de sus residuos. Desafortunadamente, varios de estos residuos contienen sustancias contaminantes resistentes a degradarse y capaces de acumularse en los diferentes compartimientos ambientales (tales como: aire, agua, suelo y biota), una vez allí tienen el potencial de afectar la salud humana y el medio ambiente. El aumento de población mundial y los efectos de la globalización han generado un incremento de aguas residuales (industriales y domésticas) tanto en su producción como en su vertido sobre el medio ambiente, a esto debe adicionarse las escorrentías agrícolas (aguas con pesticidas, fertilizantes y estiércol). Con el desarrollo de metodologías analíticas de medición, ya es posible detectar un amplio rango de contaminantes de origen industrial y agrícola (Tremblay et al., 2011). Estos contaminantes pertenecen a un amplio grupo denominado Contaminantes Orgánicos Emergentes (COE's).

Cabe resaltar que las investigaciones sobre las fuentes, destino y efectos de COE's alrededor del mundo han crecido exponencialmente en la última década, siendo principalmente conducida por grupos de investigación de los Estados Unidos de América y la Unión Europea. (Tremblay L. et al, 2011).

Los COE's cubren una amplia variedad de contaminantes, múltiples usos y fuentes, incluyendo descargas de aguas residuales, de tormentas, lixiviación en vertederos, incineración, residuos agrícolas, disposición de residuos sólidos y deposición atmosférica. Sin embargo, en la literatura se ha identificado como fuentes mayores a las descargas municipales de aguas residuales y residuos de agricultura. (US Geological Survey, 2015).

En la figura 1.1-1 se muestra la distribución y principales transformaciones que sufren algunos tipos de COE en el medio ambiente. Los medicamentos veterinarios y sus metabolitos (empleados en el tratamiento y prevención de enfermedades) están propensos a contaminar el suelo y las aguas subterráneas,

debido a que cuando el estiércol líquido es rociado sobre el campo agrícola. Los productos farmacéuticos o sus metabolitos ingresan a sistemas acuáticos después de la ingestión, subsecuente excreción por parte humana y vía los efluentes de las Estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR's), que en su mayoría son susceptibles a dejarlos pasar e ingresar a los ríos o arroyos. Los farmacéuticos pueden alcanzar las aguas subterráneas por lixiviación en campos tratados con lodos digeridos de EDAR's. (La Farré M. et al., 2008).

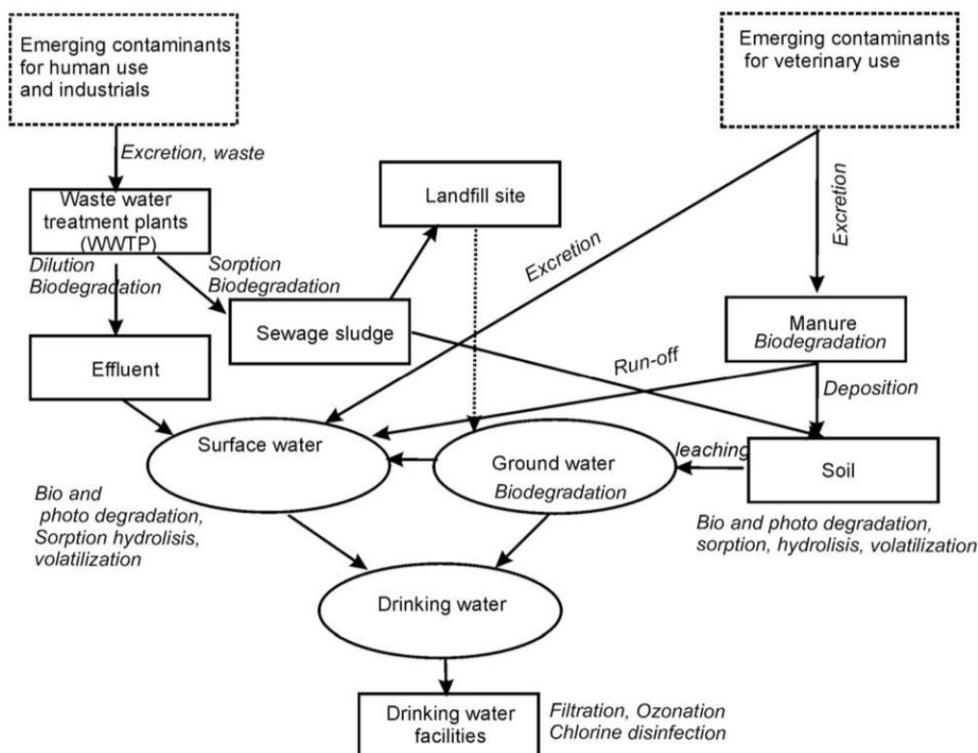


Figura 1.1-1 Distribución y principales transformaciones de productos químicos sintéticos en el medioambiente. (La Farré M. et al., 2008)

1.2 PRESENCIA DE CONTAMINANTES EN AGUAS

1.2.1 Aguas superficiales

Gran parte de las primeras investigaciones sobre los COE's estuvo centrada en los que interfieren específicamente con las funciones normales del sistema endocrino humano, realizándose numerosos estudios internacionales que miden la presencia de estos contaminantes en las aguas de río, estuarios, sedimentos, influentes y efluentes de EDAR's y efluentes agrícolas, posteriormente se incluyó evaluaciones integrales de su ocurrencia en diferentes compartimientos ambientales (Gomes y Lester, 2003)

Por otro lado, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) durante el período (2005 – 2008) efectuó estudios en nueve EDAR's de propiedad pública sobre la contaminación ambiental por detergentes, farmacéuticos, hormonas naturales y sintéticas, entre otros contaminantes, llegando a obtener un rango de detección para farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCP, por sus siglas en inglés) (Tremblay L. et al., 2011). Los PPCP se han incrementado dramáticamente (aumento de la cantidad usada y aparición nuevos productos), diversas investigaciones muestran estos contaminantes no son removidos completamente por los procesos convencionales de las EDAR's (Ternes et. al., 2004, citado en Tremblay L. et al., 2011).

Más tarde se comenzó a ampliar los tipos de COE's estudiados en medio acuático, incluyendo: farmacéuticos, hormonas, compuestos perfluorados, subproductos de desinfección del agua potable, filtros solares o filtros UV, benzotriazoles, ácidos naftalénicos y nano materiales, además de sus productos de degradación y metabolitos. La Farré M. et al. (2008), encontraron que metabolitos de farmacéuticos (citalopram, ibuprofeno, diazepam, ácido acetyl salicílico y algunos estrógenos) han reportado mayor concentración que los compuestos originales, además existe falta de información eco toxicológica y efecto ambiental de estos metabolitos. En cuanto a los benzotriazoles y nano materiales, es crítico seguir estudiándolos ya que la investigación recién está en etapa inicial.

Meffe R. & De Bustamante I. (2014), en el contexto italiano revisaron varios estudios la presencia de COE's en aguas superficiales y subterráneas, encontraron los siguientes tipos: industriales, farmacéuticos, estrógenos y drogas ilícitas. Además las aguas subterráneas fueron menos estudiadas, en aguas superficiales la mayor concentración lo alcanzaron los contaminantes industriales y plaguicidas, por ello recomiendan priorizar investigaciones futuras sobre los efectos toxicológicos, tasas de consumo, persistencia y bioacumulación de estos COE's.

Petrié B. et al. (2015), estudiaron la presencia de COE's en aguas residuales, llegando a la conclusión de que se carece de un buen conocimiento sobre el

destino de los COE's durante el tratamiento de aguas residuales y el vertido de sus efluentes en su entorno. Recomiendan estudiar métodos alternativos de tratamiento y que el monitoreo ambiental debe ser holístico (implicando determinar el destino e impacto de los COE's a través de su ciclo de vida) incluyendo el medio terrestre, sedimentos de río, etc. Para así mejorar la evaluación del riesgo ambiental y salud humana de los COE's.

Lapworth D. et al., 2012, indica que de acuerdo a los principales estudios realizados en aguas superficiales (ríos, lagos) en el Reino Unido, hay un amplio rango de COE's, tales como: farmacéuticos, compuestos industriales, y pesticidas que han sido detectados en su mayoría. Los compuestos detectados con mayor frecuencia y alta concentración son: benzotriazole, caffeine, carbamazepine, tolytriazole y nonyl-phenoxy acetic acid. En la tabla 1.2-1 se muestra un resumen de los contaminantes encontrados y las referencias.

Tabla 1.2-1 Síntesis de COE's encontrados en agua superficial

Localización	Fuente	Contaminantes detectados	Referencia
Inglatera y Gales, Reino Unido	Sitios contaminados y de control	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (detectados en todos los sedimentos muestreados).	Rose et al. (1994)
Río Támesis, suroeste de Londres y ríos rurales, Reino Unido	EDARs	Ibuprofen, paracetamol and salbutamol (cuantificado en todas las muestras). Mefanamic acid -NSAID (en 70% de las muestras) Propanolol (β -bloker): < LOD	Bound and Voulvoulis (2006)
Estuario del río Tyne, Reino Unido	EDARs	Clotrimazole, dextropropoxyphene, erythromycin, ibuprofen, propanolol, tamoxifen y trimethoprim (cuantificados) Clofibrac acid, diclofenac, mefenamic acid, paracetamol: < LOD	Roberts and Thomas (2006)
Ríos Aire, Tees, Mersey (estuarios), Reino Unido	Industria	Alkylphenol ethoxylates - APEs (detectados por encima del límite)	Blackburn et al. (1999)
Taff - Ely, Sur de Gales, Reino Unido	EDARs	Trimethoprim, erythromycin, amoxicillin, paracetamol, tramadol, codeine, naproxen, ibuprofen, diclofenac, carbamezapine y gabapentin (frecuentemente detectados) 41 otros detectados incluyendo drogas ilícitas.	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)

Localización	Fuente	Contaminantes detectados	Referencia
Ríos internos, Reino Unido	EDARs	Ibuprofen, mefamic acid, diclofenac, propranolol, dextropropoxyphene, erythromycin, trimethoprim y acetyl-sulfamethazole (detectados) Paracetamol, lofepramine (no detectados)	Ashton et al. (2004)
Río Ouse, Oeste Sussex, Reino Unido	EDARs	Bisphenol A, oestrone, 17 β -oestodiol (consistentemente detectados) Propranolol, sulfamethoxazole, carbamezapine, indomethacine, diclofenac (variablemente detectado) Mebeverine, thioridazine, tamoxifen, meclofenanic acid: < LOD	Zhang et al. (2004)
Reino Unido		Diuron	Alvarez et al. (2004)
Riachuelos, Tunbridge Wells, Reino Unido	Eventos de tormenta y fruticultura	Simazine, diuron, NP, endosulfan sulphate, pendimethalin	Thomas et al. (2001)
Río Támesis, 1988 - 1997		Atrazine, simazine, lindane	Power et al. (1999)
Ríos: Po, Arno, Corace, Neto, Alaca, Trionto, Crocchio y sus tributarios, Italy (> 1000 ng/L)	Actividades agrícolas, industriales, jardinería y domésticas	Pesticidas: AMPA, terbutylazine, diuron, 2,4 DB, 2,4 D, terbutryne, metolachlor, malathion, linuron, pendimethalin, desethylterbutylazine, oxadiazon, metribuzine, atrazine, glyphosate, atrazine-desethyl, dichloran, dicamba, acetochlor.	Meffe R. & De Bustamante I. (2014)
Ríos: Po, Lambro, Adda, Arno, Tiber y sus tributarios, Italy (> 100 ng/L)	Excreción humana, disposición inadecuada de productos caducados y escorrentías de granjas.	Farmacéuticos: Paracetamol, furocemide, sotalol, carbamezapine, ofloxacin, naproxen, hydrochlorothiazide, lincomycin, atenolol, sulfadiazine, ibuprofen, salicylic acid, bezafibrate, diclofenac, DEET, nimesulide, clarithromycin, atorvastatin, ciprofloxacina, sulfapyridine	Meffe R. & De Bustamante I. (2014)

1.2.2 Aguas subterráneas

Se describe, aunque en menos detalle pero con fines comparativos, la presencia de COE's en las aguas subterráneas donde también progresivamente se fue extendiendo los estudios.

Lapworth D. et al. (2012) realizaron una revisión de los tipos de COE's en agua subterránea del Reino Unido. Encontrando entre estos a nano materiales, pesticidas, productos farmacéuticos, compuestos industriales, productos de cuidado personal, fragancias, subproductos de tratamiento de aguas, retardantes de llama y agentes tensioactivos, así como la cafeína y nicotina. Detectándose con mayor frecuencia a los: metabolitos de plaguicidas, bisfenol A, cafeína, carbamezapina, DEET, galaxolide, ibuprofeno y iopamidol. Señalan además la falta de un método analítico y robusto (similar a los desarrollados para los pesticidas) para evaluar el riesgo de estos COE's.

Jurado A. et al.(2012), revisaron la ocurrencia de COE's en las aguas subterráneas de España, encontrando pesticidas, farmacéuticos, compuestos industriales, drogas de abuso, estrógenos, compuestos de estilo de vida y productos de cuidado personal, e indican que la principal fuente son los efluentes de las EDAR's. El perfil de la contaminación al parecer estar dominada por: compuestos industriales, pesticidas y farmacéuticos. Además precisan que el agua subterránea se encuentra menos contaminada que la superficial (aparentemente por su capacidad de atenuación de los acuíferos) sin embargo algunas veces se ha observado mayor concentración en los acuíferos (posiblemente explicado por la persistencia de algunos compuestos orgánicos).

Lapworth D. et al. (2011), realizaron una revisión de la contaminación en recursos subterráneos en el contexto europeo, encontrando COE's como: productos de cuidado personal, compuestos industriales, compuestos de estilo de vida (carbamazepina, sulfametoxazol, ibuprofeno, bisfenol A, y la cafeína: siendo el más reportado). Destacan que en comparación con las aguas superficiales, en el agua subterránea está mal caracterizada la presencia de COE's, hasta ahora solo se ha dirigido investigaciones a fuentes puntuales (aguas residuales) falta conocer la contaminación de aguas subterráneas por fuentes difusas (biosólidos, fugas de aguas residuales urbanas). Destacan que es prioridad tener una mejor comprensión de la variación espacial y temporal de estos COE's, con miras a en un futuro contar con estándares y/o valores umbrales de calidad.

Reh R. et al. (2013), estudiaron la presencia en aguas subterráneas de COE's incluyendo: productos farmacéuticos, pesticidas, inhibidores de corrosión.

Detectándose más frecuentemente, atrazina, junto con metabolitos de varias triazinas, desethylatrazine y como farmacéuticos, residuos de carbamezapina y fenazona.

Sorensen J., et al. (2015), estudiaron la presencia de COE's en acuíferos urbanos en África, debido a la falta de caracterización del mismo, encontrándose el repelente de insectos DEET como el omnipresente; cabe destacar la ausencia de productos de cuidado personal, compuestos de estilo de vida, farmacéuticos; esto podría estar relacionado con el grado de atenuación de la sub- superficie o ser el resultado de la escasa utilización de estos productos. En la tabla 1.2-2 se muestra un resumen de los contaminantes encontrados y las referencias de su medición.

Tabla 1.2-2 Síntesis de COE's encontrados en agua subterránea

Localización	Fuente	Contaminantes detectados	Referencia
Este de Inglaterra (ng/L)	EDARs	Farmacéuticos: Ibuprofeno (5044), erythromycin (1022), dextropropoxyphene (682), diclofenac (568), mefanamic acid (366), propanolol (215), acetyl-sulfamethoxazole (239), trimethoprim (42)	Hilton et al. (2003)
Berlín, Alemania (ng/L)	EDARs	Farmacéuticos: clofibric acid (7300), clofibric acid derivative (2900), propyphenazone (1465), phenazone (1250), salicylic acid (1225), primidone (690), genistic acid (540), N.methylphenacetin (470), diclofenac (380), gemfrobizil (340), ibuprofen (200), fenofibrate (45), ketoprofen (30)	Heberer (2002)
Leipzig, Alemania (ng/L)	EDARs	Bisphenol A (7000), NP (1000), caffeine(140), carbamezapine (90), tonalide (6), galoxalide (2.8)	Musolff et al. (2009)
Halle, Alemania (ng/L)	EDARs	Bisphenol A (1-1136), carbamezapine (2-38), galoxalide (3-19)	Osenbrück et al. (2007)
Baden-Württemberg, Alemania	EDARs	Amidotrizoic acid (1100), carbamazepine (900), diclofenac (590), sotalol (560), sulfamethoxazole (410), iopamidol (300), anhydro-erythromycin (49), phenazone (25)	Sacher et al. (2001)

Localización	Fuente	Contaminantes detectados	Referencia
Francia	Encuesta regional	Hormones (0.4 a 4): levonorgestrel (4), progesterone (1.6), testosterone (1.4). Pharmacéutical (0 a 14): oxazepam (14), carbamazepine (10.4), acetaminophen (10.3), metformin (9.9), diclofenac (9.7), salicylic acid (6.5), atenolol (5.5), sulfamethoxazole (3)	Vulliet and Cren-Olivé (2011)
Acuíferos: Lombardi, Piedmont, Friuli, Tuscany, Umbria in Italy (> 1000 ng/L)	Actividades agrícolas, industriales, jardinería y domésticas	Pesticidas: Dieldrin, Simazine, Terbutylazine, cadusafos, azoxystrobin, bentazone, pendimethalin, metolachlor, endosulfan sulfate, alachlor, chlorothalonil, Pyrimethanyl, acetochlor, ocadiazon, metataxyl, penconazole	Meffe R. & De Bustamante I. (2014)
Acuíferos: Lombardy, Piedmont in Italy (ng/L)	Excreción humana, disposición inadecuada de productos caducados y escorrentías de granjas.	Farmacéuticos: josamycin (> 100), diazepam (23.5), bezafibrate (5.3), tylosin (1.7), sulfamethoxazole (80), sulfadimethoxine (11) y sulfamethixole (9)	Meffe R. & De Bustamante I. (2014)
Acuífero: Pozo para abastecimiento de agua potable, California (ng/L)		Acetaminophen (1890), caffeine (290), carbamazepine (420), Codeine (214), p-Xanthine (120), Sulfamethoxazole (170), Trimethoprim (18) Albuterol, Cotinine, dehydronifedipine, diltiazemdiphenhydramine, thiabendazole, warfarin (no detectados)	Fram M. & Belitz K. (2011)

1.3 LEGISLACIÓN AMBIENTAL EN MATERIA DE AGUAS

Históricamente la presencia de los COE's en el medio ambiente no había sido regulada comúnmente, sin embargo, el reciente énfasis de la investigación e interés público se ha reflejado en la regulación de algunos contaminantes. Los marcos regulatorios que afectan a los COE's en el medio ambiente europeo incluyen un complejo conjunto de regulaciones estatales sobre la comercialización, uso y emisiones al medio ambiente, presencia de contaminantes en el medio ambiente y en el agua de consumo humano (Geissen V. et al., 2015).

A nivel europeo, la Directiva 2000/60/CE (Directiva Marco del Agua), se caracteriza por presentar una visión global y un marco de acción local, se

especifican las medidas a tomar para conseguir la protección integrada del agua, la calidad química y ecológica de ésta, mediante la reducción progresiva de la contaminación existente y en el caso de las denominadas sustancias peligrosas prioritarias, mediante el cese o la progresiva eliminación de vertidos, emisiones y fugas. Las sustancias que esta directiva establece como de interés prioritario en el agua (33 en total) se encuentran recogidas en una lista dinámica (Decisión No. 2455/2001/EC) que se revisa cada cuatro años. Cabe resaltar que como complemento a esta Directiva se ha adoptado a nivel europeo la Directiva 2006/118/CE, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

Posteriormente, la Directiva 2013/39/UE (que modifica la Directiva 2000/60/CE) en el ámbito de la política de aguas, define concentraciones máximas admisibles y medias anuales para las sustancias consideradas como prioritarias y otros contaminantes en aguas superficiales y biota (Ver tabla 1 del Anexo 1).

En España, complementariamente a la Directiva Marco del Agua, se ha adoptado el Real Decreto 140/2003, en el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Los parámetros químicos regulados en este Real Decreto se muestran en la tabla 2 del Anexo 1.

Estas listas contienen una variedad de contaminantes orgánicos, inorgánicos y metales, considerados como peligrosos para la salud humana y el medio ambiente. Muchos de estos compuestos, como los hidrocarburos aromáticos polí cíclicos, los plaguicidas, y la mayor parte de los metales, han sido objeto de estudio y regulación durante décadas. Otros por el contrario, han sido incluidos en las listas de sustancias prioritarias recientemente. Este es el caso, por ejemplo, de los alquilfenoles (productos de degradación de detergentes de tipo alquilfenol etoxilado) o de los difenileteres bromados (utilizados fundamentalmente como retardantes de llama) (Barceló y López, 2008)

1.4 EVALUACIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DE CONTAMINANTES

La continua aparición de nuevas sustancias químicas propone retos a la medición de su nivel de exposición (a menudo no hay disponibles métodos analíticos para su medición in situ). Esta limitación, que es asociada con los

programas de monitoreo, pueden ser resueltas con el uso de modelos de destino ambiental (predictores de concentración a partir de datos de emisiones). Dichos modelos describen el destino, transporte, distribución, pueden elucidar las fuentes, rutas y transformaciones químicas de contaminantes. (Lindim C. et al., 2015).

Comúnmente se han empleado dos tipos principales de enfoques de modelado, que son capaces de caracterizar los niveles de contaminantes, tiempos de residencia y balance de masa entre los diferentes compartimientos ambientales (aire, suelo y agua).

- a. Modelos de caja multi-compartimental, tratan los ambientes como estáticos y el balance de masa basado en coeficientes de transferencia (constantes en el tiempo).
- b. Modelos espacial y temporalmente explícitos, balance de masa multi-compartimental basado en modelos de circulación e incluyen una simulación dinámica de flujo que conducen a una mayor resolución espacial y temporal.

El marco de modelado para conocer el destino ambiental de COE's está poco desarrollado (a excepción de los pesticidas), el reto es modelar el transporte y destino de varios COE's desde todas sus posibles fuentes (urbano, industrial, agricultura), a través de las cuencas hasta su salida (Geissen V. et al., 2015).

1.4.1 Modelos de destino ambiental

La evaluación del destino ambiental de diversos contaminantes orgánicos ha sido ampliamente estudiada (últimos 30 años), inicialmente enfocado en la contaminación por pesticidas en lagos, posteriormente fue evolucionando a modelar ríos y enfocarse en nuevos contaminantes (tales como farmacéuticos en la última década). En la tabla 1 del Anexo 2, se muestra un resumen de la evolución de estos modelos, el tipo de contaminante estudiado, y sus referencias. A continuación se menciona los resultados y experiencias encontradas:

- Concentraciones de Benzo[a]pyrene y Hexachlorobenzene fueron simulados mediante un modelo de destino ambiental multi-

compartimental en la región de los Grandes Lagos (Canadá). A pesar de no ser un modelo complejo analíticamente, sus resultados se muestran razonables con los patrones de distribución medidos en el medio ambiente, con ello muestran ser una herramienta de predicción rápida, explícita y adecuada a un nivel de precisión (Luo Y. & Yang X., 2007).

- Gokgoz S. & Aral M. (2009), estudiaron el destino ambiental de PCB y Atrazina en ríos. Éste basado en un modelo hidrodinámico (para conocer los patrones de velocidad, profundidad y ancho a lo largo del río) y un modelo de destino ambiental – transporte de contaminantes.
- Zhu Y. et al. (2014), presentaron el modelo multi- compartimental SESAME, que evalúa el destino ambiental de: Dibenzofurano, benzo[a]pireno y Acenafteno. El modelo fue aplicado para encontrar regiones más sensibles de ser afectadas por dichos contaminantes en China, mediante la cuantificación de los parámetros persistencia global y el potencial de transporte a larga distancia. Se encontró conformidad entre los resultados del modelo y las mediciones efectuadas, así como gran influencia de las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes.
- Lidmin C., et al. (2015) lograron predecir el destino ambiental de los contaminantes orgánicos: PFOS y PFOA en el río Danubio, empleando el modelo STREAM-EU (Spatially and Temporally Resolved Exposure Assessment Model for EUropean basins). El modelo se basa en un balance de masa dinámico, considerando una variabilidad espacial y temporal a nivel de cuenca. Ellos destacan su aplicación a diversos contaminantes orgánicos, en base a que los resultados obtenidos para PFOS y PFOA muestran concordancia con las concentraciones medidas para grandes tramos del río.

1.4.2 Modelos basados en fugacidad

En este tipo de modelos se emplea la fugacidad como sustituto a la concentración de un contaminante orgánico. Siendo su formulación e implementación muy sencilla (son necesarios pocos parámetros), inicialmente fue aplicado a los pesticidas. En la tabla 2 del Anexo 2, se puede observar el tipo

de contaminantes estudiados con este modelo, sus modificaciones y referencias. A continuación se menciona los resultados y experiencias encontradas:

- Mackay D., Paterson S. & Joy M. (1983), desarrollaron el modelo matemático QWASI para predecir el destino ambiental de contaminantes orgánicos en lagos y ríos. Se trata de un modelo regional que incluye los procesos de advección, volatilización, resuspensión de sedimentos, deposición atmosférica (húmeda y seca) y reacciones de degradación.
- Mackay D., Paterson S., Cheung B. & Brock W. (1985), aplicaron el modelo de fugacidad a DDT, Atrazine, Cresol y Benceno, los resultados se muestran concordantes con las observaciones y se destaca el uso del modelo como herramienta de partida para identificar los compartimientos y procesos de interés dominantes.
- Booty W. & Wong I. (1996), usaron el modelo de fugacidad para evaluar el destino ambiental de PCB, Mirex, Dieldrina, Hexaclorobenceno, en Canadá. Se contempló cuatro compartimientos (aire, agua, suelo y sedimento) y cuatro subcompartimientos (aguas subterráneas, aguas costeras, plantas y animales). Las estimaciones resultaron ser razonables al compararse con los valores observados. Recomiendan mejorar los datos de emisiones, calibrar el modelo e incluir la variabilidad temporal de los resultados.
- Khan S. & Ongerth J. (2004) emplearon un modelo de fugacidad para estimar las concentraciones de fármacos en el afluente y efluente de la etapa del tratamiento secundario de las aguas residuales. Este modelo presenta una estimación de la relación entre las cantidades usadas de fármaco y las concentraciones observadas, además de permitir variar los parámetros de diseño y operación de la EDAR.
- Warren C., Mackay D., Whelan M. & Fox K. (2005) desarrollaron un modelo matemático (basado en fugacidad) para simular el comportamiento de diversos contaminantes en cuencas hidrográficas, en especial con limitaciones de datos espaciales, tomando en cuenta los

procesos de advección y pérdidas totales (volatilización, transferencia neta y degradación). Destacan su aplicabilidad a una variedad de sistemas y contaminantes, facilidad de uso sobre todo para fines regulatorios.

- Ao J., Chen J., Tian F. & Cai X. (2009), simularon el destino y la transferencia del isómero (Hexaclorociclohexano), en el río Amarillo (China) para un periodo de 58 años, a través de un modelo de fugacidad, pero considerando la variabilidad temporal y cuatro compartimientos (aire, agua, suelo y sedimentos), los resultados están de acuerdo con los datos observados.

1.5 EVALUACION DE LA EXPOSICION HUMANA A CONTAMINANTES

La evaluación de la exposición es parte de la evaluación de riesgos cuyo principal objetivo es la protección total no solo de comunidades ecológicas sino también de la salud humana de las poblaciones que viven en contacto directo o indirecto con los COE's en un determinado compartimiento ambiental. (por ejemplo: consumo diario de agua, ingestión diaria de alimentos regados con agua). Para ayudar en esta caracterización se viene empleando modelos matemáticos.

1.5.1 Evaluación de la exposición mediante modelos

Mackay D. & Paterson S. (1989), implementaron un modelo de reparto multi-compartimental de contaminantes persistentes orgánicos (PCB, Hexaclorobenceno y TCDD) que describe su destino ambiental (aire, agua, suelo y sedimento) basado en el enfoque de fugacidad, la estimación de la exposición a humanos y animales, y su potencial de bioconcentración en el tejido adiposo humano. Su ventaja principal es la cuantificación y la ilustración de todo el proceso de reparto en el medio ambiente, la exposición y la comparación con los criterios toxicológicos.

Khanal R. (1999), evaluaron un análisis de los contaminantes en agua (cloroformo, cromo y metil paration), para ello desarrollaron un modelo de

exposición integrada (la concentración es estimada por ecuaciones de balance de masa). El modelo considera las vías de inhalación, ingestión y absorción dérmica, bajo un entorno residencial y los dispositivos de agua (ducha, bañera, baño, grifo de la cocina, lavadora y lavavajillas). Se muestra que la principal vía de exposición es la inhalación de cloroformo, la mayor exposición del metil paration (60%) y casi el total del cromo (98%) se da mediante la vía de ingestión.

1.6 TOXICIDAD DE CONTAMINANTES

Las pruebas eco toxicológicas de contaminantes se suelen realizar principalmente bajo condiciones de laboratorio, determinando a menudo la toxicidad agua de un contaminantes para una especie en específico (Petrié et al, 2014). Debido a la naturaleza de los farmacéuticos se han empleado algas, bacterias, invertebrados y peces en la determinación de su toxicidad. Los farmacéuticos de los tipos antidepresivos, antibacterianos y antipsicóticos, se ha reportado como los más tóxicos. La toxicidad de los β -bloqueantes ha sido estudiada extensamente, encontrando al propranolol y metropolol como los más tóxicos. Por otro lado, la probabilidad resulta ser baja considerando los efectos de un solo contaminante, pues las concentraciones que producen toxicidad aguda son de 100 -1000 mayores que las reportadas en los residuos de contaminantes en el medio ambiente. Sin embargo, al considerar la mezcla de diferentes contaminantes los efectos pueden ser sinérgicos. Farmacéuticos como el ibuprofeno y sus metabolitos en una mezcla podría plantear un riesgo eco toxicológico, así como posiblemente el ácido acetilsalicílico, bezafibrato, carbamazepina, diclofenac, fenofibrato, y el paracetamol (La Farré M. et al, 2008).

Farmacéuticos como: Antiinflamatorio no esteroideo (paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno), reguladores de lípidos (bezafibrato, ácido clofíbrico correo metabolito), carbamazepina y trimetoprima son generalmente clasificado como nocivo para los organismos acuáticos. Otros antibióticos (ofloxacina, sulfametoxazol, oxitetraciclina, eritromicina) en su mayoría dentro del intervalo tóxico. Sin embargo, hay también una falta de información sobre el impacto sinérgico de estos productos químicos, particularmente a baja concentración durante los tiempos de exposición más largos (Petrié et al, 2014).

En cuanto a los retardantes de llama bromados (BFR's), las pruebas en animales de laboratorio, han demostrado que tienen efectos tóxicos particularmente en las funciones hepáticas, hormonales, reproductivas, nerviosas e inmunológicas y algunos de estos compuestos se acumulan en el cuerpo. Aunque los datos de carcinogenicidad son todavía limitados, PBDE, PBB y HBCDs no han demostrado ser genotóxicos. Siendo la caracterización de la toxicidad humana crónica de BFR's difícil ya que a menudo son estudiados experimentalmente como mezclas (Riviere G. et al., 2014).

1.7 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo Principal

El objetivo principal de la investigación es evaluar el destino ambiental de los contaminantes orgánicos emergentes en el medio ambiente y evaluar cuantitativamente su exposición en los seres humanos en ambientes domésticos. Para ello se han realizado las siguientes tareas:

- 1) Realización de una base de datos con las propiedades físico-químicas de los compuestos;
- 2) Evaluación de su destino ambiental mediante un modelo de fugacidades y,
- 3) Evaluación cuantitativa de la exposición de estos en ambientes domésticos.

1.6.2 Objetivos Específicos

- Tener un conocimiento básico de los contaminantes emergentes, así como de sus propiedades fisicoquímicas.
- Seleccionar un modelo matemático para evaluar el destino ambiental de un contaminante en el medio ambiente.
- Aplicar la metodología para la evaluación de la exposición, brindada por la US EPA.
- Identificar principales acciones a realizar para controlar y recomendaciones sobre los contaminantes emergentes.

CAPÍTULO II.- MARCO TEÓRICO

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

2.1.1 Definición

El término Contaminante Emergente no existe una definición clara y consensuada; diversas agencias medioambientales, entes gubernamentales (públicos o privados) e investigadores han desarrollado su propia definición e interpretación. A continuación se enuncia algunas de ellas:

El USGS pionero en el campo de los contaminantes emergentes, los define como “cualquier producto químico sintético, natural o cualquier microorganismo que no es controlado comúnmente en el medio ambiente. Sin embargo, tienen el potencial para ingresar en él y causar efectos adversos ecológicos (conocidos o sospechosos) o daños sobre la salud humana”. (US Geological Survey, 2015)

En varias publicaciones la USEPA y el Departamento de defensa de los Estados Unidos (DoD), definen como contaminante emergente a “un material o producto químico, caracterizado por percibirse como amenaza potencial para la salud humana o el medio ambiente e incluyen a los que carecen de normas publicadas sobre salud. Un contaminante puede ser considerado emergente, al estar asociado al descubrimiento de una nueva fuente, una nueva vía hacia los seres humanos, un nuevo método de detección o un tratamiento tecnológico que se ha desarrollado”. (Klaper R. y Welch L., 2011)

USEPA indica que los niveles de su presencia pueden ser significativamente diferentes de lo esperado. , por ello está trabajando junto con una serie de países de Europa central para mejorar la comprensión sobre estos contaminantes (en particular: farmacéuticos, productos de cuidado personal, compuestos perfluorados, entre otros). (US Environmental Protection Agency, 2015)

En un contexto europeo, investigadores de España, Barceló D. y López M. (2008) los definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es

necesariamente nueva, pero si la preocupación por sus posibles consecuencias. Debido al desconocimiento de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, no han sido regulados del todo y que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada.

El término “emergente” es relativo, pues lo que se perfila como una contaminación ambiental importante emitida en una o dos décadas atrás, ya no podría ser calificado como contaminante emergente. Dentro de un contexto más amplio, un contaminante emergente abarca: contaminantes nuevos, contaminantes de preocupación emergente (que han estado presente en el medio ambiente, pero que los problemas se han planteado recientemente) y contaminantes tradicionales (nuevos hechos o información arrojan nueva perspectiva sobre las preocupaciones de los contaminantes conocidos) (Sauvé & Desrosiers, 2014).

2.1.2 Tipos de contaminantes emergentes

Debido a la gran cantidad de contaminantes emergentes estos son a menudo son agrupados en clases, en función de su grupo químico, uso, modo de acción. En la tabla 2.1-1 muestra la lista de clasificación de algunos contaminantes de acuerdo a sus usos basado en la clasificación hecha por Lapworht D. et al. 2012.

Tabla 2.1-1 Lista de contaminantes emergentes

Clase Grupal	Sub grupo	Uso	Principales contaminantes
Pesticidas	-	Agricultura	Metaldehyde, alacloro, triazinas, acetanilidas, diuron, DCPA y metabolitos.
Farmacéuticos	Antibióticos, analgésicos, anti - inflamatorios, antiepilépticos, β- bloqueantes, medios de contraste rayos X, productos veterinarios	Salud humana y de animales en acuicultura, ganadería y avicultura.	Ibuprofeno, diclofenaco, carbamacepina, amoxicilina, sulfametoxazol, metropolol, entre otros

Clase Grupal	Sub grupo	Uso	Principales contaminantes
Compuestos de estilo de vida	Edulcorantes	Uso diario	Cafeina, nicotina, cotinina, acesulfamo, sacarina, ciclamato y sucralosa
Productos de cuidado personal	Agentes bactericidas, almizcles poli cíclicos, filtros UV, cosméticos	Uso diario	DEET, parabenos, triclosan, tonalide, galaxolide,
Aditivos industriales	Disolventes clorados, plastificantes, resinas, hidrocarburos del petróleo,	De amplio uso industrial	Hidrocarburos poli aromáticos, bisfenoles, adipatos, ftalatos, benzotriazol, dioxinas,
Aditivos de alimentos	-	Complemento en alimentos	Triethyl citrato, butylated hydroxyanisole (BHA), camphor, eucalyptol, citral, menthol,
Productos de tratamiento de agua	-	En tratamiento de agua potable y agua residual	Trihalomethanes, haloacetic acids, N-nitrosodimethylamine (NDMA), bromo y iodo – THMS, polyacrylamide.
Retardantes de llama	Principalmente los bromados	Barreras inflamables en muebles, lastios, pinturas y aparatos electrónicos.	Polibromodifenileteres (PBDE), polibrombifenilos (PBB)
Surfactantes		Fabricación de tensioactivos, envasado de alimentos, recubrimiento de utensilios, espumas de extinción de incendios	Octil y nonilfenol, alquil fenol etoxilatos (APE), sulfonatos perfluorados (PFOS, PFOA)
Hormonas y esteroides	-	Hormonas sexuales	Androstenedione, testosterone, oestrone,

Clase Grupal	Sub grupo	Uso	Principales contaminantes
			oestriol, 17 α y 17 β oestradiol, progesterone.
lones líquidos	-	-	Pyridinium, pyrrolidinium, morpholinium.

Gran parte de estos son típicamente más de una naturaleza orgánica que inorgánica, por ello son colectivamente llamados como Contaminantes Orgánicos Emergentes (COE's). Mucha de la investigación ha sido focalizada sobre los farmacéuticos, productos de cuidado personal y contaminantes asociados con actividades agrícolas, sin embargo aún demandan urgente atención sobre datos toxicológicos y métodos de análisis, por sus posibles consecuencias en el medio ambiente.

2.1.3 Principales fuentes y rutas

Fuentes

Las fuentes de COE's para las aguas superficiales y aguas subterráneas son variadas. Abarcan las aplicaciones de pesticidas a la agricultura y la tierra, la horticultura, parques, jardines, campos de golf, infraestructura urbana y la red de transporte, los vertidos o fugas de productos, aguas residuales de hospitales o industriales (que contiene farmacéuticos o productos de cuidado personal), efluentes de EDAR's, aplicación de lodos de EDAR's a la tierra, los productos veterinarios (farmacéuticos y los pesticidas utilizados para tratar a los animales), productos para la eliminación de residuos sólidos. (Lapwoth D. et al., 2012)

Rutas

La ruta de los COE's a través del medio ambiente desde la fuente hasta el receptor es dependiente de las propiedades fisicoquímicas del mismo, y no es clara debido a la escasez de esta información sobre las propiedades de los COE's. Rutas directas para los productos farmacéuticos, los contaminantes urbanos e industriales para llegar a las aguas subterráneas incluyen alcantarillas con fugas, descarga de efluentes de EDAR's (directamente al suelo o al agua superficial que luego se infiltra), lixiviados de vertederos, tanques de almacenamiento y otras descargas a la tierra que pasar por alto la zona del suelo, tales como tanques sépticos. Otra vía importante es la interacción del agua subterránea – agua superficial. En muchos casos efluentes tratados de

locales industriales y obras de alcantarillado se descarga a las aguas superficiales. Esto puede entonces infiltrarse a las aguas subterráneas de las pérdidas en tramos de ríos.

(Ver figura 2.1-1).

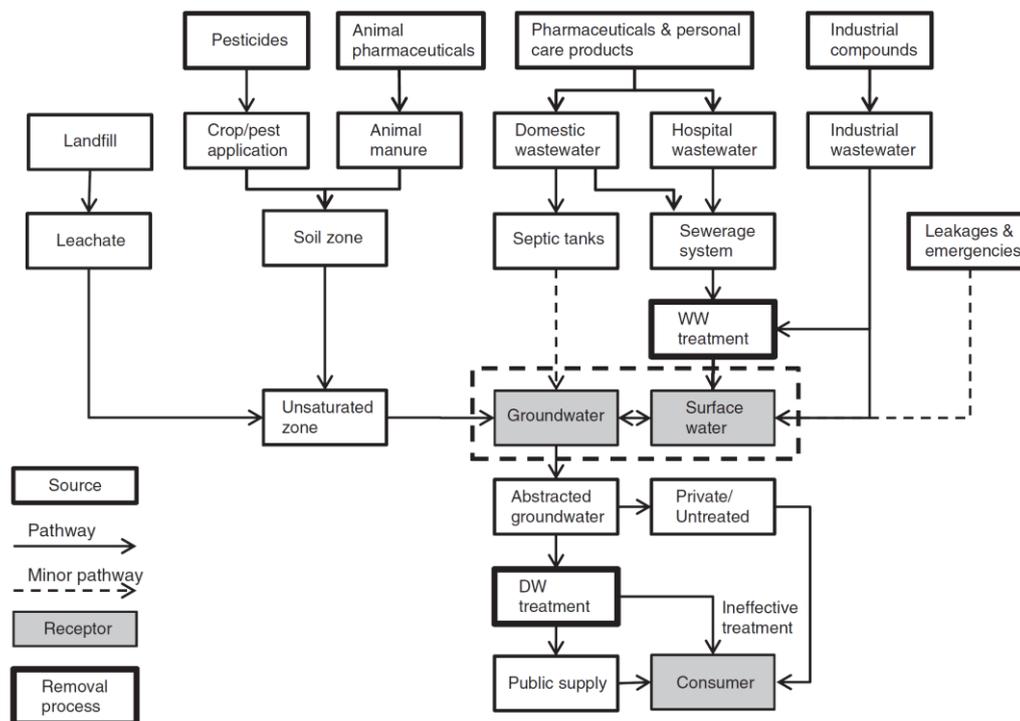


Figura 2.1-1 Fuentes y turas de contaminantes emergentes para alcanzar varios receptores. (Lapworth et al. 2012)

2.2 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE CONTAMINANTES

2.2.1 Solubilidad en agua (S)

Es la medida de la cantidad máxima posible de un compuesto químico que puede ser disuelta en agua, medida en mg/L, (ésta es afectado por la polaridad, tamaño de la molecula y la temperatura). De acuerdo a López M. y Barceló D. (s.f.¹), una alta solubilidad de un contaminante implica una gran tendencia a permanecer disuelto en agua y menor probabilidad a volatilizarse, siendo posible que ingresen al medio acuático a través de escorrentía. En cambio

¹ S.f.: sin fecha.

contaminantes de baja solubilidad tienden a volatilizar más rápidamente del agua, precipitar y repartirse en el suelo o bioconcentrarse en organismos acuáticos. Consideran que contaminantes con $S < 0.5 - 1.0$ mg/L como muy insolubles (tales como los contaminantes orgánicos persistentes, POP) pero la mayoría de contaminantes orgánicos son solubles en agua.

2.2.2 Polaridad

La polaridad representa la separación de las cargas eléctricas en una misma molécula de un compuesto químico. El agua es una molécula polar debido a que el alineamiento del hidrogeno y oxigeno produce un extremo positivo y otro negativo. Por ello moléculas polares tienden a disolverse en agua en cambio moléculas no polares tienden a repartirse en ambientes no polares (tales como: organismos vivos o suelos). López M. y Barceló D. (s.f), relacionan este comportamiento con el coeficiente de reparto octanol - agua (K_{OW}), contaminantes con altos valores de K_{OW} son grandemente tendientes a absorberse en fases sólidas y bioacumularse en organismos.

Log K_{OW}	> 4 – 5: compuesto no polar
	> 1.5 – 4: compuesto moderadamente polar
	< 1- 1.5: compuesto polar

2.2.3 Presión de vapor y volatilidad

Se refiere a la propiedad de cambiar rápidamente de fase sólido o líquido a fase gaseosa (vapor). La presión de vapor juega un rol importante, siendo esta la presión a la cual la fase gas de un compuesto coexiste en equilibrio con su fase líquida o sólida, siendo característica propia de cada compuesto e incrementada con la temperatura.

López M. y Barceló D. (s.f), indican que compuestos volátiles son los que tienen altos valores de presión de vapor y de la constante de Henry (K_H), significan alta volatilización. Por el contrario si $K_H < 9.9 \text{ E-}11$ atm m³/mol entonces se trata de un compuesto de baja volatilidad.

2.2.4 Ionización Acido - Base

Las propiedades fisicoquímicas de especies iónicas difieren de su correspondiente especie neutra. La capacidad de ionización es única de cada compuesto, se incrementa con la temperatura y se caracteriza a través del potencial de la constante de acidez (pKa). La ionización de un compuesto incrementa su solubilidad en agua y decrece su afinidad por los lípidos (moléculas lipófilas). López M. y Barceló D. (s.f), indican que en los compartimientos suelo o agua (con pH: 5-8), sustancias con pKa < 3-4 tienden a moverse hacia el medio acuático, en cambio si pKa > 10 tienden a ser retenidas en el suelo.

2.2.5 Reparto entre Agua – Aire

La Constante de Henry (K_H) ($\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), describe la interacción de equilibrio entre los vapores de la fase gas y la fase acuosa de un compuesto. Se define como la relación entre la presión parcial de la sustancia química en fase gas (atm) y su concentración en agua (mol/m^3) en estado de equilibrio y a cierta temperatura (por ejemplo a 25°C). Se considera que valores de K_H mayores a $10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, indican que el compuesto es volátil una vez disuelto en agua. (Fernández et al, 2014)

$$K_H = \frac{P_g}{C_w} = \frac{\text{Presión parcial del gas}}{\text{Concentración en agua}} \left(\text{atm}\cdot\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$$

2.2.6 Reparto entre Suelo - Agua

El coeficiente de distribución suelo- agua (K_d), describe la interacción entre el compuesto químico (fase líquida) disuelto en agua y la fase sólida del subsuelo en estado de equilibrio. Se define como la relación entre la cantidad total de compuesto retenido en el material sólido del suelo (mg/Kg) y la concentración de compuesto disuelto en el agua (mg/L). Los valores de K_d son únicos para un tipo de suelo y compuesto, debido a que el grado de adsorción del suelo depende de varias propiedades físicas y químicas de ambos

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = \frac{\text{Cantidad retenida por unidad de masa de suelo}}{\text{Concentración en agua}} \text{ (L/Kg)}$$

Debe entenderse la adsorción como el conjunto de procesos mediante los cuales los distintos átomos, iones o moléculas de un compuesto químico disuelto en agua son retenidos por un determinado material del suelo. La gran mayoría de los compuestos orgánicos disueltos en agua se absorben al suelo a partir de lo que se conoce como efecto hidrofóbico (moléculas de agua excluyen a las moléculas apolares de un compuesto, facilitando su adsorción en la materia orgánica del suelo) El valor de K_d depende de la cantidad de materia orgánica en el suelo y se puede expresar en términos de coeficiente de reparto de carbono orgánico del suelo – agua (K_{oc}), en lugar de la masa total del suelo. La cantidad de materia orgánica en el suelo por lo general se expresa ya sea como el peso fracción de carbono orgánico (f_{OC}) o la fracción en peso de la materia orgánica (f_{OM}).

$$K_d = f_{OC}K_{OC}$$

La cantidad de materia orgánica en suelos minerales típicos está generalmente entre aproximadamente 1% y 10%, pero es típicamente menos de 5%. En los humedales y turberas-suelos, puede acercarse al 100%. Dado que la materia orgánica del suelo es de aproximadamente 58% de carbono, f_{OC} normalmente oscila entre 0,006 y 0,06.

Los valores de K_{OC} pueden ser estimados de bibliografía, ensayos de laboratorio o formulas empíricas. En la tabla 2.2-1 se muestran algunas ecuaciones empíricas.

2.2.7 Reparto entre Octanol – Agua

El octanol $CH_3(CH_2)_7OH$, es un buen sustituto para la fracción de carbono orgánico de los suelos. El comportamiento del reparto de un compuesto orgánico entre el octanol y el agua es similar al reparto entre la fracción de carbono orgánica del suelo y el agua.

El coeficiente de reparto octanol – agua (K_{OW}), es una medida de la hidrofobicidad del soluto, es la relación entre la concentración del soluto en el octanol y la concentración del soluto en el agua.

$$K_{OW} = \frac{C_{octanol}}{C_{agua}}$$

Los valores de K_{OW} pueden ser estimados a partir de bibliografía, ensayos de laboratorio o formulas empíricas. En la tabla 2.2-1 se muestra la relación empírica (a 25 °C) entre K_{OW} y K_{OC} encontrada para algunos compuestos orgánicos.

Tabla 2.2-1 Relación entre los coeficientes: reparto de carbono orgánico – agua (K_{OC}) y reparto octanol – agua (K_{OW}) (Schwarzenbach et al., 2003)

Set of Compounds	$\log K_{ioc} = a \cdot \log K_{iow} + b$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	$\log K_{iow}$ range ^c
Alkylated and chlorinated benzenes, PCBs (\pm apolar)	0.74	0.15	2.2 to 7.3
PAHs (monopolar)	0.98	-0.32	2.2 to 6.4
Chlorinated phenols (neutral species; bipolar)	0.89	-0.15	2.2 to 5.3
C ₁ - and C ₂ -halocarbons (apolar, monopolar, and bipolar)	0.57	0.66	1.4 to 2.9
Only chloroalkanes (mix)	0.42	0.93	
Only chloroalkenes (\pm apolar)	0.96	-0.23	
Only compounds including bromine (mix)	0.50	0.81	
All phenylureas (bipolar)	0.49	1.05	0.5 to 4.2
Only alkylated and halogenated phenylureas, phenyl-methylureas, and phenyl-dimethylurea (bipolar) ^e	0.59	0.78	0.8 to 2.9
Only alkylated and halogenated phenylureas (bipolar) ^f	0.62	0.84	0.8 to 2.8

2.3 DESTINO AMBIENTAL DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

2.3.1 Procesos implicados

Los compuestos orgánicos presentes en el medio ambiente, están sometidos a diversos procesos físicos, químicos y biológicos; los cuales influyen para determinar su destino ambiental. En la figura 2.3-1, se puede observar los mismos, en general estos procesos se dividen en dos categorías:

a) aquellos sin cambios en la estructura química del compuesto

Incluye los fenómenos de transporte y mezcla dentro de un compartimento ambiental determinado (por ejemplo, en un cuerpo de agua), así como la transferencia de procesos entre diferentes fases y/o compartimentos (por ejemplo, el intercambio de agua-aire, sorción, sedimentación, el intercambio de agua-sedimentos y la absorción por los organismos).

b) aquellos que transforman el compuesto en uno o varios productos.
 Conduce a alteraciones de la estructura química de un compuesto. Ello incluye reacciones química, fotoquímica y/o transformación biológica (principalmente microbiana).

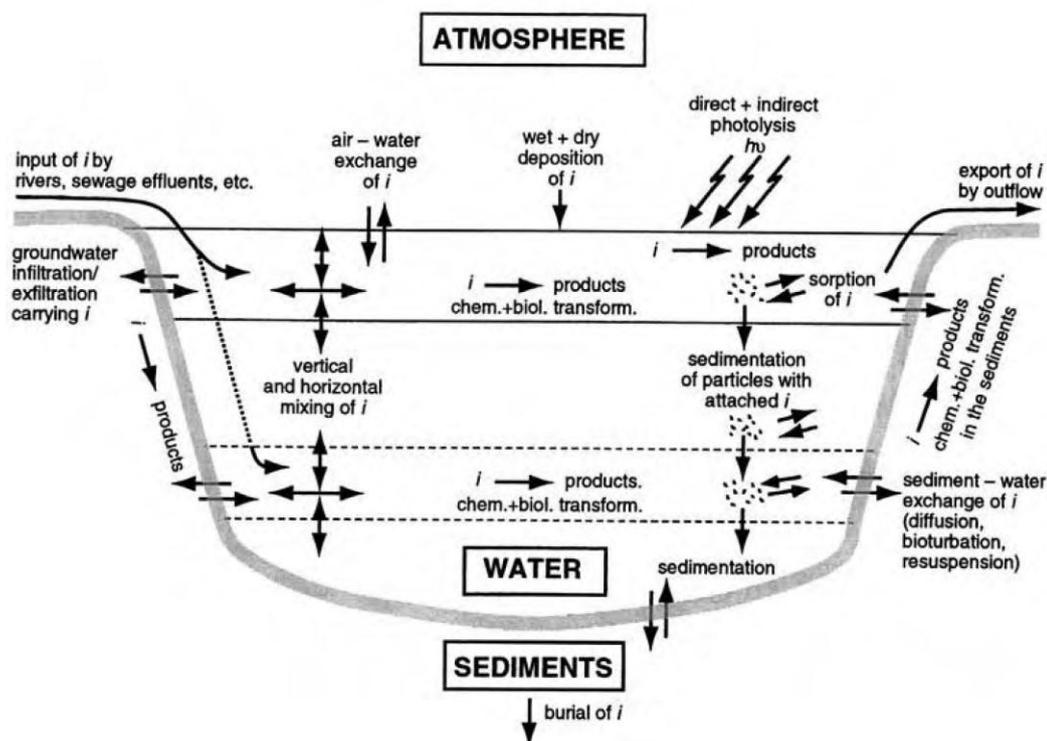


Figura 2.3-1 Procesos físicos, químicos y biológicos, a que es sometido compuesto en un lago. (Schwarzenbach et al., 2003)

Un sistema ambiental (entendiéndolo como sub unidad del medio ambiente, con unos límites definidos), todos estos procesos pueden ocurrir simultáneamente e influir fuertemente entre sí. A fin de conocer el comportamiento ambiental de un compuesto orgánico, se debe cuantificar individualmente éstos procesos, conocer las características del compuesto orgánico, los parámetros específicos del sistema ambiental, así como familiarizarse con los principios básicos de fenómenos transporte y mezcla. Muchas veces se emplea modelos de complejidad adecuada para evaluar y describir la interacción entre todos los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren (Schwarzenbach et al., 2003).

2.3.2 Enfoque de reparto en equilibrio

El destino ambiental de un contaminante orgánico, implicar saber cómo sus moléculas se distribuyen entre los diferentes compartimentos ambientales (aire, agua, materia orgánica, sólidos minerales e incluso organismos), esta distribución es denominada **reparto**, siendo necesario examinar las propiedades fisicoquímicas y factores ambientales para cuantificarlo (Schwarzenbach et al., 2003)

Situación de Equilibrio

Según lo detallado en la sección 2.3.1, existen diversos procesos que determinan el destino ambiental de un compuesto orgánico e intentar cuantificarlos es un problema de gran complejidad. Esto se simplifica al considerar la hipótesis de **situación de equilibrio**, basados en que en muchas situaciones es correcto asumir que los procesos de transferencia de fase son más rápido comparados con otros procesos que ocurren. Realmente la situación de equilibrio no se alcanza, pero los parámetros que caracterizan el reparto en equilibrio son extremadamente útiles incluso en tales casos, pues son utilizados para determinar la tendencia de un compuesto a acumularse en un compartimiento ambiental en particular. (Schwarzenbach et al., 2003)

Fugacidad

El reparto de un compuesto orgánico entre los diferentes compartimentos o fases está relacionado con las fuerzas intermoleculares, las cuales se caracterizan por funciones termodinámicas, tales como: energía libre de Gibbs, entalpía, potencial químico, etc. Sin embargo, no hay manera de cuantificar directamente éstas (especialmente el potencial químico), en consecuencia, el concepto de fugacidad nació.

Lewis (1901), razonado que en lugar de buscar en un sistema y tratar de cuantificar la totalidad de los potenciales químicos de los diversos componentes de interés, sería más práctico evaluar impulso de una molécula de escapar o huir de ese sistema (de allí el término "fugacidad" del latín "fugere": huir). Cuantificando las tendencias relativas de las moléculas a huir en varias situaciones, se podría conocer al mismo tiempo los potenciales químicos relativos de los compuestos en esas situaciones., sobre la base de las

diferencias en sus potenciales químicos, se podría identificar la dirección. (Schwarzenbach et al., 2003)

2.3.3 Modelo de destino ambiental basado en fugacidad

El empleo del concepto de fugacidad, como sustituto a la concentración en el modelado ambiental fue presentado por Mackay D. & Paterson S., 1981 y se encuentra desarrollado ampliamente en Mackay, 2001. La estrategia seleccionada por Mackay y colaboradores, es expresar la concentración como un equivalente termodinámico (presiones parciales de vapor o fugacidad). De esta manera se puede asociar una alta fugacidad (f) con una alta propensión a migrar, pudiendo también hablar de que cada fase tiene una Capacidad de fugacidad (Z) considerado equivalente a afinidad, es decir una fase con mayor capacidad de fugacidad, aceptara una mayor concentración de un determinado compuesto químico. El valor de f está linealmente relacionado con la concentración (C), a través de Z , que es característica de cada compuesto químico y fase.

$$C(M/L^3) = Z(M/L^3 atm) \times f(atm)$$

Exploración de niveles

Este tipo de modelo ha ido incrementando su complejidad para ser útil y mejorar la precisión de la predicción del comportamiento de diversos contaminantes orgánicos en el medio ambiente. En comparación con los modelos de alta complejidad, los modelos más simples son fáciles de entender y tienen menor requisito de datos. Por otro lado, cuando deben estimarse más datos de entrada, la fiabilidad de los resultados del modelo puede ser comprometida y es más probable obtener una mala representación (Mackay et al., 2005). En la figura 2.3-1 se muestra la principal diferencia entre los modelos de fugacidad empleados, supuestos y sus cuatro niveles de modelado.

Tabla 2.3-1 Niveles de complejidad en modelos de fugacidad

Nivel	Supuestos
I	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema cerrado. • Cantidad de contaminante definido. • Equilibrio entre los compartimientos: solo una fugacidad.
II	<ul style="list-style-type: none"> • Tasa de emisión de un solo contaminante. • Pérdidas por procesos de reacción y advección. • Equilibrio entre los compartimientos: solo una fugacidad.
III	<ul style="list-style-type: none"> • Tasas de emisión de cada contaminante y modo de ingreso. • Pérdidas por procesos de reacción y advección. • No hay equilibrio entre los compartimientos: diferentes fugacidades • Sistema en estado estacionario
IV	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema dinámico, cambiando con el tiempo.

Modelo de fugacidad de nivel I

Este hace una representación de sistema ambiental (región) como un entorno cerrado (modelo tipo caja), dividido en compartimientos (aire, agua, suelo, sedimentos y biota) al cual ingresa una cantidad determinada de un contaminante. El contaminante se encuentra en equilibrio, en estado estacionario, sin flujos, ni procesos de degradación o advección, sin mecanismos de transporte y sin mecanismos químicos que los añadan o eliminen.

En términos de fugacidad, esta suposición de equilibrio significa que existe una sola fugacidad en los cinco compartimientos (donde A es aire, W es el agua, S es el suelo, Sd es el sedimento y B es la biota).

$$f_A = f_W = f_S = f_{Sd} = f_B = f$$

Si M es la cantidad totales de contaminante emitido , Vi es el volumen del compartimiento i, y Ci es la concentración de del contaminante en el compartimiento i, efectuando un balance de masa en el sistema ambiental modelado, se cumple:

$$M = \sum V_i C_i = \sum V_i Z_i f_i$$

Puesto que todos los f_i son iguales, se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$M = f \sum V_i Z_i$$

En la figura 2.3-2 se muestra esquemática la distribución entre los diferentes compartimientos ambientales.

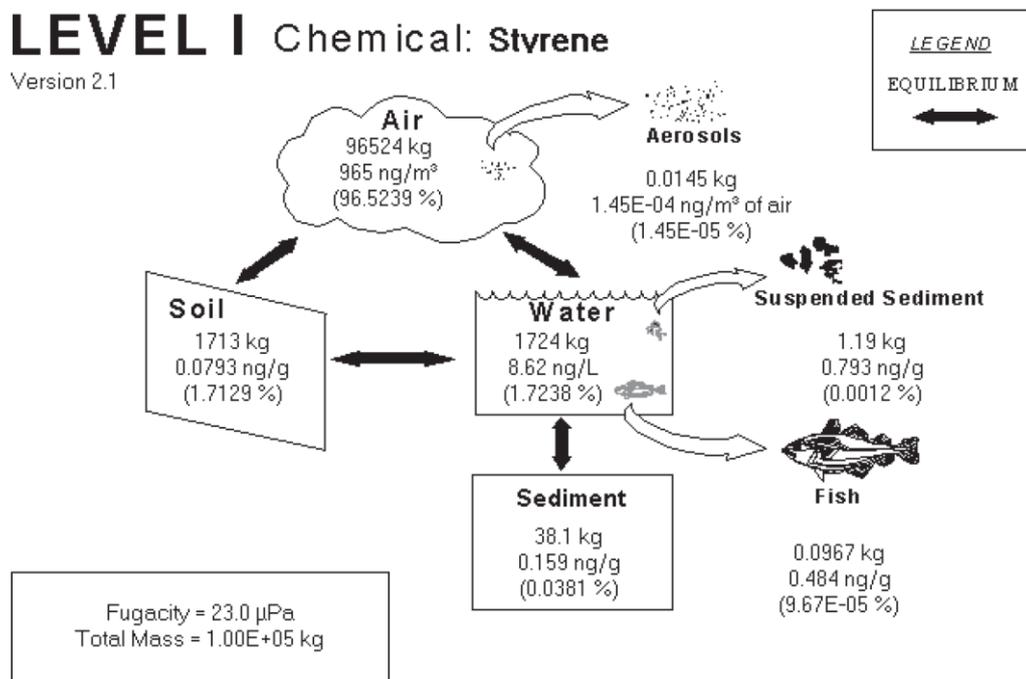


Figura 2.3-2 Diagrama de reparto– Modelo de fugacidad Nivel I (ejemplo: dinitrotolueno) (Mackay D. & Seth R., 2005)

Capacidad de fugacidad (Z)

Los valores de Z ($M/L^3 atm$) para una fase son grandes cuando el contaminante es fácilmente soluble en la misma (por ejemplo, la fase puede absorber una gran cantidad de compuesto químico). Valores bajos de Z indican que la fase puede aceptar solo una pequeña cantidad de contaminante (por ejemplo el compuesto es menos soluble en la fase). Se presenta a continuación la deducción de los valores de Z para cada fase.

- Aire (A)

De acuerdo a la ley general de los gases ideales, se tiene:

$$PV = nRT$$

Dónde:

P es presión (atm), V volumen del aire (L^3), n número de moles (M), R constante universal de los gases ($atm L^3/M K$) y T temperatura absoluta (K).

Además la concentración molar C (M/L^3) es igual a: $C = \frac{n}{V}$ y por el enfoque de fugacidad, se sabe que: $C = Zf$.

En el caso de la fase aire (A), se toma la presión (P) como sustituto de la fugacidad (f), por lo tanto:

$$\frac{C_A}{P_A} = \frac{1}{RT} = \frac{C_A}{f_A} = Z_A$$

- Agua (W)

Un coeficiente de reparto es la relación de la concentración en dos medios ambientales en equilibrio, desde el enfoque de equilibrio asumido (valores iguales de fugacidad), este coeficiente viene a ser la relación de los valores de Z de los dos medios. El coeficiente de reparto aire – agua (K_{AW}), es:

$$K_{AW} = \frac{C_A}{C_W} = \frac{Z_A f_A}{Z_W f_W} = \frac{Z_A}{Z_W}$$

En el caso de la fase agua, se tiene que la constante de Henry adimensional (H), relaciona las concentraciones en aire y agua de un compuesto químico:

$$H = \frac{K_H}{RT} = \frac{C_A}{C_W} = \frac{Z_A}{Z_W}$$

Por ello el valor de la capacidad de fugacidad es:

$$Z_W = \frac{1}{K_H}$$

- Suelo y Sedimento (S)

En el caso del suelo, se emplea el coeficiente de reparto sólido – agua (K_d) y basado en el enfoque de fugacidad y bajo una situación de equilibrio, se tiene:

$$K_d = \frac{C_S}{C_W} = \frac{(Z_S f_S) / \rho_S}{Z_W f_W} = \frac{Z_S}{Z_W \rho_S}$$

Además, se puede estimar el valor de K_d , según:

$$K_d = f_{OC} K_{OC}$$

Por ello:

$$Z_S = \rho_S f_{OC} K_{OC} Z_W$$

- Biota (B)

Se emplea el coeficiente de reparto entre la biota y el agua (K_B), y basado en el enfoque de fugacidad y bajo una situación de equilibrio, se tiene:

$$K_B = \frac{C_B}{C_W} = \frac{(Z_B f_B) / \rho_B}{Z_W f_W} = \frac{Z_B}{Z_W \rho_B}$$

Además, se puede estimar el valor de K_B , según:

$$K_B = f_{lipidos} K_{OW}$$

Con ello:

$$Z_B = \rho_B f_{lipidos} K_{OW} Z_W$$

En la figura 2.3-3 se muestra gráficamente las relaciones entre Z y los coeficientes de partición.

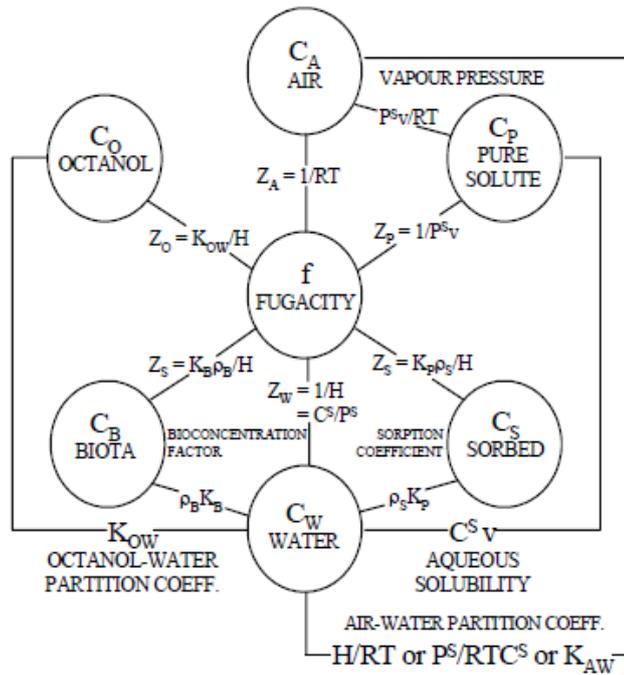


Figura 2.3-3 Relación entre Z y los coeficientes de partición (Mackay et al., 2005).

En la tabla 2.3-2, se muestran las ecuaciones para calcular los valores de Z .

Tabla 2.3-2 Resumen de los valores de Z

Compartimiento i	Z _i	Unidades
Aire	$1/RT$	R = 8.2 E-05 (atm.L ³ /M K) T = Temperatura (K)
Agua	$1/K_H$	K _H = Constante de Henry (atm.L ³ /M)
Suelo	$p_s f_{OCs} K_{OC} / K_H$	K _{OC} = Coeficiente de reparto carbono orgánico – agua (L ³ /M) f _{OCs} = fracción orgánica de carbono en el suelo p _s = Densidad del suelo (M/L ³)
Sedimento	$p_{sd} f_{OCsd} K_{OC} / K_H$	K _{OC} = Coeficiente de reparto carbono orgánico – agua (L ³ /M) f _{OCsd} = fracción orgánica de carbono en el suelo p _{sd} = Densidad del sedimento (M/L ³)
Biota	$\rho_B f_{lipidos} K_{OW} / K_H$	K _{OW} = Coeficiente de reparto octanol – agua (L ³ /M) f _{lipidos} = fracción de lípidos en la biota p _B = Densidad de la biota (M/L ³)

2.4 EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN DE CONTAMINANTES ORGANICOS

La evaluación de riesgos ambientales de contaminantes orgánicos en el medio ambiente y la salud humana, se basa tradicionalmente en cuatro pasos: identificación del peligro, evaluación de la dosis – respuesta, **evaluación de la exposición** y la caracterización de riesgos. Siendo la evaluación de la exposición un pilar central, pues implica la medida o estimación de la magnitud, frecuencia y duración de la exposición a contaminantes. Sin embargo, es visto como un punto débil porque se ve obstaculizada por la falta de datos de exposición, complejidad de los diferentes patrones de uso, exposición combinada a partir de un contaminante y variabilidad inherente de niveles de contaminante, esto lleva a la incertidumbre en las estimaciones (Ciffroy P. et al., 2015). En la figura 2.4-1 se muestra el proceso de evaluación de la exposición humana a un cierto contaminante, éste es empleado por US EPA (US EPA, 1989).

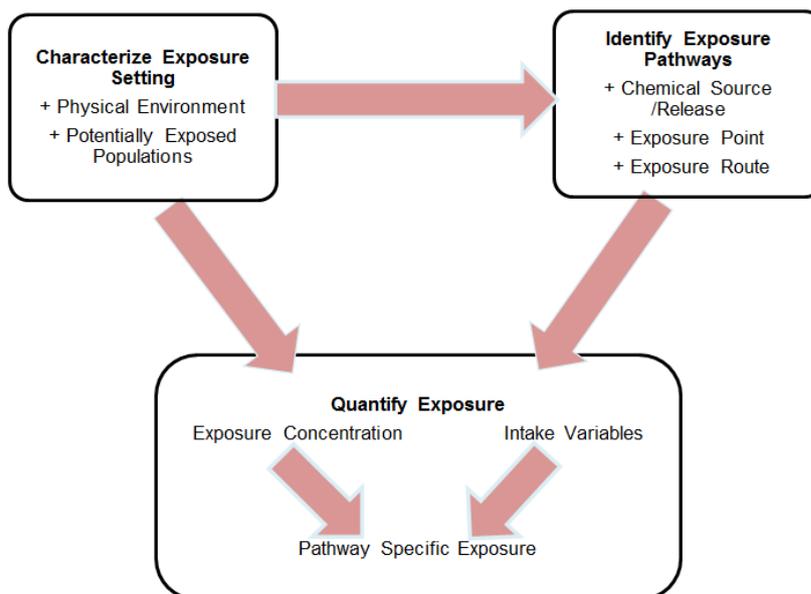


Figura 2.4-1 El proceso de evaluación de exposición (US EPA, 1989)

2.4.1 Definiciones previas

Tasa de exposición (I)

Es una medida de la exposición, expresada como la masa de una sustancia en contacto con un humano por unidad de peso corporal y por unidad de tiempo (I, mg contaminante/Kg peso corporal – día).

Punto de exposición

Una localización o potencial contacto entre un organismo y un compuesto o agente físico.

Vía de exposición

El modo en que un compuesto químico o agente físico entra en contacto con un organismo (por ejemplo ingestión, inhalación, contacto dérmico).

Ruta de exposición

El curso de un compuesto químico o agente físico desde una fuente hacia un organismo expuesto. Una ruta de exposición describe un mecanismo único por el cual un individuo o población es expuesta a un compuesto químico desde un sitio. Cada ruta de exposición incluye una fuente o vertido desde una fuente, un punto de exposición y una vía de exposición. Si el punto de exposición difiere de la fuente, un medio de transporte o exposición (por ejemplo: aire) es también incluido.

2.4.2 Escenarios de exposición

Un escenario de exposición es el conjunto de información y/o suposiciones que nos dice como el contacto entre la persona y la sustancia se lleva a cabo. Basado en esta información, población relevante potencialmente expuesta son identificados y escenarios establecidos y evaluados. Cada escenario describe un uso específico de una sustancia con un conjunto de parámetros específicos (procesos, actividades, duración, frecuencia, medidas de control, niveles de concentración de la sustancia en formulación) y los niveles de exposición (inhalación y dérmica) asociados con la situación descrita. (European Commission, 2003)

2.4.3 Rutas de exposición

Exposición indirecta de los seres humanos a través del medio ambiente se puede producir por el consumo de alimentos (pescado, cultivos, carne y leche) y el agua potable, la inhalación de aire y la ingestión de suelo (European Commission, 2003). Las diferentes rutas de exposición se ilustran en la figura 2.4-2.

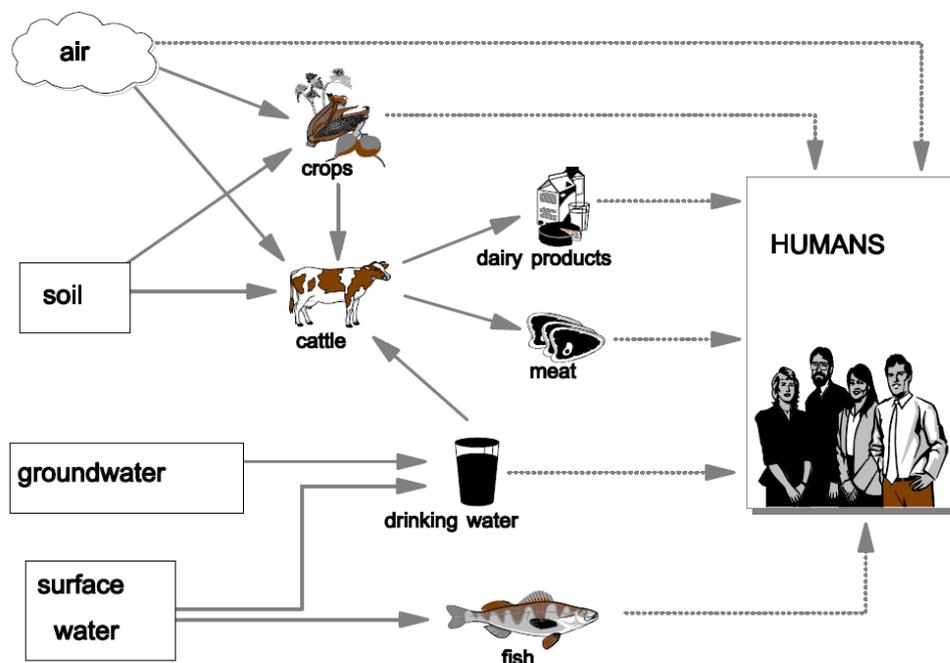


Figura 2.4-2 Representación esquemática de las rutas de exposición consideradas en exposición humana (European Comisión, 2003)

2.4.4 Ecuación de cálculo de exposición

Con la finalidad de cuantificar la exposición de un contaminante, a través de la tasa de exposición, se emplea la ecuación general proveída por la National Research Council en 1983 y adoptado por la US EPA, en su guía de evaluación del riesgo para la salud humana (US EPA, 1989).

$I = \frac{CxCRxEFD}{BWxAT}$	<p>C: concentración del contaminante CR: tasa de contacto EFD: frecuencia y duración de exposición BW : peso corporal AT: tiempo promedio I: tasa de consumo</p>
------------------------------	---

2.4.5 Modelos de transferencia

Para encontrar la concentración de un contaminante en un escenario de evaluación de la exposición, muchas veces no es posible conocerla directamente (tales como el consumo de alimentos, inhalación de vapores). En tal caso es necesario recurrir a modelos (factores de transferencia) que nos permitan estimarla indirectamente a partir de concentración conocidas (por ejemplo la concentración en agua del contaminante).

Factor de concentración de raíz (RCF)

El valor de RCF (L/Kg) es dependiente del carácter lipófilo de un contaminante y es usado para estimar la transferencia por debajo del suelo de un contaminante hasta las raíces de vegetales

$$RCF = \frac{\text{Concentración en raíces (mg/Kg)}}{\text{Concentración en agua (mg/L)}}$$

Briggs et. al. (1982) pulverizaron raíces de cebada y realizaron experimentos agitando agua con contaminantes de diferentes K_{OW} , obteniendo una ecuación de correlación bajo el estudio de 18 compuestos, con valores de Log K_{OW} en el rango de -0.57 a 4.6.

- Si: $-0.57 < \text{Log } K_{OW} < 2$

$$\text{Log}(RCF - 0.82) = 0.77\text{Log}K_{OW} - 1.52$$

- Si: $2 < \text{Log } K_{OW} < 8.2$

$$\text{Log}(RCF) = 0.77\text{Log}(K_{OW}) - 1.52$$

Para valores de Log K_{OW} menores a -0.57, se debe usar Log K_{OW} = -0.57 y para valores de Log K_{OW} mayores a 8.2, se debe usar Log K_{OW} = 8.2. (USEPA OSW, 2005)

Factor de biotransferencia (BTF)

El empleo del factor biotransferencia BTF (d/Kg) es más útil y práctico en evaluación de riesgo que el tradicional factor de bioconcentración (BCF), debido a que la exposición a contaminantes del ganado puede ocurrir por alimentación o bebida de agua.

Los factores de biotransferencia para carne (BTF_c) y leche (BTF_l) son definidos como:

$$BTF_b = \frac{\text{Concentración en carne (mg/Kg)}}{\text{Ingestión diaria de organico (mg/d)}}$$

$$BTF_m = \frac{\text{Concentración en leche (mg/Kg)}}{\text{Ingestión diaria de organico (mg/d)}}$$

- BTF carne

Travis y Arms (1988) realizaron un análisis de regresión lineal logarítmica entre los factores de biotransferencia obtenidos experimentalmente y el coeficiente de partición octanol – agua (obtenido para 36 compuestos orgánicos). Cabe mencionar que esta se puede utilizar para rango de Log K_{OW} entre 1.5 a 6.5, fuera de este, el valor máximo o mínimo de Log K_{OW} puede ser utilizado. (European Commission, 2003).

La biotransferencia, es definida como la concentración en estado estable en un medio de recepción (carne, leche), dividido por ingesta diaria de animales del compuesto en el medio fuente (aire, grass, suelo, agua de bebida).

$$BTF_{carne} = 10^{-7.6+LogK_{ow}}$$

- BTF leche

El valor del BTF (d/Kg) para la leche se deriva de 28 compuestos orgánicos, con incertidumbre considerable, se suele usar en el rango de Log K_{OW} de 3.0 a 6.5, fuera de este, el valor máximo o mínimo de Log K_{OW} puede ser utilizado. (European Commission, 2003).

$$BTF_{leche} = 10^{-8.1+LogK_{ow}}$$

Factor de volatilización (FV)

El factor de volatilización FV (L/m³) es empleado para estimar la cantidad de contaminante en las vías aéreas transferido desde el agua en su geometría esférica – gotas (riego por aspersión, ducha) y superficies planas (piscinas, baños y agua extendida en el suelo). Se han desarrollado modelos de FV a partir del concepto de coeficientes globales de transferencia de masa del aire al agua. A continuación se presenta los desarrollado por Martí V. et al. (2014).

- En ambientes cerrados y superficies esféricas (duchas)

La tabla 2.4-1, muestra las ecuaciones necesarias para obtener los valores de FV para cada contaminante.

Tabla 2.4-1 Ecuaciones para la determinación del FV - duchas

Ecuaciones	Parámetros
$FV = \frac{f_V Q t_{sh}(10^3 L/m^{-3})}{V}$	f _V : fracción de volatilización Q: flujo de agua usado en la ducha (m ³ /s) t _{sh} : tiempo de ducha (s)
$f_V = 1 - \exp\left(\frac{-6K_{overall}t_{travel}}{d}\right)$	V: volumen del cuarto de ducha (m ³) d: diámetro de la gota (m) t _{travel} : tiempo de viaje de la gota
$K_{overall} = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_L}\right) + \left(\frac{1}{K_G \cdot K_H}\right)}$	K _L : Coeficiente de transferencia de masa para agua (m/s)

$K_L = 5.55 \times 10^{-5} \left(\frac{44}{M}\right)^{0.5}$	K_G : Coeficiente de transferencia de masa para aire (m/s) K_H : Constante de Henry Adimensional M: peso molecular (g/mol)
$K_G = 8.33 \times 10^{-3} \left(\frac{18}{M}\right)^{0.5}$	

- En ambientes cerrados y superficies planas (piscinas)

Para el cálculo del FV, se muestra las ecuaciones en la tabla 2.4-2.

Tabla 2.4-2 Ecuaciones para la determinación del FV – piscinas

Ecuaciones	Parámetros
$FV = \frac{10^3 L/m^{-3}}{\left(\frac{1}{K_H}\right) + \left(\frac{f_R V}{A K_{overall}}\right)}$	f_R : frecuencia de renovación de aire (s^{-1}) V: volumen del ambiente de piscina (m^3) A: área de la piscina (m^2)
$K_{overall} = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_L}\right) + \left(\frac{1}{K_G \cdot K_H}\right)}$	K_L : Coeficiente de transferencia de masa para agua (m/s) K_G : Coeficiente de transferencia de masa para aire (m/s)
$K_L = 6.5 \times 10^{-6} \left(\frac{D_w}{1.488 \times 10^{-9}}\right)^{0.67}$	K_H : Constante de Henry Adimensional D_a : Coeficiente de difusión en aire (cm^2/s)
$K_G = K_{g\ agua} \left(\frac{D_a}{2.6 \times 10^{-5}}\right)^{0.67}$	D_w : Coeficiente de difusión en agua (cm^2/s)

CAPÍTULO III.- MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo de Materiales y Métodos se detallan las fuentes de información y la metodología empleada para el desarrollo del proyecto, de esta manera se ordena y se puntualiza las diversas tareas realizadas para lograr el objetivo del trabajo (descrito en la sección 1.6). A continuación se describe cada uno:

3.1 BASE DE DATOS

3.1.1 Selección de contaminantes orgánicos emergentes

La primera tarea que se realizó fue la selección de los contaminantes a investigar, en base a los contaminantes más comunes encontrados en las masas de aguas de la Unión Europea (ver secciones 1.2.1 y 1.2.2). Se realizó la selección de un total de 76 contaminantes orgánicos emergentes (COE's) (Tabla 3.1-1), entre los cuales están incluidos los siguientes grupos: retardantes de llama, aditivos industriales, surfactantes, pesticidas, farmacéuticos, compuestos de estilo de vida y de cuidado personal.

Tabla 3.1-1. Contaminantes orgánicos emergentes evaluados.

Nº	Nombre	Nº CAS	Grupo de contaminante
1	2-Bromo-biPh	2052-07-5	Retardante de llama
2	2,4-Dibromo-biPh	53592-10-2	
3	2,3',5-Tribromo-biPh	59080-35-2	
4	2,2',4',5-Tetrabromo-biPh	59080-37-4	
5	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh	67888-96-4	
6	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh	59261-08-4	
7	BDE 28	41318-75-6	
8	BDE 47	5436-43-1	
9	BDE 77	93703-48-1	
10	BDE 99	60348-60-9	
11	BDE 100	32534-81-9	
12	BDE 153	68631-49-2	
13	BDE154	207122-15-4	
14	BDE 183	207122-16-5	
15	TCEP	115-96-8	

N°	Nombre	N° CAS	Grupo de contaminante
16	T CPP	13674-84-5	
17	TDCPP	13674-87-8	
18	Bisphenol A	80-05-7	
19	TMDD	126-86-3	Aditivo Industrial
20	Hexachlorbutadiene	87-68-3	
21	4-Nonylphenol	104-40-5	
22	4-tert.-Octylphenol	3294-03-9	Surfactante
23	Atrazine	1912-24-9	Pesticida
24	Parathion	56-38-2	
25	Chloramphenicol	56-75-7	Farmacéutico
26	Chlortetracycline	57-62-5	
27	Doxycycline (Tautomer)	564-25-0	
28	Oxytetracycline	79-57-2	
29	Tetracycline	60-54-8	
30	Clarithromycin	81103-11-9	
31	Erythromycin	114-07-8	
32	Roxithromycin	80214-83-1	
33	Sulfadiazine	68-35-9	
34	Sulfadimidine	57-68-1	
35	Sulfamethoxazol	723-46-6	
36	Trimetazidine	738-70-5	
37	DL-Atenolol	29122-68-7	
38	Betaxolol	63659-18-7	
39	Bisoprolol	66722-44-9	
40	Metoprolol	37350-58-6	
41	Pindolol	13523-86-9	
42	Propanolol	525-66-6	
43	Sotalol	3930-20-9	
44	Aspirin	50-78-2	
45	Bezafibrato	41859-67-0	
46	Clofibric acid	882-09-7	
47	Diclofenac	15307-86-5	
48	Fenoprofen	29679-58-1	
49	Ketoprofen	22071-15-4	
50	Naproxen	22204-53-1	

Nº	Nombre	Nº CAS	Grupo de contaminante
51	Gemfibrozil	25812-30-0	
52	Ibuprofen	15687-27-1	
53	Indometacin	53-86-1	
54	Carbamazepine	298-46-4	
55	Diazepam	439-14-5	
56	Ethofibrate	31637-97-5	
57	Fenofibrate	49562-28-9	
58	Pentoxifylline	6493-05-6	
59	Phenacetin	62-44-2	
60	Phenazone	60-80-0	
61	β-Sitosterol	83-46-5	
62	β-Estradiol	50-28-2	
63	Estriol	50-27-1	
64	Estrone	53-16-7	
65	Mestranol	72-33-3	
66	Ethinylestradiol	57-63-6	
67	Diatrizoic acid	117-96-4	
68	Iohexol	66108-95-0	
69	Iopamidol	62883-00-5	
70	Iopromide	73334-07-3	
71	EDTA	60-00-4	
72	Acesulfame potassium	55589-62-3	Compuestos de estilo vida
73	Sodium cyclamate	139-05-9	
74	Saccharin	81-07-2	
75	Caffein	58-08-2	Cuidado personal
76	DEET	134-62-3	

3.1.2 Creación de la base de datos

Una vez seleccionados los COE's, se desarrolló una base de datos con sus propiedades fisicoquímicas. Los parámetros que se introdujeron en la base de datos fueron: presión de vapor, punto de ebullición, entalpía de vaporización, constante de Henry, solubilidad en agua, coeficiente de reparto carbono orgánico – agua, coeficiente de reparto octanol – agua, difusividad en el aire y difusividad

en el agua. Estas propiedades claves fueron elegidas en razón de su inclusión en los modelos de destino ambiental y balance de masa.

Para encontrar los valores experimentales, se empleó como fuentes de información, principalmente a las bases de datos de propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos, tales como:

- Chemspider (<http://www.chemspider.com/>)
- Toxnet (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>).
- Handbook of physical - chemical properties (Mackay, 2006)
- LookChem (<http://www.lookchem.com/>)

En el Anexo 3 se muestra el detalle de la base de datos finalizada, donde se puede observar que cada compuesto cuenta con el N° CAS (como identificador), y todas las propiedades mencionadas anteriormente a 25°C.

3.1.3 Priorización de la base de datos

La mayoría de los valores sobre propiedades fisicoquímicas de los COE's fueron tomados de la base de datos CHEMSPIDER, debido a su extensa cobertura de compuestos químicos, variedad de fuentes experimentales, valores estimados (EPISuite), empleo de nomenclatura IUPAC. EPISuite (empleado por varias agencias federales, agencias estatales regulatorias, países y el sector privado) estima las propiedades de un contaminante en base a su estructura molecular y los grupos funcionales que la conforman (de los cuales sus propiedades están recopiladas en su base de datos). Preferiblemente se escogen los valores estimados y si haya variedad de ellos se escoge el de mayor frecuencia.

Para los compuestos tales como los retardantes de llama, se complementó por búsqueda bibliográfica en (Mackay et al., (2006), que se considera muy amplio y contiene valores brindados por diversos autores. También el TOXNET, es una base de datos electrónica con mayormente experimental, no fue empleado en gran cantidad solo para los casos donde no se encontraba referencia de los valores de las propiedades.

3.2 EVALUACIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL

3.2.1 Selección del modelo de destino ambiental

Como primera evaluación para comprender el comportamiento de los COE's en los distintos compartimentos ambientales, se ha realizado un modelo de fugacidad de nivel I (detallado en la sección 2.3.3). Este tipo de modelo permite conocer el destino ambiental de los COE's en los compartimentos ambientales a partir de sus propiedades fisicoquímicas de una manera rápida y poco costosa. El modelo simula un sistema ambiental que consiste en cinco compartimentos ambientales: aire, agua, suelo, sedimentos y biota. Para los fines comparativos de los contaminantes emergentes, se considera que ingresa al sistema una misma cantidad de cada COE con la finalidad de efectuar el balance de masa. Además, se emplea para cada COE sus propiedades fisicoquímicas: K_{OC} , K_H y K_{OW} de la base de datos creada (sección 3.1.2).

3.2.2 Parámetros y datos de entrada

Como el sistema ambiental modelado debe caracterizarse únicamente para una región en particular, por la dimensión de los distintos compartimentos (volúmenes), las propiedades del suelo (densidad, fracción orgánica) y sedimentos y biota (fracción de lípidos). Sin embargo para fines comparativos entre los diferentes COE's, se toma como referencia los valores recomendados en la tabla 3.2-1, que se considera representan los valores promedios a nivel mundial.

Tabla 3.2-1 Dimensiones y propiedades de compartimentos (Mackay, 2006)

Propiedad	Aire	Agua	Suelo	Sedimento	Biota
Volumen (m ³)	10 ¹⁴	2 x 10 ¹¹	9 x 10 ⁹	10 ⁸	2 x 10 ⁵
Profundidad (m)	1000	20	0.10	0.01	-
Área (m ²)	100 x 10 ⁹	10 x 10 ⁹	90 x 10 ⁹	10 x 10 ⁹	-
Fracción (f _{oc} / f _{lipidos})	-	-	0.02	0.04	0.05
Densidad (Kg/m ³)	-	-	1500	1500	900

3.3 EVALUACIÓN DE EXPOSICIÓN HUMANA

3.3.1 Descripción de los escenarios

A fin de analizar la importancia y peligrosidad de los COE's en la salud humana a partir de los usos del agua, se han definido 6 escenarios (Tabla 3.3-1). Algunos están directamente relacionados con el uso del agua, tales como: doméstico (consumo de agua e higiene personal) y recreativo (baños en piscinas); otros en cambio de modo indirecto, tales como: agrícola (consumo de vegetales) y ganadería (consumo de carne y leche).

3.3.2 Descripción de las rutas de exposición

Para el escenario E-01, la ruta de exposición considera como fuente el agua de estaciones potabilizadoras, que luego transportan y abastecen de agua potable a las viviendas, una vez allí es consumida por los residentes. (Ingestión de agua)

El escenario E-02, la ruta de exposición considera como fuente los reservorios de agua para consumo agrícola, que luego transportan y abastecen a los usuarios (agricultores), una vez allí es empleada en el riego de vegetales. Posteriormente, dichos vegetales son cultivados y transportados para su venta en los supermercados, finalmente son consumidos humanos. (Ingestión de vegetales).

Para los escenarios E-03 y E-04, la ruta de exposición considera como fuente los reservorios de agua para consumo en ganadería, que luego transportan y abastecen a los usuarios (ganaderos), una vez allí es empleada para dar de beber al ganado vacuno. Posteriormente, se obtienen subproductos de estos (carne y leche) transportados para su venta en los supermercados, finalmente son consumidos humanos. (Ingestión de carne y leche)

Para el escenario E-05, la ruta de exposición considera como fuente el agua de estaciones potabilizadoras, que luego transportan y abastecen de agua potable a las viviendas, una vez allí los residentes la emplean en su higiene doméstica, duchándose en los cuartos de baño. (Inhalación de vapores)

Para el escenario E-06, la ruta de exposición considera como fuente el agua de estaciones potabilizadoras, que luego transportan y abastecen de agua potable a

los centros recreativos (ambientes cerrados), entrando en contacto con los usuarios: bañistas en piscinas. (Inhalación de vapores).

Tabla 3.3-1 Descripción de los escenarios

Código	Escenario	Vías de exposición			Modelo de Transferencia
		Ingestión	Inhalación	Dérmico	
E-01	Consumo de agua	X	-	-	Transferencia directa
E-02	Consumo de vegetales	X	-	-	Factor de biotransferencia
E-03	Consumo de carne	X	-	-	Factor de biotransferencia
E-04	Consumo de leche	X	-	-	Factor de biotransferencia
E-05	Higiene doméstica (inhalación en ducha)	-	X	-	Factor de volatilización
E-06	Recreo en ambiente cerrado (inhalación en piscina)	-	X	-	Factor de volatilización

3.3.3 Cálculo de la exposición

La exposición de los COE's es calculada para cada uno de los seis escenarios, cuantificándose a través de la tasa de exposición (I) por cada COE y en cada una de las rutas identificadas (sección 3.3.2). La tasa de exposición, es calculada usando una ecuación que incluyen las siguientes variables: concentración de exposición, tasa de contacto, frecuencia de exposición, duración de exposición, peso corporal y tiempo de exposición promedio. Se emplea aquí la ecuación adoptada por US EPA en su Guía de evaluación del riesgo para la salud humana. En la tabla 3.3-2 se muestran las ecuaciones para cada escenario evaluado.

Tabla 3.3-2 Ecuaciones para el cálculo de la tasa de exposición

Escenario	Tasa de Exposición (mg/Kg día)	C _i e IR _i	Variables
E-01	$\frac{C_i \times IR_i \times EF \times ED}{BW \times AT}$	C _W : concentración en agua (mg/L) IR _W : tasa de ingestión (Kg/día)	C _i : concentración del contaminante IR _i : tasa de ingestión o inhalación EF: frecuencia de exposición (día/año) ED: duración de exposición (año) ET: tiempo de exposición (h/día) BW: peso corporal (Kg) AT: tiempo promedio de exposición (día) (Generalmente, AT=EDx365)
E-02		C _V : concentración en vegetales (mg/Kg) IR _V : tasa de ingestión (Kg/día)	
E-03		C _C : concentración en la carne (mg/Kg) IR _C : tasa de ingestión (Kg/día)	
E-04		C _L : concentración en la leche (mg/L) IR _L : tasa de ingestión (L/día)	
E-05		C _A : concentración en aire (mg/m ³) IR _A : tasa de inhalación (m ³ /h)	
E-06			

3.3.4 Parámetros de exposición empleados

Para el cálculo de la tasa de exposición, se han emplean los parámetros empleados por US EPA, basados en exposición máxima razonable (EMR), siendo ésta la máxima exposición que es razonable esperar que ocurra en un sitio. En la tabla 3.3-3 se muestran estos valores para residentes adultos.

Tabla 3.3-3 Parámetros para todos los escenarios (US EPA, 1989).

Escenario	Parámetro	Residente Adulto
E-01	BW (Kg)	70
	ED (año)	24
	EF (día/año)	350
	IR (L/día)	2

Escenario	Parámetro	Residente Adulto
E-02	BW (Kg)	70
	ED (año)	24
	EF (día/año)	365
	IR (Kg/día)	0.226
E-03	BW (Kg)	70
	ED (año)	24
	EF (día/año)	365
	IR (Kg/día)	0.26
E-04	BW (Kg)	70
	ED (año)	24
	EF (día/año)	365
	IR (Kg/día)	0.298
E-05	BW (Kg)	70
	ED (año)	25
	EF (día/año)	350
	ET (h/día)	1
	IR (m ³ /h)	0.833
E-06	BW (Kg)	70
	ED (año)	25
	EF (día/año)	350
	ET (h/día)	2.6
	IR (m ³ /h)	0.833

3.3.5 Parámetros de transferencia empleados

Para determinar el valor de la concentración de COE's en cada escenario, se empleó los factores de transferencia (sección 2.4.5). Para los escenarios de ingestión (E-02, E-03 y E-04) se emplea directamente los factores de concentración en raíz (RCF) y de biotransferencia (BTF), en cambio para los escenarios de inhalación (E-05 y E-06), es necesario el cálculo del factor de volatilización FV (sección 2.4.5) a través de la modelación y para los cuales se emplea los parámetros mostrados en la tabla 3.3-4.

Tabla 3.3-4 Parámetros para el cálculo de FV.

Escenario	Parámetros	Fuente
E-05	d (m): 0.002 t _{travel} (s): 0.64 t _{sh} (s): 600 V(m ³): 4.50 Q (m ³ /s): 0.000166	Martí V. et al. (2014)
E-06	f _R (s ⁻¹): 0.0014 V/A (m): 2.0	Martí V. et al. (2014)

CAPÍTULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

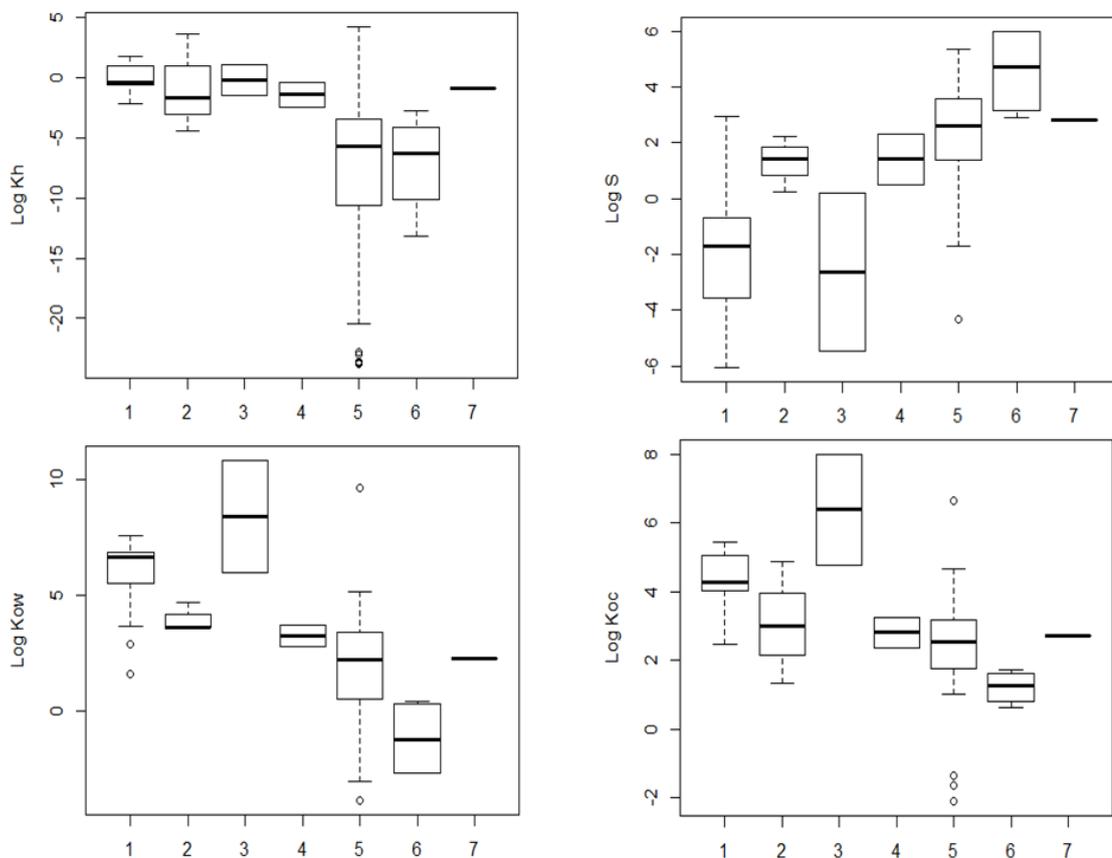
En este capítulo se presentan los resultados del proyecto, enfocando primero en las constantes de reparto de los COE's evaluados, luego en su reparto en los distintos compartimientos ambientales y su exposición en los escenarios planteados.

4.1 COMPARACIÓN DE LAS CONSTANTES DE REPARTO DE LOS COE's

En el Anexo 3 se presenta la base de datos de los 76 compuestos analizados. De los 76 contaminantes orgánicos emergentes evaluados: 47 son farmacéuticos, 17 retardantes de llama, 2 surfactantes, 3 aditivos industriales, 4 compuestos de estilo de vida, 1 producto de cuidado personal y 2 pesticidas. En la tabla 4.1-1 se muestra el rango de valores de las propiedades fisicoquímicas y constantes de reparto de los contaminantes, de acuerdo a su tipología de uso, así mismo en la Figura 4.1-1 se muestra la distribución de las constantes de reparto en diagramas de caja.

Tabla 4.1-1 Valores de propiedades fisicoquímicas por tipos de COE's

Propiedad fisicoquímica	Farmacéuticos	Retardantes de Llama	Compuestos Estilo de Vida	Aditivo Industrial
Log K _{OC} (L/Kg)	[-2.11 a 6.66]	[2.48 a 5.43]	[0.62 a 1.74]	[1.33 a 4.88]
Log K _{OW} (L/Kg)	[-3.86 a 9.65]	[1.63 a 7.61]	[-2.67 a 0.45]	[3.61 a 4.72]
Log K _H (Pa m ³ /mol)	[-23.80 a 4.29]	[-2.31 a 1.75]	[-13.20 a -2.76]	[-4.40 a 3.71]
Log S (mg/L)	[-4.33 a 5.36]	[-6.06 a 2.94]	[2.90 a 6.00]	[0.23 a 2.24]
Peso molecular (g/mol)	[179 a 837]	[233 a 722]	[183 a 201]	[226 a 261]
Entalpía (kJ/mol)	[56.10 a 143]	[51.50 a 72.80]	[67 a 73.30]	[44.80 a 67.70]
Punto de Ebullición (°C)	[319 a 892]	[297 a 491]	[417 a 566]	[231 a 401]



Leyenda:			
1: Retardantes de Llama	2: Aditivo Industrial	3: Surfactante	4: Pesticida
5: Farmacéutico	6: Estilo de Vida	7: Cuidado Personal	

Figura 4.1-1 Comparación entre los valores logarítmicos de K_H , K_{OC} , S y K_{OW} por tipos de contaminantes (la barra en negra representa el percentil 50).

Constante de Henry (K_H)

Comparando el percentil 50 de los valores logarítmicos de K_H (Figura 4.1-1), los tipos de COE's mostrados en orden decreciente son: retardantes de llama y surfactantes (presentan altos valores del rango), seguidos por los aditivos industriales, pesticidas y productos de cuidado personal (valores intermedios), farmacéuticos y compuestos de estilo de vida (bajos valores). Sin embargo, máximos extremos de 4.29 y 3.71 son alcanzados por el farmacéutico (Chloramphenicol) y el aditivo industrial (Hexachlorbutadiene) respectivamente, esto podría estar justificado por la presencia de átomos de cloro en su estructura molecular y su moderado peso molecular.

También merecen atención los farmacéuticos: antibióticos (Chlortetracycline, Doxycycline, Oxytetracycline, Tetracycline, Clarithromycin, Erythromycin y

Roxithromycin) y los agentes de diagnóstico (Iohexol, Iopamidol y Iopromide), que presentan valores mínimos extremos ($\text{Log } K_H$ menores a -20). No se han encontrado valores experimentales de K_H para contrastar con los estimados en la base de datos, sin embargo este comportamiento puede estar relacionado a su forma molecular (cadenas abiertas ramificadas) y su alto peso molecular. Enfocados solamente en estos valores, en el compartimiento aire se verá acumulación de los retardantes de llama y surfactantes (con un alto valor de K_H tenderán a volatilizar y distribuirse en la atmosfera), en cambio el resto de contaminantes debería repartirse entre el medio acuático y el suelo.

Solubilidad en agua (S)

El percentil 50 de los valores de $\text{Log } S$ (Figura 4.1-1) son más heterogéneos en su variación por el tipo de COE's. Presentados en orden decreciente son compuestos de estilo de vida, productos de cuidado personal, farmacéuticos, pesticidas, aditivos industriales, retardantes de llama y surfactantes. El valor extremo mínimo es alcanzado por el farmacéutico (β – Sitosterol) con $\text{Log } S$ menor a -5, en cambio valores máximos por el farmacéutico (EDTA) y los compuestos de estilo de vida (Acesulfame potassium y Sodium cyclamate) con $\text{Log } S$ mayor a 5. Para estos dos últimos contaminantes se observa la presencia de cationes de sodio (Na) y potasio (K) en su estructura molecular, esto podría justificar su asociación por el agua y a permanecer disueltos. Conforme a los valores de S , el compartimiento agua se verá acumulado por los compuestos de estilo de vida, productos de cuidado personal y farmacéuticos principalmente (debido a su alto S tienen mayor tendencia por el agua y menor por el suelo u organismos vivos).

Coefficiente de reparto octanol – agua (K_{OW})

El percentil 50 de los valores de $\text{Log } K_{OW}$ (Figura 4.1-1) también es heterogéneo en su variación respecto al tipo de COE's. Presentados en orden decreciente estos son surfactantes y retardantes de llama (valores altos), aditivos industriales, pesticidas, productos de cuidado personal (valores intermedios), farmacéuticos y compuestos de estilo de vida (valores bajos). Valores máximos extremos son alcanzados por el farmacéutico (β – Sitosterol) y el surfactante (4 – tert.-Octylphenol) con $\text{Log } K_{OW}$ de 10.86 y 9.65 respectivamente. No se han encontrado valores experimentales de K_{OW} para contrastar con los estimados en

la base de datos, sin embargo este comportamiento puede estar relacionado a su forma molecular (cadenas abiertas) y su alto peso molecular. Valores extremos mínimos son alcanzados por los farmacéuticos: antibióticos (Oxytetracycline y Tetracycline), los agentes de diagnóstico (Iohexol, Iopamidol y Iopromide) y el agente quelante (EDTA), los compuestos de estilo de vida (Acesulfame potassium y Sodium cyclamate) con $\text{Log } K_{OW}$ menores que cero. No se han encontrado valores experimentales de K_{OW} para contrastar con los estimados en la base de datos, sin embargo este comportamiento puede estar relacionado a su forma molecular (cadenas abiertas ramificadas) y su alto peso molecular. En base a los valores de K_{OW} , los surfactantes y retardantes de llama pueden repartir su distribución entre los compartimientos suelo, biota o sedimento.

Coeficiente de reparto carbono orgánico – agua (K_{OC})

El percentil 50 de los valores de $\text{Log } K_{OC}$ muestran similar comportamiento que los de $\text{Log } K_{OW}$ aunque son heterogéneos en su variación por el tipo de COE's, mantiene el mismo orden decreciente (Figura 4.1-1) Valores extremos máximos son alcanzados por el farmacéutico (β – Sitosterol) y el surfactante (4 – tert-Octylphenol) con $\text{Log } K_{OC}$ de 6.66 y 8.01 respectivamente. Valores extremos mínimos son alcanzados por los agentes de diagnóstico (Iohexol, Iopamidol y Iopromide) con $\text{Log } K_{OC}$ menor que cero. Para estos tres últimos contaminantes se puede asociar este comportamiento a su estructura molecular (presencia de átomos de yodo, cadenas abiertas ramificadas) y alto peso molecular.

4.2 EVALUACIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DE LOS COE's

4.2.1 Resultados del modelo de fugacidad

Los resultados del modelo de fugacidad representan la afinidad de los COE's por los distintos compartimientos ambientales: aire, agua, suelo-sedimento y biota. Para conocer la distribución de cada contaminante, la cantidad obtenida en cada compartimiento se ha expresado como porcentaje de la cantidad total emitida, por lo que la suma de las distintas distribuciones siempre es el 100% y el compartimiento con mayor porcentaje indica ser el de mayor afinidad para un contaminante determinado (En el Anexo 4 se muestran gráficamente los resultados por COE's).

En líneas generales, la mayoría de los COE´s evaluados tienen mayor afinidad por los compartimientos **suelo y agua** (llegando incluso hasta el 100%) y muy pocos contaminantes muestran su afinidad por el compartimiento aire. En cuanto a los compartimientos biota y sedimentos, son de menor afinidad para los contaminantes evaluados, pues solo alcanzan máximos de 9.79 y 2.16 % respectivamente. En la tabla 4.2-1 se muestra la cantidad de contaminantes (por tipos) y su principal compartimiento ambiental de destino (de acuerdo al mayor porcentaje alcanzado).

Tabla 4.2-1 Distribución por tipo de contaminantes en los compartimientos ambientales

Compartimiento	Total	Contaminantes de mayor presencia
Aire	02	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 01 Aditivo industrial. ▪ 01 Farmacéutico.
Agua	37	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 29 Farmacéuticos. ▪ 01 Retardantes de llama. ▪ 01 Pesticidas. ▪ 01 Producto de cuidado personal. ▪ 04 Compuestos de estilo de vida. ▪ 01 Aditivo industrial.
Suelo	37	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 17 Farmacéuticos. ▪ 01 Aditivo industrial. ▪ 01 Pesticida. ▪ 16 Retardantes de llama. ▪ 02 Surfactantes
Sedimento	0	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ninguno
Biota	0	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ninguno

En la tabla 4.2-2 se muestra los contaminantes que alcanzaron un porcentaje de distribución **entre 75 y 100%** en los compartimientos ambientales mostrados (aquí se puede hablar exclusivamente de afinidad: compartimiento - contaminante), además cabe resaltar que los contaminantes en cada compartimiento se encuentran en orden descendente respecto al porcentaje.

Tabla 4.2-2 Contaminantes con un porcentaje entre 75 a 100 % por compartimiento.

Aire	Agua	Suelo
Chloramphenicol	Iohexol	BDE 183
Hexachlorbutadiene	Iopamidol	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh
	Iopromide	BDE154
	Acesulfame potassium	BDE 153
	Caffein	BDE 100
	Pentoxifylline	BDE 99

Aire	Agua	Suelo
	Aspirin	Bisphenol A
	Diatrizoic acid	Ethinylestradiol
	TMDD	4-tert.-Octylphenol
	Saccharin	Estrone
	Bisoprolol	β -Sitosterol
	Sotalol	Mestranol
	Clofibric acid	4-Nonylphenol
	Phenacetin	β -Estradiol
	Sodium cyclamate	Diazepam
	Tetracycline	TDCPP
	Metoprolol	2,3',5-Tribromo-biPh
	Chlortetracycline	2,4-Dibromo-biPh
	DL-Atenolol	2,2',4',5-Tetrabromo-biPh
	Roxithromycin	BDE 28
	Doxycycline (Tautomer)	BDE 47
	Sulfadiazine	Ethofibrate
	Phenazone	Trimetazidine
	Atrazine	Fenofibrate
	Oxytetracycline	Carbamazepine
	Erythromycin	

Compartimiento aire:

Los contaminantes que alcanzan mayor porcentaje de distribución son: Chloramphenicol, Hexachlorbutadiene y BDE-77 con 99.97, 99.77 y 28.46 % respectivamente, los dos primeros muestran alta afinidad por este compartimiento. Cabe resaltar que no presentan estructura molecular similar (aunque todos presentan átomos de cloro) y este comportamiento puede deberse a una combinación del efecto de sus propiedades fisicoquímicas (altos valores de K_H). En el orden presentado, disminuye el valor de K_H y aumentan los valores de K_{OC} y K_{OW} , esto puede justificar la disminución del porcentaje en aire.

Compartimiento agua:

Los contaminantes: Iohexol, Iopamidol e Iopromide tienen similitud entre sus moléculas (todos presentan átomos de yodo), presentan alta afinidad por este compartimiento (> 100%). Esto se puede justificar porque sus valores de K_H , K_{OW} y K_{OC} son los más bajos del rango evaluado. Acesulfame potassium, Pentoxifylline, Caffein, Aspirin y Diatrizoic acid alcanzan un porcentaje de distribución desde 99.43 hasta 98.03 %, a pesar de no tener similitud entre sus moléculas, esto también puede asociarse a sus bajos valores de K_H , K_{OW} y K_{OC} .

Compartimiento suelo:

Los retardantes de llama (BDE 183, 154, 153, 100 y 99), alcanzan valores de su porcentaje de distribución cercanos al 98% en este compartimiento. Al tener similar estructura molecular, merece particular atención que a mayor número de átomos de bromo se corresponde con un mayor porcentaje en el suelo. El Pentabromo- BiPh y el Bisphenol A, también presentan valores cercanos a 96% a pesar de tener diferente estructura molecular, esto puede justificarse a que sus valores de K_{OW} y K_{OC} son los más altos del rango evaluado.

Desde el punto de vista de gestión y/o regulación ambiental, los contaminantes mostrados en la tabla 4.2-2 resumen un posible orden de importancia y prioridad, sobre el cual se puede basar las actividades de investigación y medidas de control. Centrando el análisis en los cuerpos de agua y bajo un contexto europeo, la Directiva 2008/105/EC sobre estándares de calidad ambiental en el campo de políticas de aguas, incluye en su lista de contaminantes prioritarios y lista de candidatos a prioritarios únicamente a los PBDE (28, 47, 77, 99, 100, 153 y 154), Bisphenol A, Hexachlorbutadiene, Nonylphenol, Atrazine y EDTA. Sin embargo, estos contaminantes resultan tener menor presencia (porcentaje) en el compartimiento agua.

En la tabla 4.2-3 se muestra el detalle de los contaminantes con un **porcentaje entre 50 y 75%** en los compartimientos, cabe resaltar que se encuentran en orden descendente. Éstos de alguna manera reflejan aquellos contaminantes que se tienen proporción significativa en dos compartimientos, en el caso de los farmacéuticos (compartimientos agua y suelo), mientras que los retardantes de llama - PBB y PBDE (compartimientos aire y suelo).

Tabla 4.2-3 Contaminantes con un porcentaje entre 50 a 75 % por compartimiento.

Agua	Suelo
Ketoprofen	Indometacin
TCEP	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh
Clarithromycin	2-Bromo-biPh
Naproxen	Parathion
Betaxolol	Sulfamethoxazol
Ibuprofen	Bezafibrato
Gemfibrozil	BDE 77
Sulfadimidine	TCPP
DEET	Propanolol

Agua	Suelo
Pindolol	EDTA
Fenoprofen	Diclofenac
	Estriol

En la tabla 4.2-4 se muestra el detalle de los contaminantes con un porcentaje entre **25 y 50 %** en los compartimientos, cabe resaltar que se encuentran en orden descendente. De estos contaminantes, se debe dar especial atención a: BDE-77 que alcanza a distribuirse en porcentaje significativo en tres compartimientos (aire, suelo y biota), debe estudiarse con mayor detalle su comportamiento en tales medios.

Tabla 4.2-4 Contaminantes con un porcentaje entre 25 a 50 % por compartimiento.

Aire	Agua	Suelo
BDE 77	Estriol	Fenoprofen
	Diclofenac	Pindolol
	EDTA	DEET
	Propanolol	Sulfadimidine
	TCP	Gemfibrozil
	Bezafibrato	Betaxolol
	Sulfamethoxazol	Ibuprofen
	Parathion	Naproxen
		Clarithromycin
		TCEP
		Ketoprofen

Se evalúa a continuación la distribución ambiental de cada contaminante, agrupados primeramente de acuerdo a su tipología de uso y luego de acuerdo a su similitud en estructura molecular (cuando sea posible).

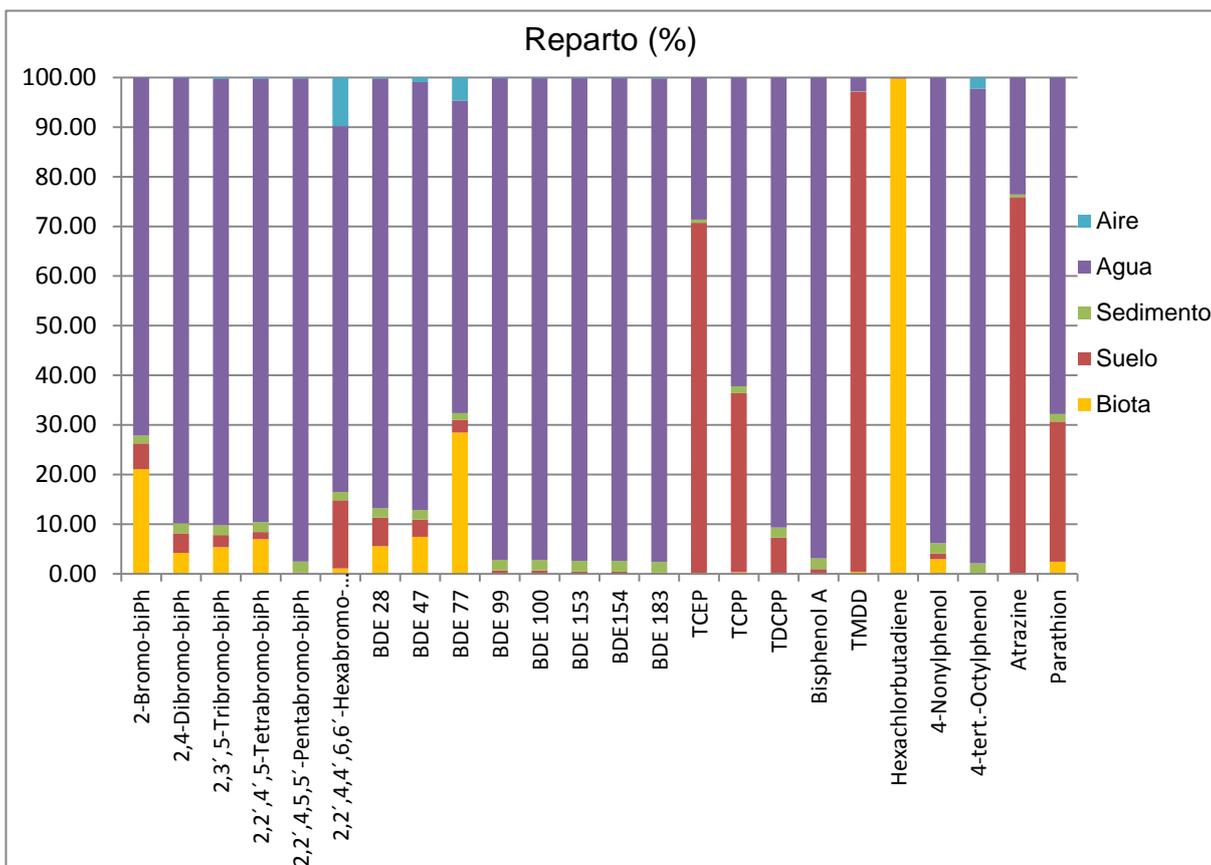


Figura 4.2-1 Distribución de contaminantes en los compartimentos (I).

Retardantes de Llama

Los 5 polibromobifenilos (PBB) evaluados, son de molecula similar y se diferencian únicamente por los átomos de bromo, muestran mayor afinidad hacia el compartimento suelo (> 72%) y alcanzan menor porcentaje en el compartimento aire (< 21%). Excepciones son: Pentabromo-BiPh que se distribuye totalmente en suelo (97.4%)y el Hexabromo-BiPh que alcanza porcentajes importantes en agua (13.7%) y biota (9.8%).El comportamiento diferente del Hexabromo-BiPh, debe estar asociado a su menor valor de Koc en comparación con el resto de contaminantes, restándole tendencia a asociarse con la materia orgánica del suelo.

Los 8 polibromodifeniletters (PBDE) evaluados, al igual que los PBB en similitud molecular muestran mayor afinidad por el compartimento suelo (> 63%). Desde el BDE-28 al BDE-77 alcanzan menor porcentaje en el compartimento aire (< 7.5%) siendo excepción el BDE-77 que se alcanza un 28.5 % en aire y 4.6% en biota, se observa que al aumentar el número de átomos de bromo aumenta el

porcentaje en aire mientras que en el agua disminuye. A partir del BDE-99 al BDE-183, se distribuyen mayoritariamente en suelo (> 70%). Palm A. et al (2002) realizaron un reporte sobre la presencia de los BDE 47,99 y 100, en el cual se muestra que esto tienen mayor afinidad al compartimiento biota; también sobre los BDE 153,154 y 209 muestran compartida afinidad a los compartimientos sedimentos y suelos; casi no se ha detectado su presencia en aire y agua.

Los contaminantes TCEP, TCPP y TDCPP, de moléculas similares (incluyen átomos de fosforo y cloro), sin embargo muestran afinidad diferente por los compartimiento de agua y suelo. En el orden nombrado disminuye su porcentaje de distribución en agua y aumenta en suelo (este comportamiento está asociado que en dicho orden aumentan sus valores de K_{OC} y K_{OW}).

Aditivos industriales

Bisphenol A, TMDD y Hexachlorobutadiene (HCBT), presentan diferente estructura molecular, a pesar de tener el mismo uso, tienen afinidad por diferentes compartimientos, en el orden descrito alcanzan en suelo (96.89%), agua (96.73%) y aire (99.77%) respectivamente.

Surfactantes

4 – Nonylphenol y 4 – tert.-Octylphenol, relativamente diferentes en estructura molecular tienen mayor afinidad por el suelo (93.77 y 95.63% respectivamente), esto puede explicarse por sus valores bajos de solubilidad y altos de K_{OC} y K_{OW} . Además la pequeña diferencia entre porcentajes de distribución puede deberse a la presencia de azufre en el segundo contaminante.

Pesticidas

Atrazine y Parathion diferentes en estructura molecular, el primero se reparte mayoritariamente en agua (75.4%) y en suelo alcanza un 23.4 %. El segundo se reparte un 55 % en suelo, 20% en aire y 23% en agua.

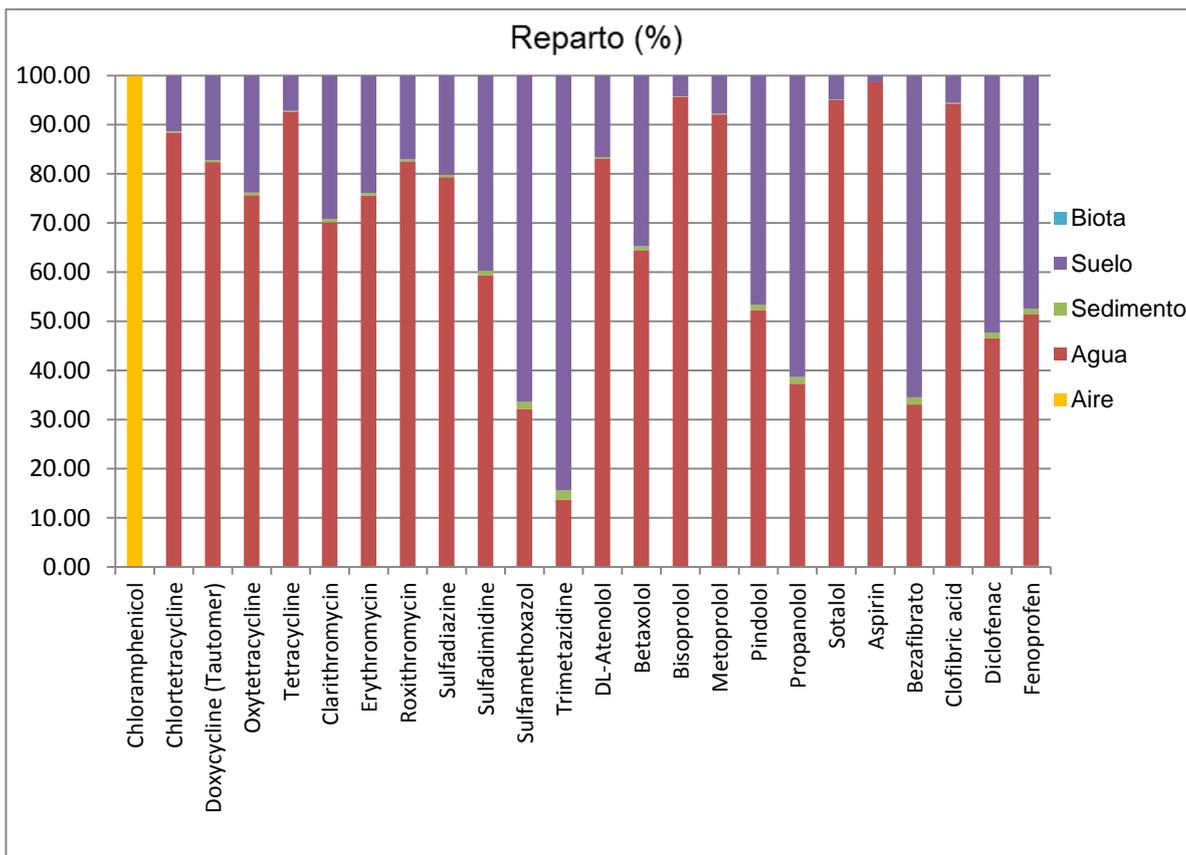


Figura 4.2-2 Distribución de contaminantes en los compartimientos (II).

Farmacéuticos

Los productos farmacéuticos debido a su gran cantidad, se han dividido en subgrupos manteniendo un mismo uso (grupo terapéutico) y similar estructura molecular. Estos contaminantes se distribuyen principalmente en los compartimientos de agua y suelo.

- Antibióticos

Chloramphenicol tiene un comportamiento diferente al resto del grupo de farmacéuticos, muestra una afinidad completa (100%) hacia el compartimiento aire, esto puede explicarse por su alto valor de K_H y bajos valores de K_{OC} y K_{OW} . Chlortetracycline, Doxycycline, Oxytetracycline y Tetracycline, de estructura molecular similar, tienen alta afinidad por el compartimiento agua (porcentajes de distribución > 70%) y una menor afinidad por distribuirse en el compartimiento suelo (entre 7.2 y 23.8%). Esto puede explicarse en virtud a la solubilidad alta y a bajísimos valores de la K_H , altos valores de K_{OC} y K_{OW} .

Clarithromycin, Erythromycin y Roxithromycin, similares en estructura molecular y de gran peso molecular, tienen alta afinidad por los compartimientos agua y suelo. En el orden brindado alcanzan en agua (70, 76 y 82 %) y en suelo (28, 22,

18 %), este comportamiento puede asociarse con su bajísimo valor de K_H y el acomodo de los átomos en la molécula.

Sulfadiazine, Sulfadimidine y Sulfamethoxazol, similares en estructura molecular, se reparten entre agua y suelo. En el orden presentado aumentan su porcentaje en suelo (20, 40 y 65 %) y disminuyen en agua (79, 59 y 32%), esto podría asociarse al acomodo de los átomos en la molécula. Trimetazidine, presenta alta afinidad por el compartimiento suelo (84.4%).

- Agentes beta bloqueantes (Anti-hipertensivos)

DL-Atenolol, Betaxolol, Bisoprolol y Metoprolol, similares en estructura molecular, se reparten mayoritariamente en agua (83, 64.5, 96 y 92%) y suelo (16.6, 34.7, 4 y 7.7%), esto podría asociarse al acomodo de los átomos en la molécula.

Pindolol, Propanolol y Sotalol, se concentran en los compartimientos agua (52.3, 37.3 y 95% respectivamente) y suelo (46.6, 61.3 y 4.8%). El comportamiento del Sotalol podría deberse a la existencia de un átomo de azufre y solo un anillo bencénico, en cambio el del Propanolol puede estar asociado a un menor número de átomos de nitrógeno (que le da un valor más alto de K_{OC}).

- Analgésicos / Antiinflamatorios

Aspirin, Bezafibrato, Clofibrac acid, Diclofenac, Fenoprofen, Ketoprofen, Naproxen, Gemfibrozil, Ibuprofen, de estructura molecular que puede considerarse similar se reparten en los compartimientos agua (mayoritariamente con 98.6, 33.7, 93.6, 46.8, 50, 71.5, 67.4, 48.8 y 55.7% respectivamente) y suelo: Esto está de acuerdo son los valores de solubilidad y de K_{OC} de cada contaminante, la diferencia entre los porcentajes de cada contaminante puede deberse al acomodo de los átomos en la molécula.

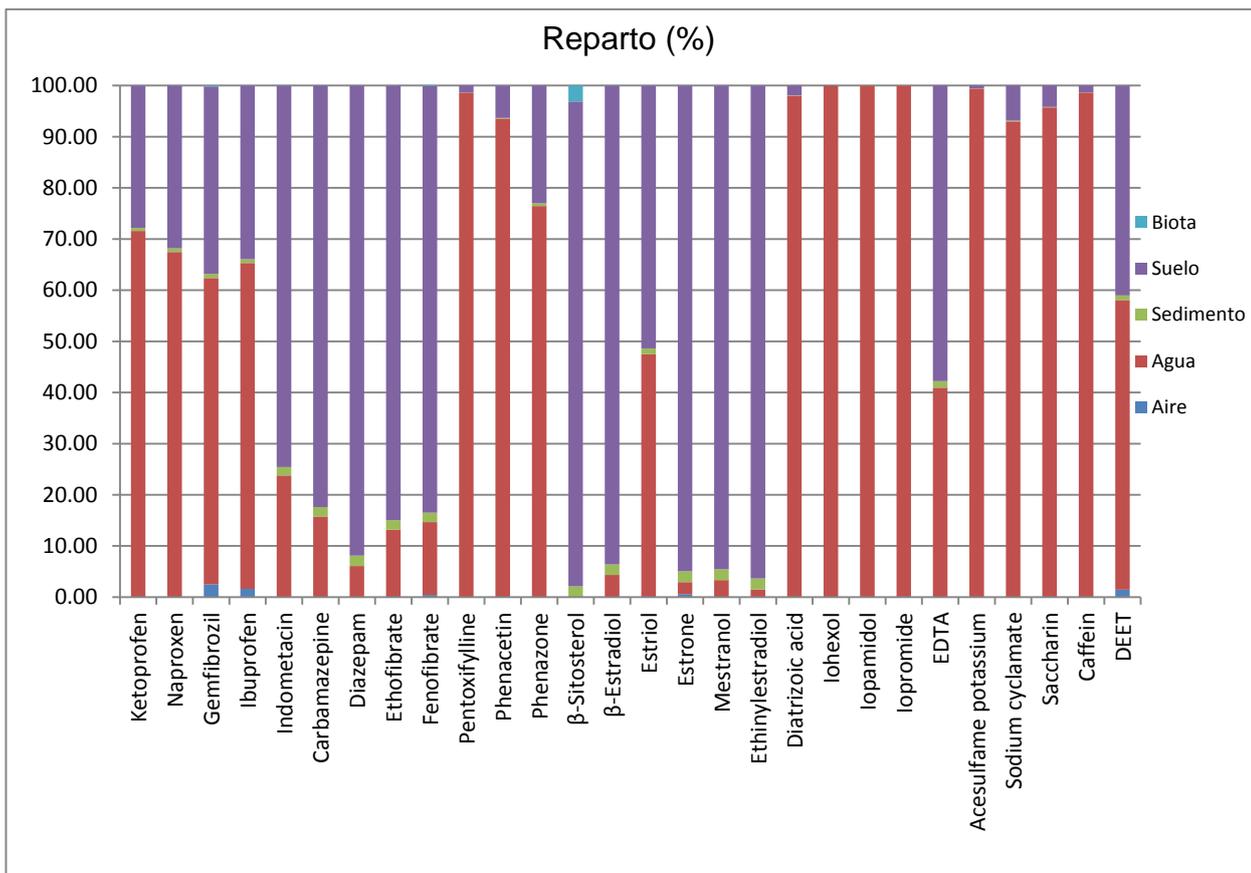


Figura 4.2-3 Distribución de contaminantes en los compartimentos (III).

El analgésico (Carbamazepine) y el sedativo (Diazepam), de estructura molecular similar se concentran prácticamente en el compartimiento suelo (por encima de 80%).

Los anticolesteremicos (Ethofibrate, Fenofibrate) y el analgésico (Phenacetin), tienen estructura molecular similar, se reparten entre suelo (mayoritariamente con 84.8, 80.2 y 6.32 % respectivamente) y agua (13.1, 13.7 y 93.5 % respectivamente). Esto puede relacionarse con el acomodo de los átomos en la estructura molecular y en el caso del Phenacetin que presenta solo un anillo bencénico. Pentoxifylline y Phenazone, alcanzan porcentajes en el compartimiento agua, mayores a 76%.

El anticolesteremico (β – Sitosterol) y los estrógenos (β – Estradiol, Estriol, Estrone, Mestranol y Ethinylestradiol) tienen estructura química similar y se reparten mayoritariamente en el compartimiento suelo (encima de 90%). Con excepción de Estriol que se reparte entre suelo (51.4%) y agua (47.5%), esto podría asociarse a su mayor cantidad de OH en la molécula.

- Agentes de contraste (rayos X)

Los agentes de diagnóstico (Diatrizoic acid, Iohexol, Iopamidol e Iopromide), tienen estructura molecular similar y son los más pesados del rango evaluado. Prácticamente en su totalidad se concentran en el agua, esto puede deberse a sus bajos valores de K_{OW} , K_{OC} y bajísima K_H .

Compuestos de estilo de vida

(Acesulfame potassium, Sodium cyclamate, Saccharin y Caffein) mayoritariamente se concentran en el agua (por encima de 90%), lo cual está de acuerdo con sus altos valores de solubilidad.

Producto de cuidado personal

DEET (repelente de insectos), se reparte entre agua (50%), suelo (36.2%) y aire (12.7%).

4.2.2 Leyes generales de distribución ambiental

Se intentó relacionar los porcentajes en cada compartimiento ambiental de cada contaminante con sus propiedades fisicoquímicas, a fin de encontrar alguna relación directa o patrón de comportamiento; obteniendo que estos porcentajes no guardan ninguna relación directa y/o clara con las siguientes propiedades: peso molecular (PM), solubilidad en agua (S), difusión en aire (Di), difusión en agua (Dw), punto de ebullición (PE) y entalpía (E). Sin embargo, las siguientes propiedades: K_H , K_{OC} y K_{OW} , parecen mostrar una dependencia clara.

Un resultado interesante encontrado es la relación entre los valores logarítmicos de los porcentajes de la cantidad de contaminante en cada compartimiento ambiental y de las principales propiedades constantes de reparto, tales como: Constante de Henry (K_H), Coeficiente de reparto entre carbono orgánico – agua (K_{OC}) y coeficiente de reparto octanol – agua (K_{OW}). Debe recordarse que la relación encontrada es válida exclusivamente para los contaminantes evaluados y para las condiciones establecidas (como: temperatura 25°C y volúmenes de compartimiento). En las figuras 4.2-4 a 4.2-8, se muestran dichas relaciones.

Porcentaje en aire y Constante de Henry (K_H)

El porcentaje del contaminante en el compartimiento aire y la constante de Henry (K_H), en sus valores logarítmicos muestran un comportamiento lineal creciente. El rango empleado para Log (K_H) es de [-23.8 a 4.29]. Sin embargo para los retardantes de llama (valores de Log (K_H) mayores a cero), el porcentaje parece establecerse cercano al 100%. Esto comprueba el carácter volátil de éstos

contaminantes. En la figura 4.2-4 se observa la variación de Log (% Aire) y Log (K_H) y la ecuación lineal que se obtiene es la siguiente (r²=0.98):

$$\text{Log (\% Aire)} = 0.93 \text{ Log (K}_H) + 0.04$$

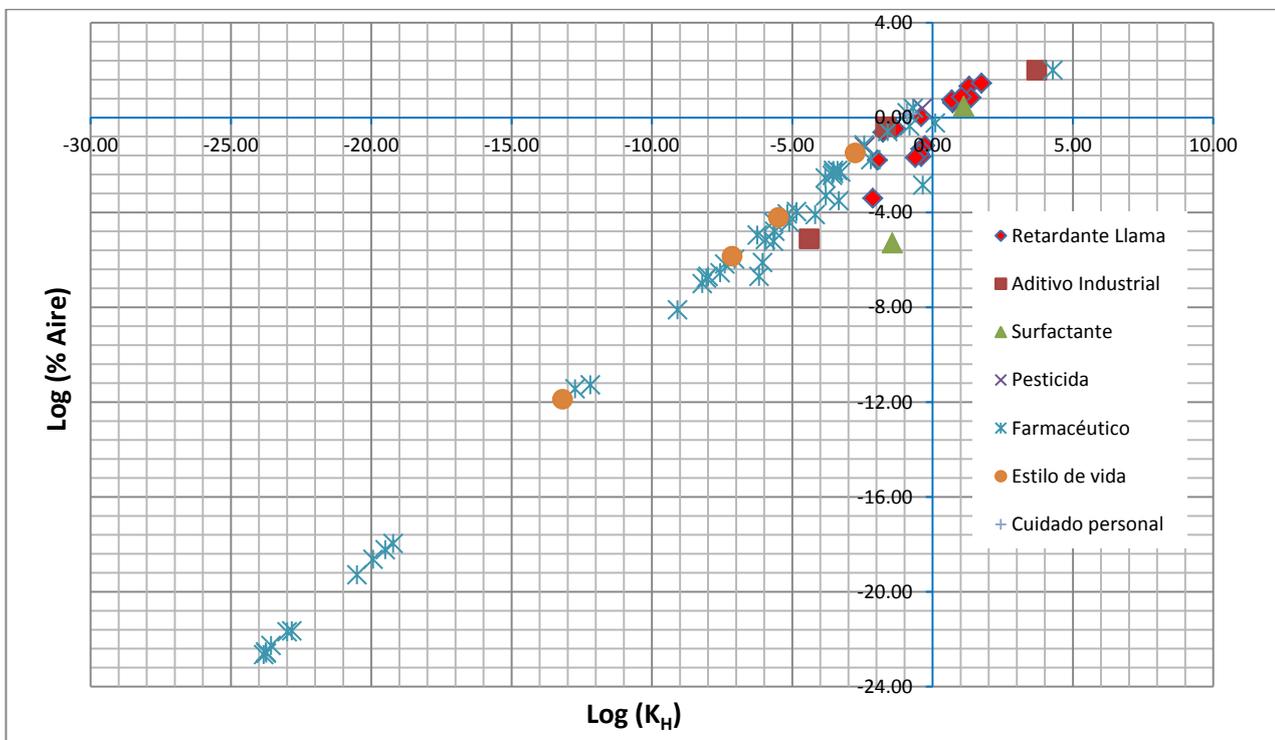


Figura 4.2-4 Relación entre el porcentaje en aire y la constante de Henry (K_H).

Porcentaje en agua y Coeficiente de reparto carbono orgánico – agua (K_{OC})

El porcentaje del contaminante en el compartimiento agua y K_{OC}, en sus valores logarítmicos, muestran un comportamiento lineal decreciente – asintótico, tal como muestra la figura 4.2-5. El rango empleado para Log (K_{OC}) es de [-2.11 a 8.01], sin embargo para valores de Log (K_{OC}) > 2.50, se observa que el porcentaje en el compartimiento agua de los contaminantes va decreciendo linealmente; y para valores de Log (K_{OC}) < 1.70, el porcentaje del contaminante en agua se puede considerar que tiende a situarse en torno al 100%. El tramo lineal es aproximadamente representado por la siguiente ecuación (r²=0.99):

$$\text{Log (\% Agua)} = -0.90 \text{ Log (K}_{OC}) + 4.33$$

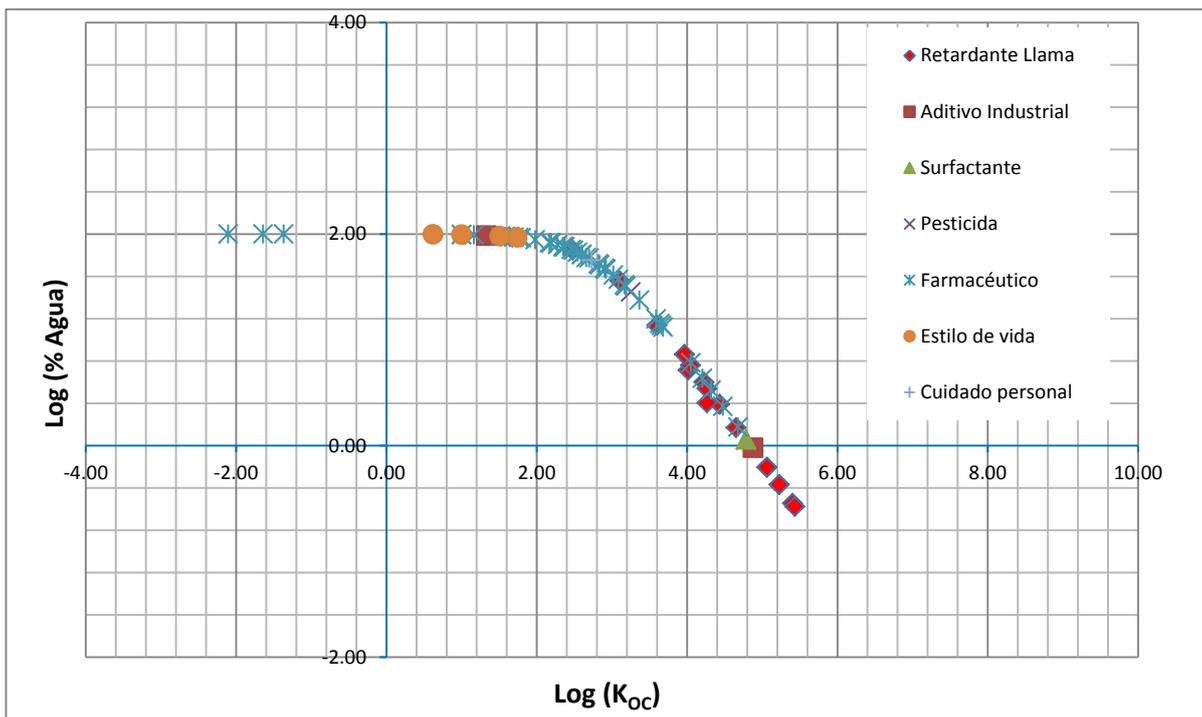


Figura 4.2-5 Relación entre el porcentaje en agua y K_{OC} .

Porcentaje en suelo y Coeficiente de reparto carbono orgánico – agua (K_{OC})

Los valores logarítmicos del porcentaje del contaminante en el compartimiento suelo y K_{OC} , muestran un comportamiento lineal creciente – asintótico, tal como se muestra en la figura 4.2-6. El rango empleado de $\text{Log}(K_{OC})$ de [-2.11 a 8.01], para los valores de $\text{Log}(K_{OC}) < 2.4$ el porcentaje en el compartimiento suelo es lineal creciente, sin embargo para valores de $\text{Log}(K_{OC}) > 3.6$, el porcentaje del contaminante en suelo tiende a establecerse en 100%. El tramo lineal es representado por la siguiente ecuación ($r^2=0.99$):

$$\text{Log}(\% \text{ Suelo}) = 0.97 \text{Log}(K_{OC}) - 0.88$$

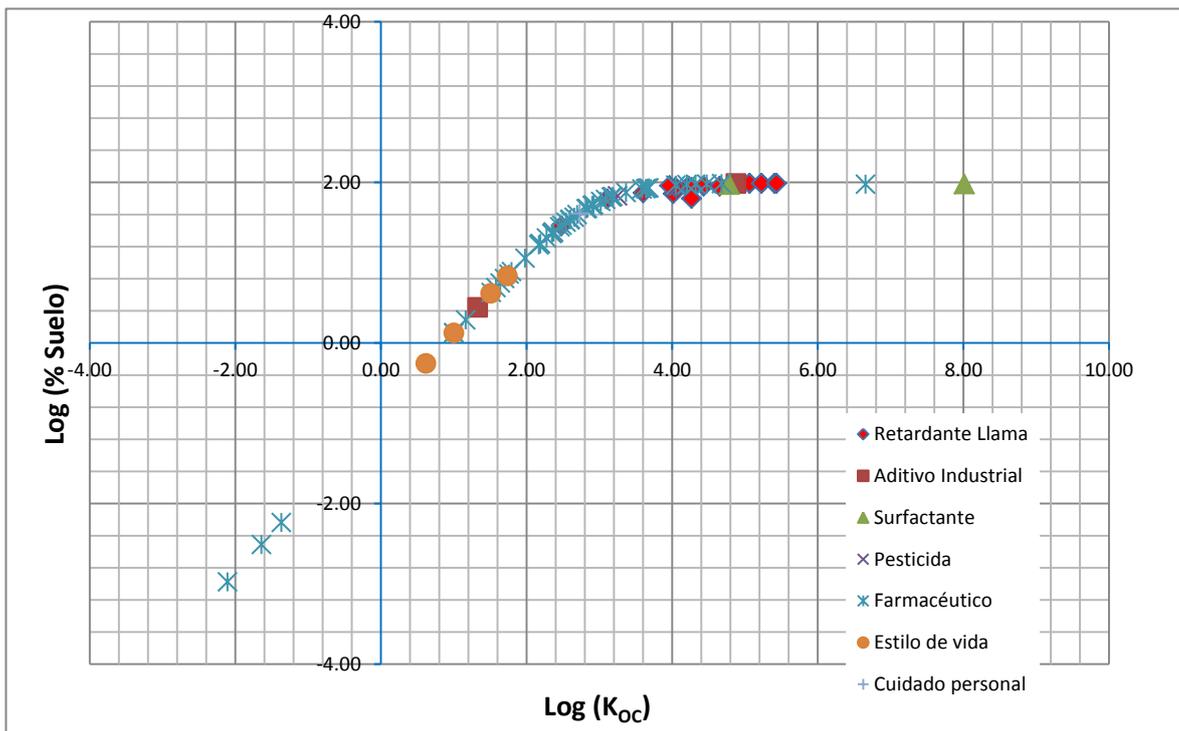


Figura 4.2-6 Relación entre el porcentaje en suelo y K_{OC} .

Porcentaje en sedimentos y Coeficiente de reparto de carbono orgánico – agua (K_{OC})

Los valores logarítmicos del porcentaje de contaminante en el compartimiento sedimentos y K_{OC} , muestran un comportamiento lineal creciente - asintótico, tal como se muestra en la figura 4.2-7. El rango de valores evaluado para $\text{Log}(K_{OC})$ es de [-2.11 a 8.01], para los valores de $\text{Log}(K_{OC}) < 2.4$, el porcentaje en el compartimiento sedimentos es lineal creciente, sin embargo para los valores de $\text{Log}(K_{OC}) > 4$, el porcentaje tiende a establecerse en 2%. El tramo lineal es representado por la siguiente ecuación ($r^2=0.99$):

$$\text{Log}(\% \text{ Sedimentos}) = 0.97 \text{Log}(K_{OC}) - 2.53$$

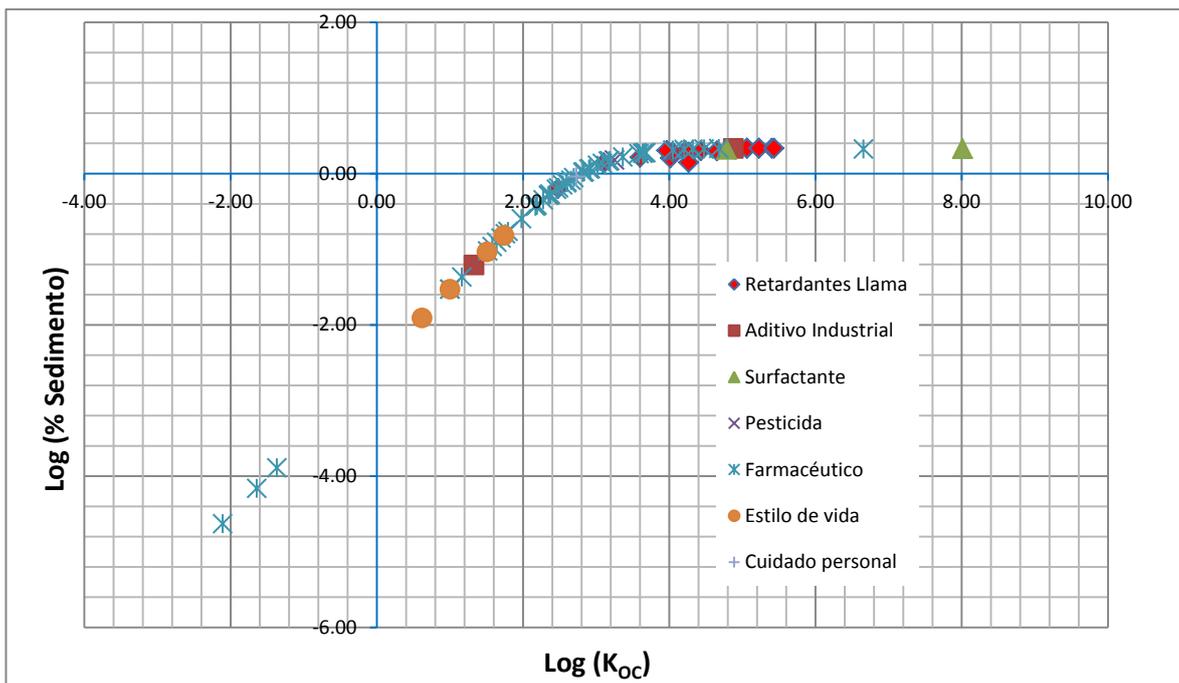


Figura 4.2-7 Relación entre el porcentaje en sedimentos y K_{oc} .

Porcentaje en biota y Coeficiente de partición octanol – agua (K_{ow})

Los valores logarítmicos del porcentaje del contaminante en el compartimiento biota y K_{ow} , muestran un comportamiento lineal creciente, tal como se muestra en la figura 4.2-8. El rango evaluado de $\text{Log} (K_{ow})$ es de [-3.86 a 10.9], los porcentajes en el compartimiento son prácticamente nulos, sin embargo para valores de $\text{Log} (K_{ow}) > 5$, se alcanza el máximo porcentaje cercano al 9%. La ecuación estimada es la siguiente ($r^2=0.90$):

$$\text{Log} (\% \text{ Biota}) = 0.75 \text{ Log} (K_{ow}) - 5.48$$

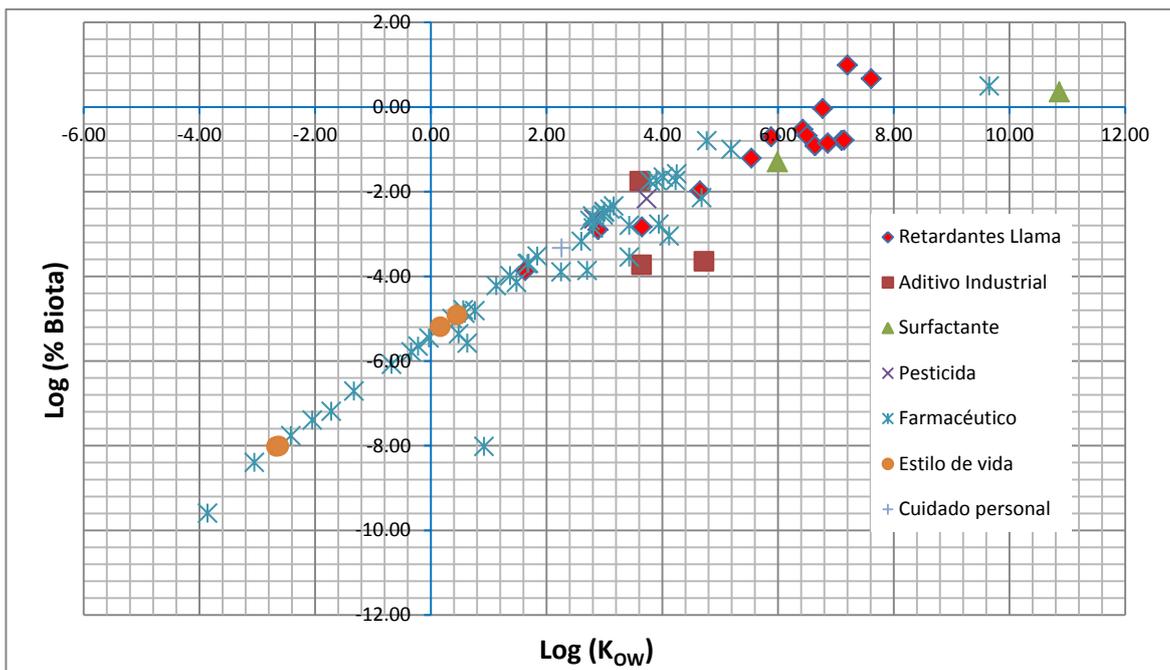


Figura 4.2-8 Relación entre el porcentaje en biota y K_{ow} .

Estas correlaciones encontradas, tienen un carácter práctico ya que de manera sencilla se puede conocer el comportamiento de un contaminante, es decir por qué compartimiento tendrá mayor afinidad. Sin embargo cabe resaltar que es necesaria una parametrización y validación para una determinada región.

4.3 EVALUACIÓN DE LOS ESCENARIOS DE EXPOSICIÓN

Para efectuar la comparación entre los COE's evaluados, se hizo el cálculo de la tasa de exposición humana (en mg contaminante/Kg persona día) para cada escenario de exposición, partiendo con una concentración del contaminante en agua de 1 $\mu\text{g/L}$, a partir de la cual se estima la concentración en vegetales, carne, leche e aire (dependiendo del uso del agua) por medio de los factores de transferencia y de volatilización (descrito en la sección 2.4.5).

4.3.1 Valores de la tasa de exposición

En la tabla 4.3-1 se muestra los 20 primeros COE's que alcanzan las mayores tasas de exposición, en orden descendente y por escenarios (referidos a las vías de ingestión e inhalación). En líneas generales, los resultados indican que los escenarios **E-01 (consumo de agua)** y **E-02 (consumo de vegetales)**, son los **más relevantes** y críticos debido a que la mayoría de los contaminantes

alcanzan mayores valores de exposición (ver Tabla 4.3.1). El escenario E-06 (inhalación en piscinas) presenta relativa importancia debido a que algunos contaminantes alcanzan grandes valores. En cuanto a los otros escenarios E-03 (consumo de carne), E-04 (consumo de leche) y E-05 (inhalación en duchas), no parecen ser tan importantes, debido a que el valor de exposición en ellos es menor. Esto podría indicar que los vegetales tienen la característica de acumular mayor cantidad de COE's. En el caso de la inhalación se puede indicar que se ven afectados por los valores de la constante de Henry, que reflejan la volatilidad de los contaminantes. Adicionalmente se observa que los mayores valores alcanzados de exposición **para el escenario E-01 corresponden a farmacéuticos, en cambio para los otros escenarios lo ocupan los retardantes de llama**. En el Anexo 5 se muestran gráficamente los resultados por COE's).

Tabla 4.3-1 Relación en orden descendente de la tasa de exposición.

E-01 Consumo de agua	E-02 Consumo de vegetales	E-03 Consumo de carne	E-04 Consumo de leche	E-05 Inhalación en ducha	E-06 Inhalación en piscina
Rango de valores de tasa de exposición (µg/Kg d)					
[2.74E-02]	[2.81E-04 a 234]	[2.19E-09 a 2.95E-04]	[2.18E-08 a 1.07E-04]	[0 a 3.04E-06]	[0 a 1.9]
Iohexol	4-tert.-Octylphenol	2,2',4',5'-Tetrabromo-biPh	2,2',4',5'-Tetrabromo-biPh	Hexachlorbutadiene	Hexachlorbutadiene
Iopamidol	β-Sitosterol	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh	2-Bromo-biPh	Chloramphenicol
Iopromide	BDE 77	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh	4-Nonylphenol	BDE 77
Acesulfame potassium	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh	BDE 47	BDE 47	Chloramphenicol	2,2',4',5-Tetrabromo-biPh
Pentoxifylline	BDE 183	BDE 77	BDE 77	BDE 77	2-Bromo-biPh
Caffein	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh	BDE 99	BDE 99	2,2',4',5-Tetrabromo-biPh	4-Nonylphenol
Aspirin	BDE 153	BDE 100	BDE 100	2,3',5-Tribromo-biPh	2,3',5-Tribromo-biPh
Diatrizoic acid	BDE154	BDE 153	BDE 153	2,4-Dibromo-biPh	BDE 47
Saccharin	BDE 47	BDE154	BDE154	BDE 47	2,4-Dibromo-biPh
Bisoprolol	BDE 99	BDE 183	BDE 183	BDE 28	BDE 28
Sotalol	BDE 100	4-tert.-Octylphenol	4-tert.-Octylphenol	Estrone	Estrone
Clofibrac acid	2,2',4',5-Tetrabromo-biPh	β-Sitosterol	β-Sitosterol	Parathion	BDE 99
Phenacetin	2,3',5-Tribromo-biPh	2,3',5-Tribromo-biPh	2,3',5-Tribromo-biPh	β-Sitosterol	β-Sitosterol
TMDD	4-Nonylphenol	4-Nonylphenol	4-Nonylphenol	BDE 99	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh
Sodium cyclamate	BDE 28	BDE 28	BDE 28	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh	2,2',4,5,5'-Pentabromo-biPh
Tetracycline	2,4-Dibromo-biPh	2,4-Dibromo-biPh	2,4-Dibromo-biPh	BDE 100	BDE 100
Metoprolol	Fenofibrate	Fenofibrate	Fenofibrate	2,2',4,4',6,6'-Hexabromo-biPh	BDE 153
Chlortetracycline	Gemfibrozil	Gemfibrozil	Gemfibrozil	Gemfibrozil	BDE154

E-01 Consumo de agua	E-02 Consumo de vegetales	E-03 Consumo de carne	E-04 Consumo de leche	E-05 Inhalación en ducha	E-06 Inhalación en piscina
DL-Atenolol	Hexachlorbutadiene	Hexachlorbutadiene	Hexachlorbutadiene	BDE 153	Gemfibrozil
Roxithromycin	Mestranol	Mestranol	2-Bromo-biPh	DEET	Fenofibrate

A continuación se mencionan los resultados por escenarios y tipología de uso de contaminantes, para E-01 (consumo de agua) se observa que los que alcanzan mayores valores son los farmacéuticos (especialmente los **agentes de contraste**) seguidos por los compuestos de estilo de vida, esto podría ser un indicativo de su potencial peligrosidad. Para el escenario E-02 (consumo de vegetales) se ha encontrado los mayores valores de la tasa de exposición para el surfactante (4-tert.-Octylphenol), el farmacéutico (β -Sitosterol) y seguidos de la mayoría de los retardantes de llama (PBB y PBDE). Los escenarios E-03 y E-04 (consumo de carne y leche), encuentran sus mayores valores en la mayoría de retardantes de llama (PBB: Tetrabromo, Pentabromo y Hexabromo, así como los PBDE). Para el escenario E-05 (inhalación en duchas), el aditivo industrial (Hexachlorbutadiene), el surfactante (4-Nonylphenol), el farmacéutico (Chloramphenicol) y seguidos por la mayoría de retardantes de llama (PBB y PBDE) alcanzan los mayores valores de la tasa de exposición. Y para el escenario E-06 (inhalación en piscinas), el aditivo industrial (Hexachlorbutadiene), el farmacéutico (Chloramphenicol), el surfactante (4-Nonylphenol) y seguidos por la mayoría de retardantes de llama (PBB y PBDE) alcanzan los mayores valores de la tasa de exposición.

Para evaluar cómo se distribuye un contaminante en los diferentes escenarios, se menciona con fines comparativos entre los contaminantes de una misma tipología de uso, los valores de la tasa de exposición humana relativa (I) se expresado como un porcentaje de la suma de todas las tasas de exposición, de modo que suman 100%.

Retardantes de Llama

Los dos grupos de contaminantes de estructura molecular similar (PBB y PBDE) tienen un mayor grado de exposición en el escenario E-02 (consumo de vegetales) ya que representan más del 95% de la tasa de exposición. Sin embargo, la excepción la muestra el 2-Bromo-BiPh, que reparte su tasa de exposición en E-06 (inhalación en piscinas, 33.87%), E-02 (consumo de

vegetales, 61.93%) principalmente. Este comportamiento de los PBB y PBDE está asociado a sus valores relativamente altos de K_{OW} y K_H en el rango evaluado.

Los contaminantes TCEP, TCPP y TDCPP, tienden a repartir su exposición entre los escenarios E-01 (consumo de agua) y E-02 (consumo de vegetales), en ese orden es creciente su tasa de exposición para E-02 y decreciente para E-01.

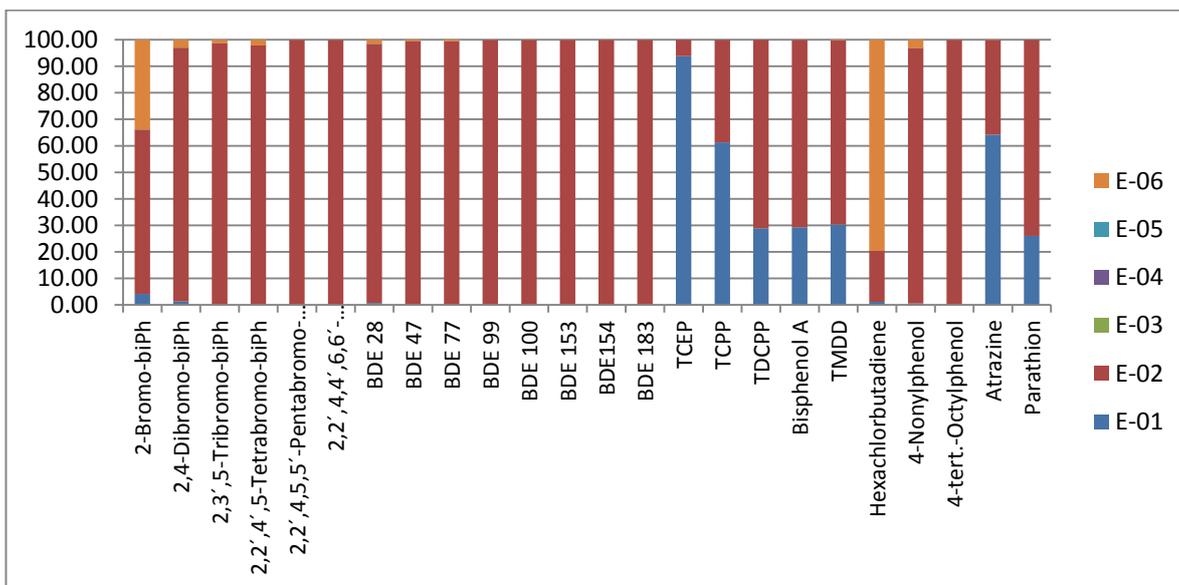


Figura 4.3-1 Porcentaje de exposición por escenario de cada contaminante (I).

Aditivos industriales

Bisphenol A, TMDD, de diferente estructura molecular muestran un comportamiento similar al tener mayor grado de exposición para los escenarios E-02 (consumo de vegetales, 70%) y E-01 (consumo de agua, 30%). En cambio Hexachlorobutadiene (HCBd) para E-06 (inhalación en piscina, 80%) y E-02 (consumo de vegetales, 18%), al parecer este comportamiento está relacionado con sus características volátiles (K_H) y de acumulación en materia orgánica (K_{ow})

Surfactantes

4 – Nonylphenol y 4 – tert.-Octylphenol, diferentes en estructura molecular, presentan igual comportamiento pues representan mayor grado de exposición bajo el escenario E-02 (consumo de vegetales), esto estaría directamente relacionado a la afinidad de sus moléculas hacia el suelo.

Pesticidas

Atrazine y Parathion, diferentes en estructura molecular, distribuyen su peligrosidad en los escenarios ingestión de vegetales (aumentando en ese orden) y agua (disminuyendo en ese orden).

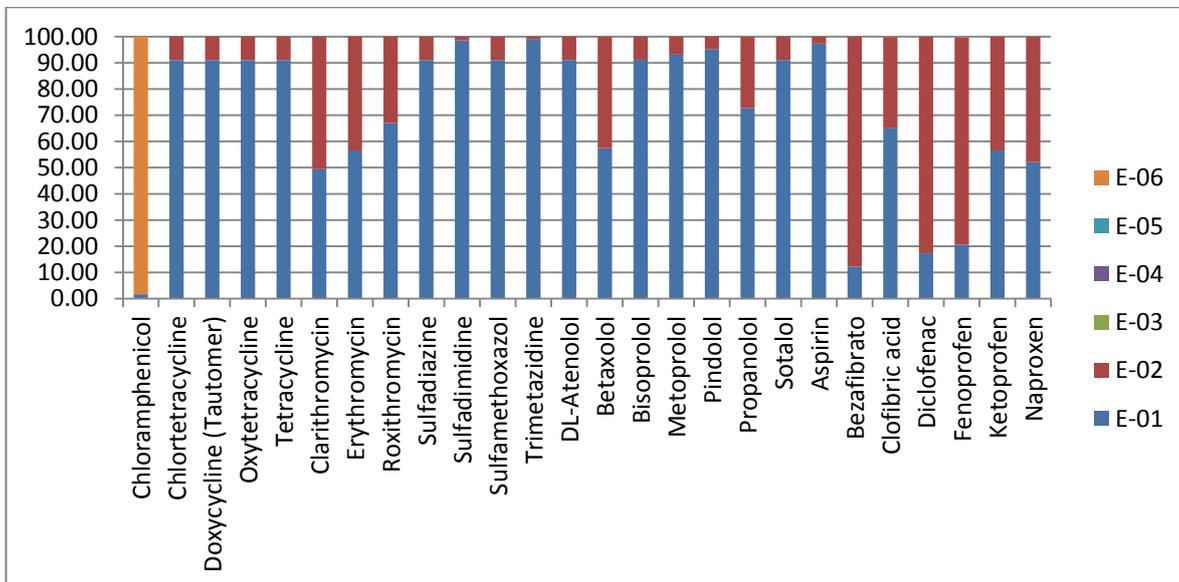


Figura 4.3-2 Porcentaje de exposición por escenario de cada contaminante (II).

Farmacéuticos

- Antibióticos

El antibiótico Chloramphenicol muestra que la mayor exposición se da a través del escenario de inhalación en piscinas (98%). Pero cabe resaltar que de acuerdo a los resultados de destino ambiental este tiende a concentrarse en el aire. Puede deberse a su alto valor de constante de Henry que le da mayor volatilidad.

Los antibióticos (Chlortetracycline, Doxycycline, Oxytetracycline y Tetracycline), de estructura molecular similar, reparten su exposición entre los escenarios de ingestión de agua (alrededor de 90%) e ingestión de vegetales (alrededor de 9%). Cabe mencionar que también de acuerdo a los resultados de destino ambiental estos tienen tendencia a concentrarse en el medio acuático.

Los antibióticos (Clarithromycin, Erythromycin y Roxithromycin), similares en estructura molecular y de gran peso molecular, distribuyen su exposición entre la ingestión de vegetales (valores entre 33 y 50%) y agua (valores entre 49 y 67%). Los antibióticos (Sulfadiazine, Sulfadimidine y sulfamethoxazol), similares en estructura molecular, alcanzan valores que representan más del 90% en la ingestión de agua y menor en ingestión de vegetales. Sin embargo en cuanto a

su destino ambiental, es variable entre su tendencia al suelo o agua. Trimetazidine presenta toda su exposición en la ingestión de agua, sin embargo tiene la tendencia a permanecer en el suelo.

- Agentes beta bloqueantes (Anti-hipertensivos)

Los anti-hipertensivos (DL-Atenolol, Betaxolol, Bisoprolol y Metoprolol), similares en estructura molecular, alcanzan su mayor exposición en la ingestión de agua, e incluso tienen mayor tendencia a permanecer el medio acuático. Sin embargo el Betaxolol es el que alcanza menor porcentaje en consumo de agua y uno significativo en ingestión de vegetales, esto es de acuerdo a su destino ambiental tiene mayor tendencia hacia el suelo y menor hacia el medio acuático. Los agentes anti-hipertensivos (Pindolol, Propanolol y Sotalol), de estructura molecular similar, alcanzan mayor porcentaje de exposición en la ingestión de agua, excepto el propanolol, esto puede deberse a su valor de Log Kow.

- Analgésicos / Antiinflamatorios

Aspirin, Bezafibrato, Clofibrac acid, Diclofenac, Fenoprofen, Ketoprofen, Naproxen, Gemfibrozil, Ibuprofen, de estructura molecular que puede considerarse similar, se distribuyen su exposición entre ingestión de agua y vegetales.

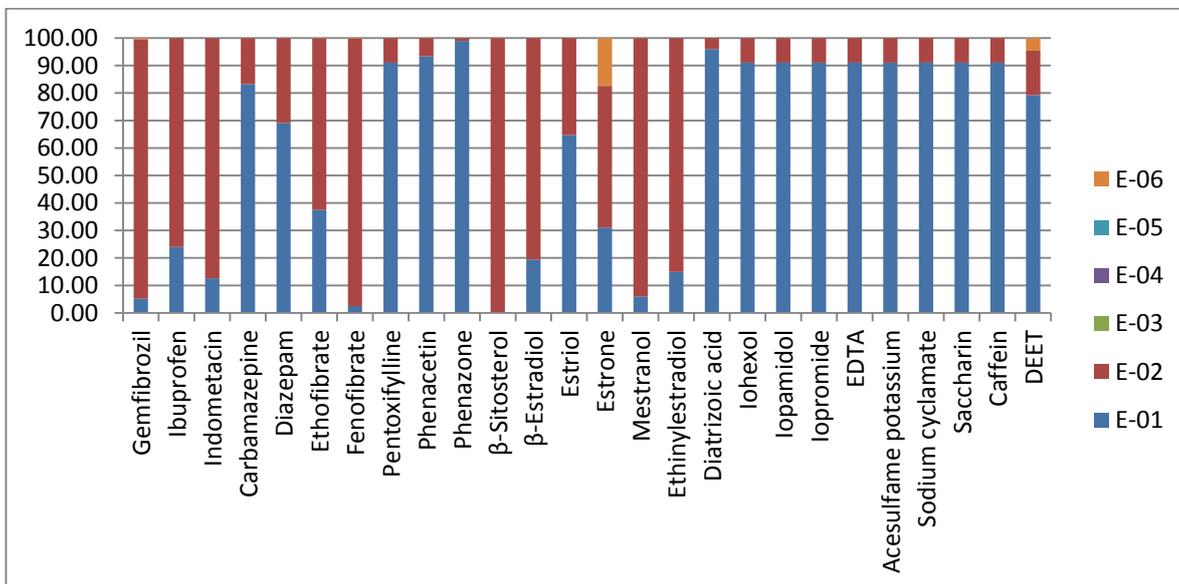


Figura 4.3-3 Porcentaje de exposición por escenario de cada contaminante (III).

El analgésico (Carbamazepine) y el sedativo (Diazepam), de estructura molecular similar, se distribuyen en ingestión de vegetales y agua, alcanzando mayor porcentaje en el consumo de agua. Por el contrario tienen mayor tendencia a concentrarse en el suelo.

Los anticolésterémicos (Ethofibrate, Fenofibrate) y el analgésico (Phenacetin), tienen estructura molecular similar, un comportamiento similar al distribuirse entre ingestión de vegetales, a excepción del fenofibrate y etofibrato que tiene mayor porcentaje en la ingestión de vegetales. Estos mayormente se concentran en el suelo.

Pentoxifylline y Phenazone, presentan similar comportamiento al distribuirse en ingestión de agua y vegetales, alcanzando mayor porcentaje en el consumo de agua.

El anticolésterémico (β – Sitosterol) y los estrógenos (β – Estradiol, Estriol, Estrone, Mestranol y Ethinylestradiol) tienen estructura química similar, presentan similar comportamiento de su exposición al distribuirse entre la ingestión de agua y vegetales, a excepción del estrone que también incluye a la inhalación en piscinas. Cabe mencionar que estos tienen tendencia a permanecer en el compartimiento suelo.

- Agentes de contraste (rayos X)

Los agentes de diagnóstico (Diatrizoic acid, Iohexol, Iopamidol e Iopromide), tienen estructura molecular similar y son los más pesados del rango evaluado. Tienen similar comportamiento al repartirse su exposición entre la ingestión de agua y vegetales, alcanzando mayor porcentaje en el consumo de agua. Cabe añadir que también se concentran en el medio acuático.

Compuestos de estilo de vida

(Acesulfame potassium, Sodium cyclamate, Saccharin y Caffein) tienen comportamiento similar al repartirse su exposición en la ingestión de agua y vegetales, siendo mayor en porcentaje para la ingestión de agua. A esto cabe añadir que su destino ambiental es el medio acuático con lo cual hacen poder considerarlos peligrosos.

Producto de cuidado personal

DEET (repelente de insectos), reparte su exposición en la ingestión de agua (79%), consumo de vegetales (16%) e inhalación en piscinas (4%).

En las figuras 4.3-4 a 4.3-6 se muestra información sobre cuales escenarios resultan importantes para cada uno de los contaminantes, entendiéndose el término “1° escenario de importancia” como el escenario donde se alcanza la máxima tasa de exposición (> 50%), “2° escenario de importancia” hace referencia aquellos escenarios donde se alcanza entre el 10 y 50% y “3° escenario de importancia” aquel donde se alcanzan los más bajos valores (<

10%) de la tasa total de exposición. Aunque el valor de la tasa de exposición sea muy bajo, esto nos permite hacer una selección de los contaminantes debido a su existencia o presencia (importante) en dos o tres escenarios.

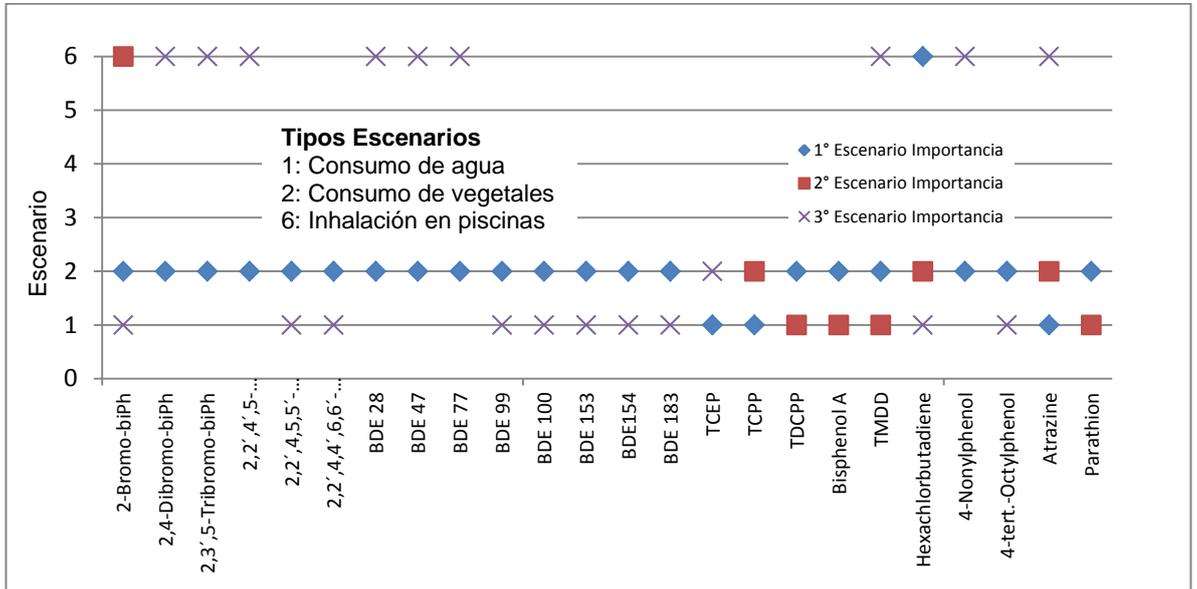


Figura 4.3-4 Escenarios de importancia para cada contaminante (I).

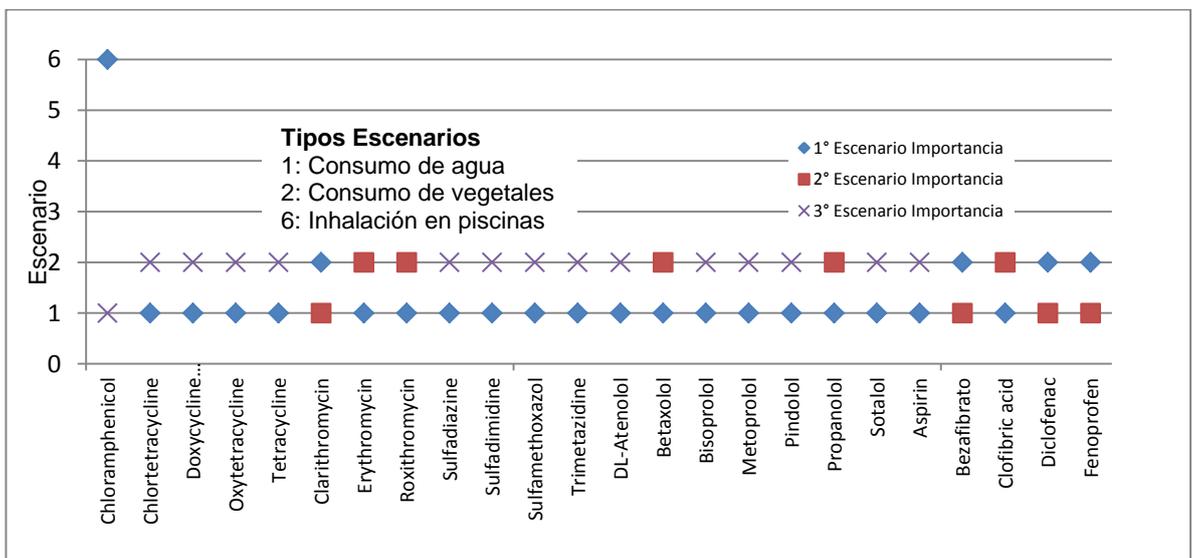


Figura 4.3-5 Escenarios de importancia para cada contaminante (II).

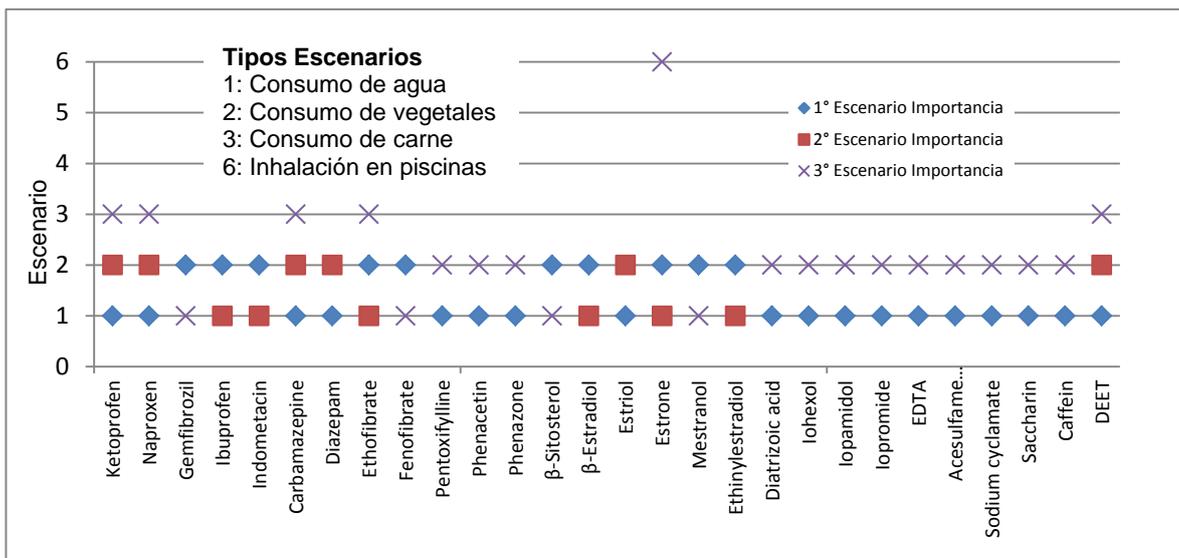


Figura 4.3-6 Escenarios de importancia para cada contaminante (III).

4.3.2 Tasa de exposición y constantes de reparto

De igual manera que las relaciones encontradas en la sección 4.3.1, en el caso de la exposición humana a los contaminantes emergentes en los escenarios evaluados, se encontró relación importante entre las tasas de exposición (escenarios E-05 y E-06) y la constante de Henry (K_H) de cada contaminante, que a continuación es detallado.

Escenario E-05: Inhalación en Ducha y Constante de Henry

Los valores logarítmicos de la tasa de exposición relativa (I_{E05}) de un contaminante para el escenario E-05 y su correspondiente Constante de Henry (K_H), tienen un comportamiento lineal creciente, tal como se muestra en la figura 4.3-6. La relación es representada por la siguiente ecuación ($r^2=0.96$):

$$\text{Log}(I_{E05}) = 0.86 \text{Log}(K_H) - 6.56$$

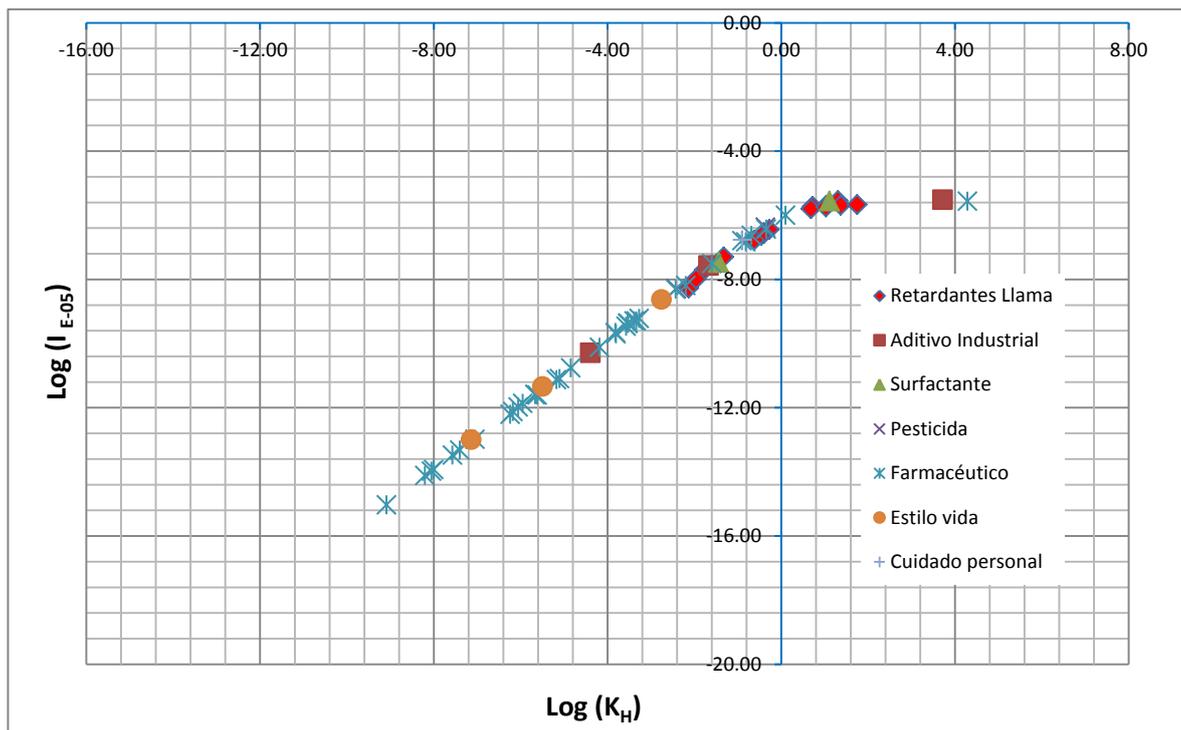


Figura 4.3-6 Relación entre el Log I_{E-05} y K_H.

Cabe resaltar que el rango de valores evaluados para Log (K_H) es de [-23.83 a 4.29], sin embargo aproximadamente para valores de Log (K_H) mayores a cero, la tasa de consumo se sitúa en valor constante de Log I_{E-05} de aproximadamente -5.5.

Escenario E-06: Inhalación en Piscinas y Constante de Henry

Los valores logarítmicos de la tasa de exposición relativa (I_{E-06}) de un contaminante para el escenario E-06 y su constante de Henry (K_H) tienen un comportamiento lineal creciente, tal como se muestra en la figura 4.3-7. Siendo este representado por la siguiente ecuación (r²=0.99):

$$\text{Log (I}_{E06}) = 0.99 \text{ Log (K}_H) - 2.03$$

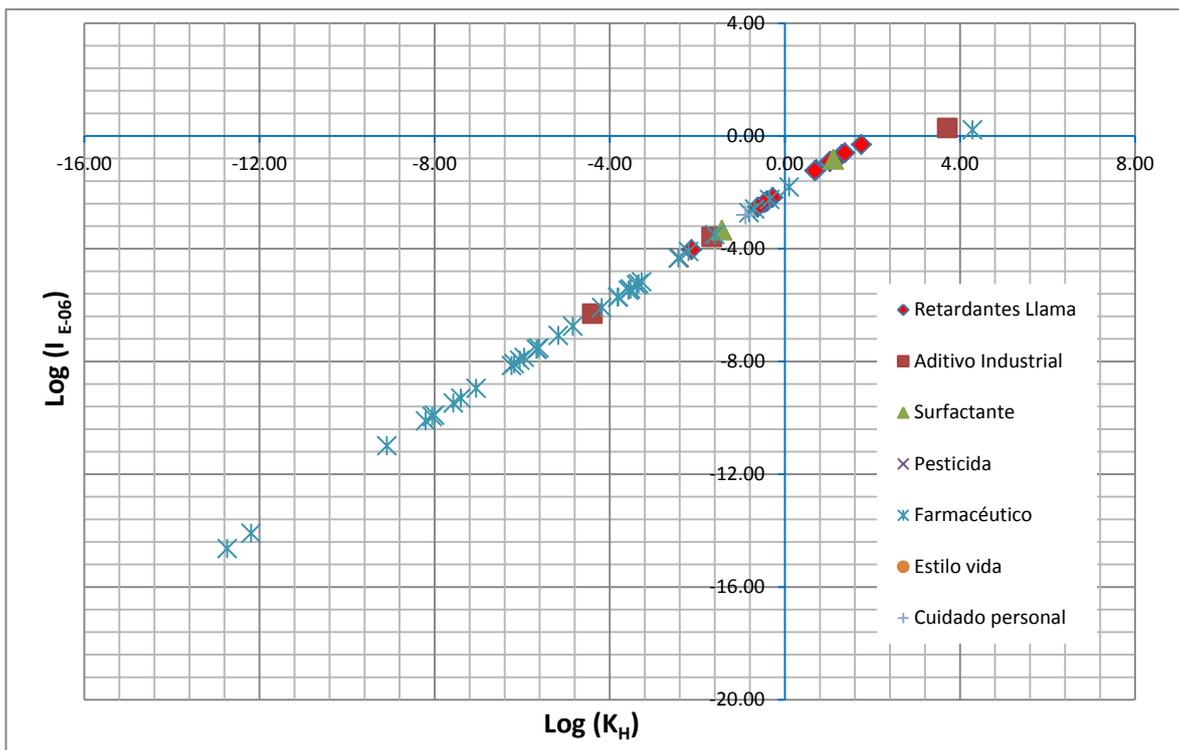


Figura 4.3-7 Relación entre el Log I_{E-05} y K_H.

Esta ecuación es válida para el rango de valores Log (K_H), sin embargo aparentemente para valores de Log (K_H) cercanos a 4, la tasa de consumo se sitúa en valor constante de Log I_{E-06} de aproximadamente 0.20.

4.4 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON DATOS BIBLIOGRÁFICOS

4.3.3 Comparación en la distribución de contaminantes en los compartimientos ambientales

Para conocer el desempeño del modelo en la predicción del reparto de los contaminantes orgánicos emergentes en los compartimientos ambientales, se recopiló información sobre la ocurrencia (concentración) de estos contaminantes en estudios realizados en diversas partes del mundo, a través del análisis de muestras (Ver Anexo 6). En la tabla 1 del Anexo 6, se muestra la lista de contaminantes reportados y sus concentraciones promedio (de esta manera disminuir las diferencias que pueden existir entre la cantidad emitida y las características físicas de las regiones donde fueron reportadas). Cabe resaltar que existen pocos estudios que reporten a todos los contaminantes previamente seleccionados en este estudio y sobretodo en algunos compartimientos no existe reporte, para dichos casos se ha considerado como no reportados (n.r.).

Basados en las concentraciones en los diferentes compartimientos (para n.r se considera un concentración igual a cero) y los volúmenes de los compartimiento del presente estudio (detallados en la sección 3.2.2) se obtuvo la masa acumulada de cada contaminante por compartimiento ambiental, obteniéndose luego la proporción relativa (porcentaje de reparto) respecto del total acumulada. En la figura 4.4-1 se muestra los resultados de reparto de los contaminantes (en promedio) en base a los reportes de estudios y en la figura 4.4-2 se muestra los resultados de reparto de los contaminantes predicha a partir del modelo empleado en este estudio.

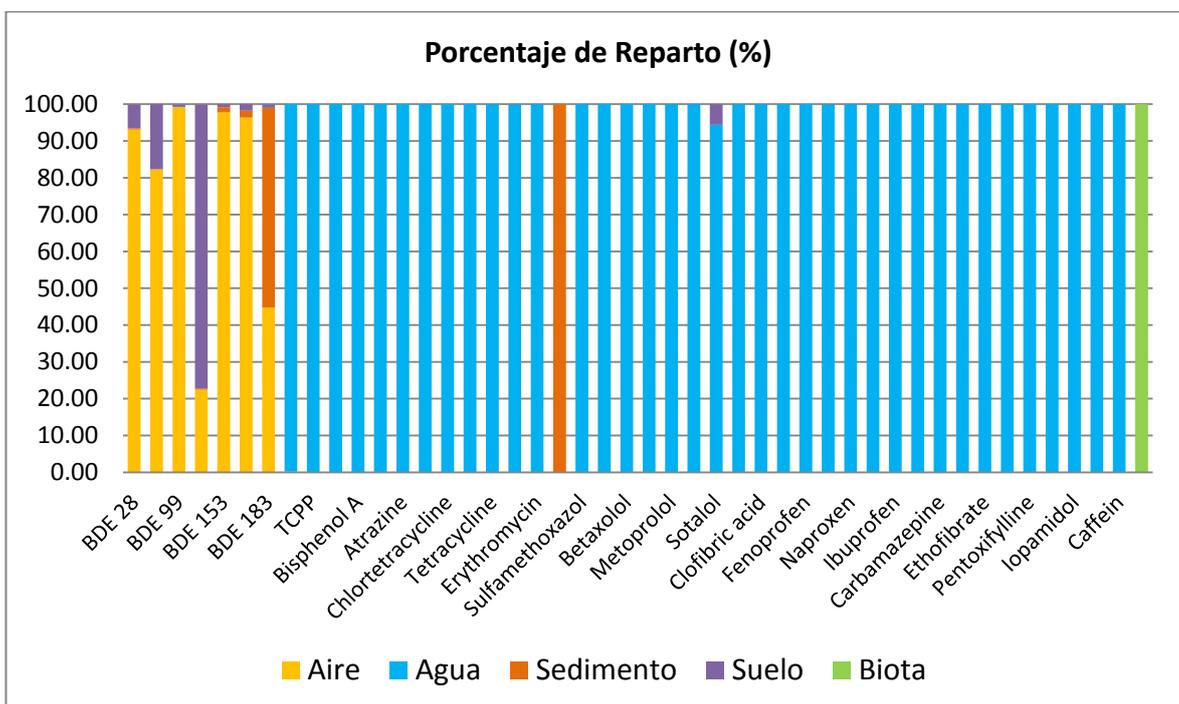


Figura 4.4-1 Reparto de contaminantes por compartimiento (estudios realizados).

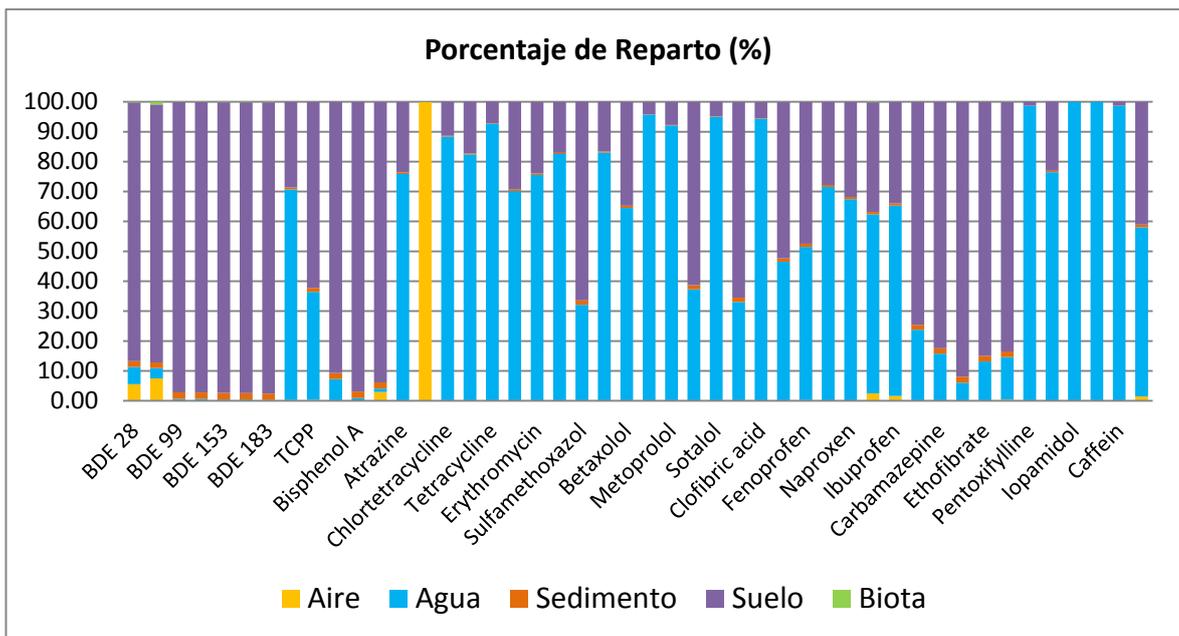


Figura 4.4-2 Reparto de contaminantes por compartimiento (modelo).

Los porcentajes de reparto del modelo en líneas generales están de acuerdo con los valores reportados. En base a los tipos de contaminantes, se comprueba que los farmacéuticos muestran su clara afinidad por el medio acuático, en cambio los retardantes de llama por el suelo y/o aire. Salvo algunas diferencias que pueden deberse a las diferencias entre la cantidad emitida, los procesos de degradación, la mezcla de contaminantes, las características propias de cada región, entre otras.

4.3.4 Comparación en la distribución de contaminantes por escenarios de exposición

Al igual que en el caso anterior, se recopiló información la presencia de los contaminantes orgánicos emergentes en los escenarios planteados de análisis (consumo de agua, consumo de vegetales, consumo de carne, consumo de leche, inhalación en ducha e inhalación en piscina) en estudios realizados en diversas partes del mundo, a través del análisis de muestras en diversos alimentos (Ver anexo 6). En la tabla 2 del Anexo 6, se muestra la lista de contaminantes reportados y sus concentraciones promedio (de esta manera disminuir las diferencias que pueden existir). Cabe resaltar que existen pocos estudios que reporten a todos los contaminantes previamente seleccionados en este estudio y sobretodo en algunos compartimientos no existe reporte, para dichos casos se ha considerado como no reportados (n.r.).

Basados en las concentraciones en los diferentes alimentos – relacionados con el escenario- (para n.r se considera un concentración igual a cero) y los parámetros de exposición (detallados en la sección 3.3.4) del presente estudio se obtuvo la tasa de exposición de cada contaminante por escenario, obteniéndose luego la proporción relativa (porcentaje) respecto del total. En la figura 4.4-3 se muestra los resultados de porcentajes de la tasa de exposición de los contaminantes (en promedio) por escenario, en base a los reportes de estudios y en la figura 4.4-2 se muestra los resultados de porcentajes de la tasa de exposición de los contaminantes predicha a partir del modelo empleado en este estudio.

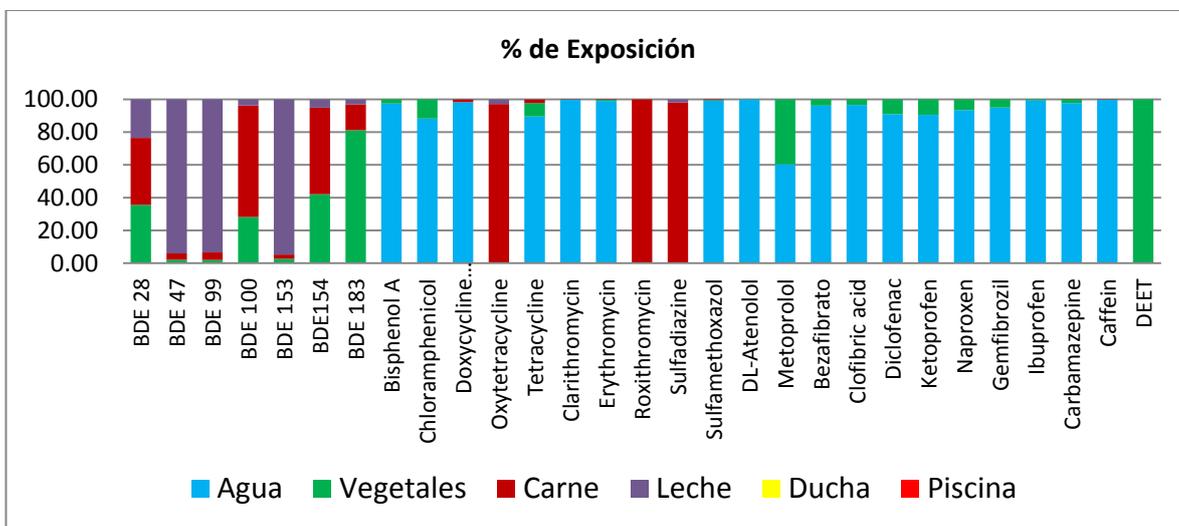


Figura 4.4-3 Exposición de contaminantes por escenario (estudios realizados).

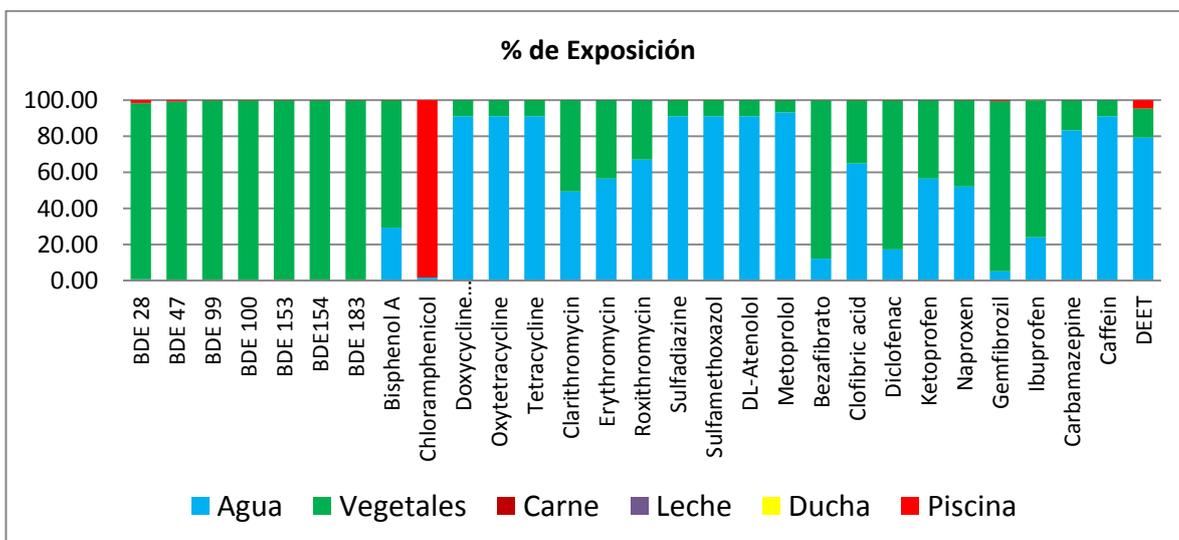


Figura 4.4-4 Exposición de contaminantes por escenario (modelo).

La presencia de los contaminantes orgánicos emergentes en los escenarios de consumo de agua y consumo de vegetales, tanto modelados como reportados son similares. En cambio sí existe un poco diferencia entre los porcentajes de la tasa de exposición del modelo con los valores reportados. En base a los tipos de contaminantes, se comprueba que los farmacéuticos muestran su alto grado de exposición por consumo de agua, en cambio los retardantes de llama presentan alto grado de exposición por el consumo de vegetales. Salvo algunas diferencias que pueden deberse a las diferencias entre la cantidad emitida, los patrones de consumo y parámetros de exposición de los alimentos mencionados y las características propias de cada región, entre otras.

A la vista de los resultados y en las pocas ocasiones que se ha podido hacer comparaciones con valores de ocurrencia detectada en la bibliografía, se puede indicar la potencialidad del modelado de fugacidad para permitir explicar en líneas generales el comportamiento sobre estos contaminantes, que muchas veces no se cuentan con sus valores experimentales de sus propiedades fisicoquímicas que definen su destino ambiental.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. En este trabajo se ha realizado una base de datos de las propiedades fisicoquímicas de 76 COE's, comprobándose que en general existe una falta de valores experimentales de sus propiedades fisicoquímicas relacionadas con el control del destino ambiental (K_H , K_{OC} y K_{OW}), en reemplazo de estos valores se cuenta con los estimados por modelos de predicción a partir de su estructura molecular. Esta carencia de información puede estar asociada a la gran cantidad de COE's y sus metabolitos, sus dificultades de determinación experimental y los altos costos asociados.
2. Son destacables el rol y la importancia de las bases de datos al proporcionar valores estimados de las propiedades fisicoquímicas de COE's, para su posterior uso en análisis de tipo preliminar sobre el comportamiento e importancia de cada COE en el medio ambiente. Sin embargo hace falta contar con metodologías estándar de validación de los mismos.
3. Un análisis preliminar de las propiedades fisicoquímicas mediante los diagramas de caja, permite indicar que retardantes de llama y surfactantes reparten su acumulación en el compartimiento aire, suelo o biota (alto valor de K_H , K_{OC} , K_{OW}), debido a su alta solubilidad los compuestos de estilo de vida, productos de cuidado personal y farmacéuticos se acumulan en agua.
4. El modelo de fugacidad aplicado muestra ser de utilidad práctica por los pocos parámetros necesarios (principalmente K_{OC} , K_H y K_{OW}) y debido a que los **resultados obtenidos (tendencia hacia un compartimiento ambiental) están de acuerdo con lo expresado en las investigaciones realizadas sobre la ocurrencia de COE's**, como en el caso del medio acuático (sección 1.1.1 y 1.1.2).
5. El destino ambiental de los COE's depende de los procesos físicos, químicos y biológicos (sección 2.3.1) que puede sufrir en el medio ambiente, por ello una evaluación integral significaría alta complejidad de modelado (ecuaciones, hipótesis, etc.). Sin embargo, **con fines de gestión o regulatorios, este modelo de fugacidad aplicado resulta ventajoso al brindarnos un primer conocimiento sobre el comportamiento de los COE's (orden de prioridad, tendencia hacia un medio en especial y principales compartimientos que están siendo afectados)**. Además se puede establecer correlaciones lineales logarítmicas entre el porcentaje de acumulación en un compartimiento y

los valores de propiedades fisicoquímicas (K_{OC} , K_H y K_{OW}) para una determinada región o sistema ambiental.

6. De modo general **los resultados indican que la mayoría de los farmacéuticos tienen una alta tendencia para acumularse o permanecer en el medio acuático**. Alcanzando mayor porcentaje de acumulación: los agentes de diagnóstico (Iohexol, Iopamidol e Iopromide), compuestos de estilo de vida (Acesulfame potassium, Caffein, Saccharin y Sodium cyclamate), los agentes anti-hipertensivos (Bisoprolol y Sotalol) y los antibióticos. **En cambio los estrógenos y analgésicos alcanzan un bajo porcentaje en medio acuático. Mientras que los retardantes de llama (PBB y PBDE) y aditivos industriales tienden a acumularse en los compartimientos aire y suelo.**
7. Los compartimientos agua y suelo resultan ser más afectados por mayor acumulación de COE's. De acuerdo al porcentaje de acumulación en un compartimiento, el orden de prioridad para el agua es: Iohexol > Iopamidol > Iopromide > Acesulfame Potassium > Caffein > Pentoxifylline > Aspirin > Diatrizoic acid > TMDD > Saccharin. Para el suelo: BDE-183 > Pentabromo-biPh > BDE 154 > BDE 153 > BDE 100 > BDE 99 > Bisphenol A > Ethinylestradiol > 4 tert Octylphenol > Estrone.
8. Los resultados obtenidos de la evaluación de la exposición de COE's en los escenarios de usos del agua analizados (tasas de exposición) **muestran concordancia general** con los valores reportados en diversos estudios experimentales realizados sobre la presencia de COE's, principalmente en consumo de agua y alimentos (vegetales, carne, leche).
9. De acuerdo a la tasa de exposición ($\mu\text{g}/\text{Kg d}$) de COE's, los escenarios más críticos son el consumo de vegetales (E-02) y consumo de agua (E-01), debido a que alcanzan los mayores valores. Estando E-02 dominado por la presencia de retardantes de llama (PBB y PBDE) mientras que E-01 por farmacéuticos. Por ello **es recomendable efectuar un análisis más detallado sobre estos escenarios (precisando mejor los parámetros de exposición, población expuesta) y además investigar sobre información toxicológica de los contaminantes para llevar a cabo un análisis de riesgo a la salud humana.**
10. El orden de prioridad de investigación de COE's puede ser sugerido a partir de los resultados de exposición. El orden prioritario de COE's para el escenario consumo de vegetales: 4 tert-Octylphenol > β Sitosterol >

BDE 77 > Hexabromo - biPh > Pentabromo – biPh > BDE 153 > BDE 153 > BDE 47 > BDE 99 > BDE 100. Para los escenarios consumo de carne y leche es: Tetrabromo biPh > Pentabromo bi Ph > Hexabromo biPh > BDE 47 > BDE 99 > BDE100 > BDE 153 > BDE 154 > BDE 183.

11. Desde el punto de vista de gestión de la calidad del agua, es preciso indicar que los COE's con mayor tendencia de acumulación en el medio acuático alcanzan los últimos lugares en el orden de su tasa de exposición en todos los escenarios evaluados (excepto consumo de agua), por el contrario los COE's con menor tendencia de acumulación al medio acuático alcanzan los primeros lugares en el orden de tasa de exposición en todos los escenarios (excepto consumo de agua). Siendo necesario poner mayor énfasis y prioridad sobre estos COE's, sus efectos toxicológicos, caracterización de propiedades fisicoquímicas, investigación, tecnologías de tratamiento en EDAR's y su posible inclusión como sustancia prioritaria en la normativa ambiental.

12. Es recomendable realizar un trabajo de mayor precisión y detalle, sobre todo mejorando las principales limitaciones del presente (falta de valores experimentales de propiedades de COE's, mayor complejidad del modelo de destino ambiental, datos sobre emisiones, mejor caracterización de escenarios, observaciones para validación, estudios de toxicología, etc.). Con la finalidad de concretar un mejor entendimiento del comportamiento de los COE's en el medio ambiente. Sin embargo, el trabajo realizado proporciona un análisis preliminar y rápido muchas veces útil para alcanzar los objetivos de proponer las medidas regulatorias, de gestión, de monitoreo futuro o de investigación adicional.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ao J., Chen J., Tian F. & Cai X. (2009) Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow River basin, China. *Chemosphere* 74 (2009) 370–376.
2. Barceló, D. & López, M. (2008) Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel Científico – Técnico de seguimiento de la política de aguas. Fundación de Nueva Cultura del Agua.
3. Booty W. & Wong I. (1996) Application of a fugacity model for assessing chemical fate in ecodistricts of southern Ontario. *Ecological Modelling* 84 (1996) 245-263.
4. Briggs, G., Bromilow R., and Evans A. (1982). Relationships Between Lipophilicity and Root Uptake and Translocation of Non-ionized Chemicals by Barley. *Pesticide Science*. Volume 13. Pages 495-504.
5. Chemspider Search and Share Chemistry, <http://www.chemspider.com/>
6. Criffoy P., Pery A. & Roth N. (2015). Perspectives for integrating human and environmental exposure assessments. *Science of the Total Environment* xxx (2015) xxx-xxx.
7. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*; L327,22.12.2000,1–73.
8. European Chemicals Agency (ECHA). 2009a. REACH guidance documents: Guidance on information requirements and chemicals safety assessment. Available at: http://guidance.echa.europa.eu/guidance_en.htm
9. European Commission (2003) Technical Guidance Document on Risk Assessment. Institute for Health and Consumer Protection. Italy.
10. Fernández, D., Carles, A. & Freixas, G. (2014) Guía técnica para la evaluación de la problemática del subsuelo asociada a compuestos órgano clorados. Agencia de Residus de Catalunya.
11. Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G. et al. (2015) Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3 (2015) 57 – 65.
12. Gokgoz S. & Aral M. (2009) A fugacity based continuous and dynamic fate and transport model for river networks and its application to Altamaha River. *Science of the Total Environment* 407 (2009) 3855–3866.

13. Gomes RL, Lester JN 2003. Endocrine disrupters in receiving waters. In: Birkett JW, Lester JN eds. Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. Pp 59-101.
14. Jurado A., Vazquez-Suñe E., Carrera J. et al (2012) Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the Total Environment* 440 (2012) 82–94
15. Kapler, R. & Welch, L. (2011) Emerging Contaminant Threats and the Great Lakes: Existing science, estimating relative risk and determining policies.[versión electrónica] Chicago: Alliance for the Great Lakes.
16. Khanal R. (1999) Chemical Contaminants in Drinking Water: An Integrated Exposure Analysis. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia.
17. Khan S. & Ongerth J. (2004) Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere* 54 (2004) 355–367.
18. La Farre M., Pérez S., Kantiani L. & Barceló D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 27, N° 11, 2008.
19. Lapworth, D., Stuart, M., Crane, E. & Hart, A. (2012) Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment* 416 (2012) 1 - 21.
20. Lapworth, D., Stuart, M., Baran N. & Ward, R. (2011) Emerging contaminants in groundwater: A review of source, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163 (2012) 287-303.
21. Lindim C., van Gils J. & Cousins I. (2015) A large-scale model for simulating the fate & transport of organic contaminants in river basins. *Chemosphere* 144 (2016) 803 – 810.
22. Lidmin C., Van Gils J. & Cousins I. (2015) Estimating emissions of PFOS and PFOA to the Danube River catchment and evaluating them using a catchment-scale chemical transport and fate model. *Environmental Pollution* 207 (2015) 97 – 106.
23. López M. & Barceló D. (s.f.) Fate and behaviour of organic contaminants in the aquatic environment. CSIC. Barcelona, España.
24. Luo Y. & Yang X. (2007) A multimedia environmental model of chemical distribution: Fate, transport, and uncertainty analysis. *Chemosphere* 66 (2007) 1396–1407.
25. Mackay D. & Paterson S. (1981). Calculating fugacity. *Environment. Science Technology*, 15: 1006-1014.

26. Mackay D., Paterson S. & Joy M. (1983) A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes. *Chemosphere*, Vol.12, No.7/8, pp 981-997, 1983.
27. Mackay D., Paterson S., Cheung B. & Brock W. (1985) Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. *Chemosphere*, Vol.14, No.3/4, pp 335-374, 1985.
28. Mackay D. & Paterson S. (1989) A model illustrating the environmental fate, exposure and human uptake of persistent organic chemicals. *Ecological Modelling*, 47 (1989) 85-114.
29. Mackay D. (2001) *Multimedia Environmental Models, The Fugacity Approach*, Second Edition, Lewis Publisher. Boca Raton.
30. Mackay, D., Webster, E., Wania, F., Arnot, J. et al. (2005) *Development and Application of Models of Chemical Fate in Canada: Modelling Guidance Document (Report N° 200501)*. Ontario: Canadian Environmental Modelling Network (CEMN), Trent University.
31. Mackay, D. & Seth R. (2005) *Fugacity modeling to predict long – term environmental fate of chemicals from hazardous spills*. Ontario: Canadian Environmental Modelling Centre, Trent University.
32. Mackay D., Ying W., Ma K. & Chi S. (2006) *Handbook of physical – chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Second Edition. Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL.
33. Martí V., De Pablo J., Jubany I., Rovira M. & Orejudo E. (2014) *Water – Air Volatilization Factors to Determine Volatile Organic Compound (VOC) Reference Levels in Water*. *Toxics* 2014, 2, 276-290.
34. Meffe R. & De Bustamante I. (2014) *Review Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy*. *Science of the Total Environment* 481 (2014) 280 – 295.
35. Petrié B., Barden R. & Kasprzyk - Hordern B. (2015), *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring*. *Water Research* 72 (2015) 3 - 27.
36. Reh R., Licha T., Geyer T., Nödler K. & Sauter M. (2013) *Occurrence and spatial distribution of organic micro-pollutants in a complex hydrogeological karst system during low flow and high flow periods, results of a two-year study*. *Science of the Total Environment* 443 (2013) 438–445.
37. Riviere G., Sirot V., Tard A. et al. (2014) *Food risk assessment for perfluoroalkyl acids and brominated flame retardants in the French population: Results from the second French total diet study*. *Science of the Total Environment* xxx (2014) xxx-xxx.

38. Sauvé S. & Desrosiers M. (2014) A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal* 2014, 8:15.
39. Schwarzenbach R. et al. (2003) *Environmental Organic Chemistry*. Second Edition. Jhon Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
40. Sorensen J., Lapworth D. et al. (2015) Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research* 72 (2015) 51 – 63.
41. Trapp S, Matthies M. 1998. *Chemodynamics and environmental modeling. An introduction*. Springer. Berlin, Germany.
42. Travis C. & Arms A. (1988) Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation. *Environmental Science Technology*, Vol. 22, N° 3, 1988.
43. Tremblay L., Stewart M., Peake B. & Gadd J. (2011) Review of the risk of emerging organic contaminants and potential impacts to Hawke's Bay (Report N° 1973, Junio 2011). Nelson, New Zealand. Cawthron Institute.
44. United Nations. 2001. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Secretary-General of the United Nations. New York, NY, US.
45. US EPA (2015). Water: Contaminants of Emerging Concern. Obtenido el 20 de Octubre de 2015 de <http://water.epa.gov/scitech/cec/>
46. US EPA (1989) Risk Assessment Guidance for Superfund Volumen I Human Health Evaluation Manual (Part A). Office of Emergency and Remedial Response. Washington D.C.
47. U.S. EPA OSW (2005). Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste and Combustion Facilities. Office of Solid Waste and Emergency Response (5305W). EPA530-R-05-006
48. US Geological Survey (2015). US-GS: Toxic Substances Hydrology Programme. Obtenido el 20 de Octubre 2015 de: <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/>
49. Warren C., Mackay D., Whelan M. & Fox K. (2005) Mass balance modelling of contaminants in river basins: A flexible matrix approach. *Chemosphere* 61 (2005) 1458–1467.
50. Zhu Y., Price O., Tao S., Jones K. & Sweetman A. (2014) A new multimedia contaminant fate model for China: How important are environmental parameters in influencing chemical persistence and long-range transport potential? *Environment International* 69 (2014) 18–27.

