

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Análisis de contaminantes emergentes orgánicos en agua residual

**Monografía previa la obtención del título de Licenciado
en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica**

Alberto Guerrón Cárdenas

Quito, 2016

CERTIFICACIÓN

Certifico que la Monografía de Licenciatura en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica, del Sr. Alberto Guerrón Cárdenas ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

MSc. Verónica Carrera

Directora de la monografía

Quito, 2 de Mayo del 2016

TABLA DE CONTENIDOS

1. Resumen	1
2. Abstract	3
3. Introducción	5
4. Desarrollo Teórico	9
4.1 Contaminación del Agua	9
4.1.2 Distribución y Uso	10
4.2 Contaminantes Emergentes	12
4.2.1 Técnicas de Muestreo	17
4.2.2 Preparación de la Muestra	20
4.2.3 Métodos Analíticos	22
Cromatografía de Gases	22
Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia	22
Técnicas de Ionización	23
Detectores de Masas	24
Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia	26
Columnas Analíticas y Fase Móvil	27
4.2.4 Métodos de Remediación	29
4.3 Contaminantes Orgánicos Persistentes	33
4.3.1 Técnicas de Muestreo	35
4.3.2 Preparación de la Muestra	36
4.3.3 Métodos Analíticos	39
Cromatografía de Gases	39
Detectores de Captura de Electrones	40
Detectores de Masas	40
GCxGC y GC rápido	41
Columnas Analíticas	42
4.3.4 Métodos de Remediación	43
5. Conclusiones	45
6. Recomendaciones	48
7. Referencias Bibliográficas	49

8. Figuras	54
9. Tablas	58

Lista de Figuras

Figura 1: Distribución del agua en la Tierra	54
Figura 2: Ciclo urbano del agua.....	55
Figura 3: Clasificación de contaminantes emergentes.....	56
Figura 4: Clasificación de contaminantes orgánicos persistentes	57

Lista de Tablas

Tabla 1. Estructura, tipo y categoría de los contaminantes emergentes más importantes	58
Tabla 2. Comparación relativa de métodos cromatográficos	64

ABREVIATURAS			
APCI	Ionización química a presión atmosférica	HSGC	Cromatografía de Gases de Alta Velocidad
CE	Contaminante Emergente	LC	Cromatografía Líquida
COP	Contaminante Orgánico Persistente	LDPE	Polietileno de Baja Densidad
DAD	Detector de Arreglo de Diodos	LLE	Extracción Líquido-Líquido
DDE	Diclorodifenildicloroetileno	LRMS	Espectrómetro de Masas de Baja Resolución
DDT	Diclorodifeniltricloroetano	MDMA	3,4-etilendioxi-metamfetamina
DEET	Dietiltoluamida	MIP	Polímero con Grabado Molecular
DLPCB	Bifenilo Policlorado Similar a Dioxina	MRM	Monitoreo de Reacciones Múltiples
ECD	Detector de Captura de Electrones	NICI	Ionización Química con Iones Negativos
ECNI	Captura de Electrones Ionización Negativa	PCB	Bifenilos Policlorados
EI	Impacto de Electrones	PCDD	Dibenzo-p-dioxina Policlorada
ESI	Ionización Electrospray	PCDF	Dibenzofurano Policlorado
FLD	Detector de Fluorescencia	POC	Pesticida Organoclorado
FT-ICR	Ciclotrón de Iones Resonantes de Transformada de Fourier	POCIS	Muestreador Integrado Químico Polar Orgánico
FWHM	Full Width Half Maximum	QTOF	Cuadrupolo Tiempo de Vuelo
GC	Cromatografía de Gases	SBSE	Extracción Sólida con Núcleo de Agitación Adsorbente
GCxGC	Cromatografía de Gases Multidimensional	SDME	Microextracción con Gota Sencilla
HAP	Hidrocarburo Aromático de Petróleo	SPE	Extracción en Fase Sólida
HCB	Hexaclorobenceno	SPMD	Dispositivo de Membrana Semipermeable
HCH	Hexaclorociclohexano	SPME	Microextracción en Fase Sólida
HRMS	Espectrómetro de Masas de Alta Resolución	SRM	Monitoreo de Reacción Sencilla
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia	UHPLC	Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia

1. RESUMEN

Los contaminantes emergentes son compuestos nuevos o que no se conocía que existían en calidad de contaminantes en el ambiente. Es un tema de creciente interés en el ámbito analítico debido a sus largas persistencias en la naturaleza además de su capacidad toxicológica tanto para organismos acuáticos como terrestres. Las principales rutas de acceso al ambiente son a través de aguas residuales descargadas a aguas superficiales directamente o después de procesos de tratamiento ineficientes y por deposiciones secas o húmedas de la atmósfera.

Los contaminantes emergentes pertinentes a este estudio incluyen a los contaminantes orgánicos degradables (farmacéuticos, hormonas esteroideas y productos de belleza y cuidado personal) y los contaminantes orgánicos persistentes (pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados).

Esta monografía se enfoca en las técnicas analíticas más importantes disponibles en la actualidad para el análisis químico de contaminantes emergentes en agua residual. Se contempla el uso de cromatografía de gases para el análisis de contaminantes orgánicos persistentes y cromatografía líquida para análisis de contaminantes orgánicos degradables, de naturaleza polar y de menor volatilidad. Diferentes detectores se pueden acoplar a estos instrumentos, no obstante los espectrómetros de masas de alta y baja resolución son preferibles en vista de que poseen sensibilidad y selectividad inigualables. Se discute igualmente las características más importantes del muestreo, extracción y purificación de muestras previas al análisis. Finalmente, se mencionan los

procesos de tratamiento más utilizados para la remoción de este tipo de contaminantes de efluentes en aguas residuales.

Palabras clave: agua residual, contaminantes emergentes, contaminantes orgánicos persistentes, cromatografía, procesos de tratamiento.

2. ABSTRACT

Emerging contaminants include new compounds or those previously unknown to exist in the environment as pollutants. Their analysis is a topic of growing interest due to the persistence that these compounds show in nature as well as the toxicity that they represent to aquatic as well as terrestrial organisms. The main access routes for these compounds into the environment are waste waters discharged either directly into surface waters or after inefficient treatment processes and through dry and wet atmospheric deposition.

The principal emerging contaminants discussed in this work include degradable organic pollutants (pharmaceuticals, steroidal hormones and personal care and beauty products) and persistent organic pollutants (organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls) which show much longer residence times in the environment.

This study focuses on the most important current analytical techniques available for the chemical analysis of emerging contaminants in waste water. Gas chromatography is the most widely used technique for the analysis of persistent organic pollutants while liquid chromatography is more applicable to degradable contaminants due to their greater polarity as well as volatility. Several kinds of detectors may be coupled to these instruments; nonetheless, high and low resolution mass spectrometers are widely used because they offer unbeatable sensitivity and selectivity. The most important characteristics concerning sampling, extraction and purification prior instrumental analysis are likewise discussed. Finally, the most significant treatment processes for the removal of these contaminants from waste water are mentioned.

Keywords: chromatography, emerging contaminants, persistent organic pollutants, treatment processes, waste water.

3. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes son un área novedosa de estudio ya que se consideran compuestos nuevos o aquellos que no se sabía que existían en el ambiente en calidad de contaminantes (Sauvé y Desrosiers, 2015). Definir cuáles son los más peligrosos, cuáles son sus fuentes o cómo removerlos del agua implica primero poder identificarlos y determinar sus concentraciones. Se consideran dos técnicas analíticas principales, el uso de cromatografía líquida para el análisis químico de contaminantes emergentes (CE's) degradables y cromatografía de gases (GC) para el análisis químico de contaminantes orgánicos persistentes (COP's). Los espectrómetros de masas son los detectores más utilizados en ambos métodos porque ofrecen alta sensibilidad incluso dentro de matrices complejas. Los procesos de oxidación avanzada, especialmente los que hacen uso de fotocátalisis con TiO_2 o hierro, ofrecen las mejores eficiencias para la remoción de este tipo de contaminantes en el agua residual.

El agua residual es la matriz de interés en este estudio porque después del consumo humano, los contaminantes dentro de este medio se eliminan a los alcantarillados municipales, y posteriormente a aguas superficiales frecuentemente sin ningún tratamiento previo. Adicionalmente, los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales que se descargan a aguas superficiales son los responsables de la contaminación, siendo estos procesos de remediación ineficientes.

Los contaminantes orgánicos degradables son compuestos polares, de alto peso molecular y baja volatilidad (Petrie *et al.*, 2015). Estos contaminantes incluyen principalmente a productos farmacéuticos, hormonas esteroideas,

productos de belleza y cuidado personal. Aunque estos productos son degradables en condiciones naturales, el hecho de que son de uso diario significa que entran constantemente al ambiente en concentraciones que pueden ser perjudiciales. En vista de que no son analizables por GC, la técnica de más uso en la actualidad es la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y de ultra alta eficiencia (UHPLC). Detectores de fluorescencia (FLD) y de arreglo de diodos (DAD) se pueden acoplar a estos métodos pero la sensibilidad que demuestran en vista de la complejidad de la matriz son insuficientes. Los detectores de masas de un cuadrupolo, triple cuadrupolo, Orbitrap y cuadrupolo-tiempo de vuelo (QTOF) son los que más se utilizan para el análisis de contaminantes orgánicos polares.

Los COP's incluyen a compuestos organoclorados como pesticidas o químicos industriales. Son moléculas altamente estables de carácter lipofílico, por lo que tienden a acumularse en los tejidos grasos de las especies más grandes de la cadena alimenticia (El-Shahawi *et al.*, 2010). La cromatografía de gases (GC) es la técnica más utilizada para este análisis en vista de que la mayoría de COP's son compuestos volátiles. Los detectores de captura de electrones fueron los primeros en acoplarse a GC por que ofrecen límites de detección bajos y sensibilidades adecuadas para el análisis de COP's (Xu *et al.*, 2013). Sin embargo, en vista a la complejidad de la matriz se utilizan cada vez más espectrómetros de masas para poder garantizar una identificación inequívoca de los contaminantes. En este aspecto, se discuten detectores de uno o triple cuadrupolo, Orbitrap, cuadrupolo-tiempo de vuelo (QTOF) y ciclotrones de iones resonantes de transformadas Fourier (FT-ICR). También se mencionan las

ventajas de utilizar sistemas de cromatografía de gases acoplados en tándem (GCxGC) y la cromatografía rápida de gases (HSGC).

Muchas plantas de tratamiento de agua residual están pobremente diseñadas para la remoción de contaminantes emergentes. Los procesos de remediación primarios y secundarios muestran eficiencias variables entre diferentes tipos de contaminantes. En cambio, los procesos de oxidación avanzada, aprovechan la formación de radicales hidroxilo para degradar incluso los contaminantes más recalcitrantes en los caudales de agua residual. El uso de catalizadores para la degradación fotolítica de los contaminantes con TiO_2 o el proceso Fenton que utiliza hierro (II) o (III) demuestran las mejores eficiencias en escala experimental de todos los procesos de tratamiento disponibles y se deben optimizar para permitir su uso en escala industrial (Klamerth *et al.*, 2010; Prieto-Rodriguez *et al.*, 2012).

En este estudio también se discuten las características que se deben considerar durante el muestreo, la preparación de la muestra, las columnas cromatográficas analíticas más utilizadas, las técnicas de ionización más importantes y las ventajas de poder optimizar la composición de la fase móvil durante separaciones de cromatografía líquida.

El conocimiento acerca de contaminantes emergentes es relativamente limitado y los recursos bibliográficos disponibles son escasos. El objetivo de esta monografía consiste en recopilar la bibliografía más relevante de la metodología de análisis instrumental de contaminantes emergentes en agua residual y mencionar los métodos de remediación más importantes para la remoción de este tipo de contaminantes. En vista de que la mayoría de estudios sobre este tema

son publicados en el extranjero, esta monografía también pretende informar a los lectores de las técnicas analíticas para la determinación de contaminantes emergentes y también de procesos de remediación disponibles en la actualidad en español.

4. DESARROLLO TEÓRICO

4.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es un excelente disolvente de sustancias polares e iones, una propiedad que se aprovecha tanto en la naturaleza como en el laboratorio o en la industria. Desafortunadamente, esta misma propiedad convierte al agua en un medio que se contamina con facilidad. Los contaminantes que ingresan a cuerpos de agua como ríos y océanos pueden transportarse en altas concentraciones a través de largas distancias. Las categorías más importantes de contaminantes del agua son: químicos orgánicos, metales pesados, ácidos, nutrientes y energéticos. Las fuentes de contaminantes químicos orgánicos más comunes incluyen el uso voluntario de herbicidas o pesticidas, derrames accidentales de hidrocarburos y descargas domésticas o industriales (Radojevick y Bashkin, 1999).

Los contaminantes emergentes pueden ser tóxicos o farmacológicamente activos inclusive en bajas concentraciones (Krueger y Selin, 2002). Además, en medios acuosos altamente contaminados el efecto sinérgico de los mismos causa mayor daño en organismos que sus correspondientes individuales (Petrie *et al.* 2014). Los compuestos organoclorados son lipofílicos, carcinógenos y debido a su alta estabilidad química tienden a bioacumularse en los tejidos grasos. Por otro lado, los contaminantes degradables interrumpen el funcionamiento apropiado de las hormonas que controlan el sistema endócrino de organismos acuáticos y terrestres (El-Shahawi *et al.*, 2010). A pesar de ser degradables en la naturaleza o mediante procesos de remediación, la concentración de fármacos o productos de belleza en el agua residual se mantiene constante porque los

contaminantes ingresan continuamente al ambiente a través de descargas domésticas o industriales.

4.1.2 DISTRIBUCIÓN Y USO

Aunque el planeta cuenta con extensas reservas de agua (aproximadamente 1,400 millones de kilómetros cúbicos), la mayor parte no está disponible para el uso humano o de organismos terrestres (Food and Agriculture Organization, 2007). En la columna izquierda de la Figura 1 se observa que la gran mayoría del agua disponible en la Tierra (96.5%) se encuentra en los océanos y debido a su alta salinidad no es apropiada para el consumo humano, la agricultura o la industria (United States Geological Service, 2016). En la misma columna se puede apreciar que las reservas globales de agua dulce son del 2.5%, sin embargo, casi toda el agua dulce está contenida en lugares de difícil acceso como glaciares, los polos y en depósitos subterráneos. El agua dulce superficial, a cargo de sustentar la vida de la mayoría de organismos terrestres, representa alrededor del 1.2% del total de agua dulce (United States Geological Service, 2016).

La columna derecha en la Figura 1 muestra la distribución del agua dulce superficial. De manera similar, la mayor parte no es accesible pues se encuentra en permafrost y otro tipo de hielo. Una cantidad relativamente importante (3.8%) de este recurso se encuentra como humedad en el suelo y es la fuente principal de agua para la vegetación terrestre. Aunque la cantidad de agua superficial en los ríos representa una porción casi insignificante de los recursos de agua dulce (0.49%), estos son la principal fuente para el consumo humano y los principales cuerpos receptores de agua residual (United States Geological Service, 2016).

Se estima que alrededor del 75% del consumo global de agua dulce se destina a la agricultura, 20% a la industria y 5% al uso doméstico (United Nations Environmental Programme, 2006). Sin embargo, en países en desarrollo, la agricultura puede ocupar hasta el 95% del consumo de agua. Conforme la población y economía mundial crecen, se anticipa una mayor demanda de alimentos, incluyendo una mayor demanda de productos cárnicos para las crecientes clases medias y por lo tanto una creciente demanda de agua dulce. Al momento, la industria alimenticia requiere entre 1 a 3 toneladas de agua para producir 1 kilogramo de cereal (Food and Agriculture Organization, 2007).

A diferencia de otros recursos naturales, el agua es renovable y se regenera a través del ciclo del agua, generalmente resumido como: condensación, precipitación, transporte y evaporación. El agua líquida se evapora para formar un gas que eventualmente regresa a su forma líquida. De manera similar, los líquidos ingeridos por animales eventualmente regresan a la tierra como desechos o productos de descomposición (Oki y Kanae, 2006). Aunque el ciclo hidrogeológico es el más conocido, en vista de que más de la mitad de la población mundial vive actualmente en zonas urbanas y que más del 70% vivirá en urbes en el 2050, el ciclo del agua urbana es cada vez más relevante (Sowby, 2014).

El ciclo urbano del agua involucra los siguientes pasos. 1) El agua se recolecta de una fuente o cuerpo de agua como ríos, lagos, reservorios artificiales o subterráneos. 2) A continuación se realiza un tratamiento del agua cruda que consiste en control microbiológico, filtraciones y procesos de sedimentación. 3) El agua potable se distribuye a través de tuberías presurizadas hacia locales domésticos o industriales dentro de las zonas urbanas. 4) El agua se utiliza en la

ciudad para actividades domésticas tales como: beber, limpieza, higiene o riego. De manera similar, las industrias utilizan este recurso para los procesos de manufactura o servicios que proveen a la comunidad. En esta etapa, el agua se contamina al adquirir grandes cantidades de diversos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. 5) Después de la etapa de uso se recolecta el agua residual mediante sistemas de alcantarillado y 6) se traslada a plantas de tratamiento de aguas residuales donde se tratan típicamente mediante procesos primarios, secundarios y/o terciarios. El ciclo del agua urbana se resume en la Figura 2 (Sowby, 2014).

4.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes (CE's) incluyen a compuestos nuevos o con muy poca información que describa su toxicidad o transporte en el ambiente. También se consideran a contaminantes de emergente preocupación, compuestos conocidos previamente pero que se ignoraba que existían en calidad de contaminantes. Finalmente, se consideran CE's a compuestos ampliamente conocidos pero que vuelven a ser evaluados conforme surge nueva información acerca de su toxicidad o técnicas de análisis (Sauvé y Desrosiers, 2014).

La definición de qué conforma un CE es amplia y como tal, grandes cantidades de diferentes compuestos y moléculas, con diversas propiedades fisicoquímicas y toxicológicas entran en esta categoría. De los aproximados 8,4 millones de compuestos químicos en circulación en el mercado, cerca de 240,000 están catalogados y su producción y uso están regulados (Muir y Howard, 2006). Definir cuáles compuestos no catalogados son potencialmente tóxicos, cuáles se pueden categorizar como contaminantes emergentes o cuáles son inocuos implica tener un conocimiento claro de qué compuestos están presentes en el

ambiente, sus cantidades exactas, propiedades fisicoquímicas y toxicología (Murray *et al.*, 2010).

Los CE's se pueden sub clasificar de acuerdo a su habilidad de sufrir degradaciones y por lo tanto, por su tiempo relativo de residencia en el ambiente. Se denominan contaminantes orgánicos degradables a aquellos compuestos que sufren degradaciones tanto fisicoquímicas como biológicas bajo condiciones naturales (Sauvé y Desrosiers, 2014). Los contaminantes más importantes en esta categoría incluyen a hormonas esteroideas, farmacéuticos y productos de higiene o belleza personal (Petrie *et al.*, 2015; Richardson y Ternes, 2011). Al contrario, los contaminantes orgánicos persistentes (COP's) no se degradan con facilidad y pueden permanecer intactos durante cientos de años (El-Shahawi *et al.*, 2010). La Figura 3 resume la clasificación de contaminantes emergentes.

Las hormonas esteroideas contaminantes más importantes son la estrona, 17 β -Estradiol, 17 α -Etinilestradiol, estigmasterol, estrógeno y colesterol. Otros productos farmacéuticos incluyen: anti inflamatorios no esteroides como el diclofenaco, acetaminofén, ibuprofeno y ketoprofeno; bloqueadores beta como el propanolol o atenolol; antiepilépticos como la carbamazapina; analgésicos tales como la oxicodona o metadona; compuestos hipnóticos como el diazepam o temazepam. Los bloqueadores solares y los repelentes de insectos son los productos de belleza e higiene personal que se encuentran como contaminantes con mayor frecuencia. Los bloqueadores solares contienen altas concentraciones de bloqueadores de radiación UV como 1-benzofenona o 2-benzofenona mientras que los repelentes contienen dietiltoluamida (DEET) (Petrie *et al.*, 2015). Las estructuras químicas de los contaminantes emergentes más importantes se muestran en la Tabla 1.

Los COP's son un amplio grupo de compuestos orgánicos de fuentes naturales o antropogénicas que poseen tales propiedades físicas y químicas que, al ser liberados al medio ambiente, permanecen intactos por periodos de tiempo excepcionalmente largos ya que son resistentes a degradaciones químicas, biológicas y fotolíticas (El-Shahawi *et al.*, 2010; Wong *et al.*, 2005). La mayor parte de COP's son compuestos organoclorados que cuentan con enlaces carbono-cloro altamente estables y conforme aumenta el número de átomos de cloro sustituidos o en grupos funcionales, son más resistente a sufrir degradaciones.

Se clasifican de acuerdo a si su fabricación fue intencional o involuntaria. Los COP's fabricados voluntariamente incluyen a los pesticidas organoclorados (POC's), tales como el diclorodifeniltricloroetano (DDT), hexaclorobenceno (HCB) y hexaclorociclohexano (HCH) que fueron, hasta fines de 1980, los pesticidas más utilizados (El-Shahawi *et al.*, 2010). De manera similar, varios tipos de bifenilos policlorados (PCB's) se fabricaron como intercambiadores de calor en capacitadores y transformadores eléctricos, retardantes de llamas o agentes plastificantes. A diferencia de los POC's y PCB's, los COP's producidos involuntariamente surgen como subproductos de reacciones de combustión o procesos químicos que toman lugar en presencia de compuestos clorados, como son las dibenzo-*p*-dioxinas cloradas (PCDD's) y dibenzofuranos clorados (PCDF's) que poseen características físicas, químicas y tóxicas muy similares (Eljarrat y Barceló, 2003). A pesar de no ser compuestos organoclorados, los hidrocarburos aromáticos de petróleo (HAP's) se consideran COP's debido a que sus estructuras cíclicas y resonantes los convierten en contaminantes altamente estables y recalcitrantes (El-Shahawi *et al.*, 2010).

Los incendios forestales y actividad volcánica son las fuentes más importantes de HAP's, PCDD's y PCDF's producidos en la naturaleza; cabe mencionar que algunos HAP's son producidos por plantas marinas y terrestres aunque estos se encuentran en cantidades traza (Aboul-Kassim y Simoneit, 1995; El-Shahawi *et al.*, 2010). Sin embargo, las fuentes naturales de este tipo de contaminantes son insignificantes en comparación con las que se producen como consecuencia de la incineración de carbón, basura, desechos químicos o clínicos, crematorios o durante la combustión de hidrocarburos (Aboul-Kassim y Simoneit, 1995). La combustión de carbón y coque es tan importante, que existe una marcada diferencia entre los niveles de este tipo de contaminantes durante el verano y el invierno, cuando las plantas eléctricas deben generar mucha más energía (Jones y de Voogt, 1999). La clasificación de los COP's se resumen en la Figura 4 y las estructuras químicas de los contaminantes más importantes se muestran en la Tabla 1.

El resto de este capítulo trata exclusivamente sobre el análisis químico de contaminantes emergentes degradables mientras que el próximo capítulo se enfoca en los contaminantes orgánicos persistentes.

La presencia de contaminantes emergentes degradables en aguas superficiales y subterráneas se ha detectado desde hace muchos años. Un estudio de cien ríos en el continente europeo encontró 35 tipos de CE's en diferentes concentraciones, y tan solo un 10% de los ríos fueron categorizados como "muy limpios" (Loos *et al.*, 2009). Este patrón de contaminación se repite alrededor del mundo, el 81% de aguas subterráneas en Estados Unidos muestran contaminación por compuestos emergentes (Barnes *et al.*, 2008). También se encuentran en los mares y océanos al igual que en los organismos que viven en

ellos (Petrie *et al.*, 2015). A pesar de que las concentraciones de CE's en aguas superficiales de países subdesarrollados son inferiores que en países industrializados, este tipo de contaminantes también se encuentran ampliamente en los recursos hídricos de América del Sur y Asia (Sodré *et al.*, 2010; Voloshenko-Rossin *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015).

Estos contaminantes representan un peligro para el medio ambiente ya que pueden alterar el funcionamiento del sistema endocrino del cuerpo humano o de animales; bloqueando, interfiriendo o acelerando las actividades que desempeñan normalmente las hormonas. A pesar de que estos contaminantes se encuentran comúnmente en concentraciones traza, inclusive bajas concentraciones pueden tener un gran impacto en el sistema endocrino de un organismo (Bolong *et al.*, 2009). Dada la complejidad del sistema endocrino diferentes tipos de compuestos pueden interactuar con él, por lo tanto, se puede esperar que en los próximos años se identifiquen muchos más contaminantes que alteran este sistema (Muir y Howard, 2006). Adicionalmente, la gran variedad de CE's en cuerpos de agua significa que los organismos viven bajo la influencia constante de contaminantes que actúan de manera sinérgica, es decir que aunque un tipo de contaminantes en concentraciones traza sea inofensivo, al combinarlo con otros el daño toxicológico puede ser mucho mayor (Petrie *et al.*, 2015).

Otros tipos de contaminantes farmacéuticos incluyen antidepresivos, antibacteriales, antibióticos, alucinógenos o preservantes. Los antibióticos representan una dificultad en particular, ya que el flujo en cuerpos de agua causa que microorganismos y bacterias que contaminan nuestros alimentos y organismos sean más resistentes a un tratamiento médico. Adicionalmente,

variedades de drogas de abuso se han encontrado en cantidades importantes tanto en aguas residuales como superficiales, subterráneas y en organismos acuáticos. Estas incluyen alucinógenos como la 3,4-etilendioxi-metamfetamina (MDMA) o estimulantes como anfetaminas, metanfetaminas o cocaína (Lai *et al.*, 2013). A pesar de que agencias ambientales reguladoras en países desarrollados como Estados Unidos, Japón o Alemania cuentan con límites y métodos de análisis para contaminantes tradicionales, muy pocos CE's figuran en sus regulaciones. La carencia de legislación se puede atribuir a las dificultades de análisis, tanto instrumental como toxicológico. En muchos casos, los estándares que permiten cuantificar con exactitud y precisión no existen para muchos compuestos emergentes (Bolong *et al.*, 2009).

4.2.1 TÉCNICAS DE MUESTREO

El muestreo es la parte más difícil del proceso analítico y frecuentemente limita la exactitud final del procedimiento (Skoog *et al.*, 2004). La dificultad yace en obtener porciones perfectamente representativas de la muestra global: una tarea particularmente difícil en un medio tan heterogéneo y dinámico como son los canales de agua residual o las aguas superficiales en general. El muestreo más utilizado comprende la recolección de varias alícuotas individuales combinadas para formar una muestra compuesta. Como tal, los resultados no reflejan un nivel de contaminación en un momento definido en el tiempo, sino una concentración promedio en el periodo que duró el muestreo, por ejemplo: contaminación mensual, semanal, horaria (Radojevick y Bashkin, 1999).

Es importante considerar condiciones climáticas que pueden resultar en la dilución de las cargas contaminantes como la lluvia, nieve o granizo. En vista de que los CE's incluyen a fármacos, también se deben considerar fluctuaciones en

la demanda y consumo de medicamentos. Por ejemplo, existe gran variabilidad en la descarga de contaminantes entre días de la semana e incluso dentro de las horas de un mismo día. La concentración de farmacéuticos es superior durante las primeras horas de la mañana, cuando se descargan los farmacéuticos metabolizados durante toda la noche. De manera similar, el contenido de antibióticos es superior durante el invierno cuando los casos de gripe son más comunes (Coutu *et al.*, 2013).

Eventos ocasionales pueden cambiar drásticamente la carga contaminante en un caudal de agua. Por ejemplo, brotes o epidemias de enfermedades como la influenza o zika resultan en que se prescriban muchos más antibióticos, antivirales o anticonceptivos (Petrie *et al.*, 2015). Igualmente, durante conciertos o festivales de música las cantidades de drogas de abuso como MDMA, anfetaminas o cocaína que ingresan a las aguas residuales son considerablemente mayores que las concentraciones cotidianas o durante otros tipos de eventos (Lai *et al.*, 2013).

Se pueden realizar estudios extendidos en el tiempo y el espacio de manera simple y barata como el dirigido por Loos *et al.* en 2009, donde se utilizaron botellas para muestrear cien ríos a través de 27 países europeos en colaboración entre 40 laboratorios (Loos *et al.*, 2009). En este caso, se debe garantizar la preservación de los analitos durante su transporte al laboratorio o previo el análisis cuantitativo. Si las muestras se recogen en botellas, estas deben ser de vidrio ámbar con tapones de teflón o de vidrio esmerilado y se debe dejar un espacio de aire dentro de la botella solo si se pretende congelar la muestra. Las botellas se deben lavar profusamente previa la toma de muestras. Esta limpieza involucra enjuagar las botellas con un solvente apolar como n-hexano y

posteriormente con solventes progresivamente más polares, como metanol y finalmente agua (Katsoyanis y Samara, 2004; Loos *et al.*, 2009). Es preferible realizar los pasos de extracción y purificación lo más pronto posible, sin embargo, para preservar las muestras durante el transporte al laboratorio se recomienda guardarlas a 4 °C y acidularlas ligeramente (alrededor de pH 2) para prevenir la degradación de los analitos. En caso de que la extracción no se realice dentro de una semana, las muestras se deben congelar a -20 °C (Loos *et al.*, 2009).

En campañas de muestreo tan amplias, los resultados están comprometidos por la variabilidad entre los flujos de los ríos en diferentes localidades. Es posible obtener resultados con mayor reproducibilidad utilizando muestreadores automáticos y proporcionales que corrigen el volumen de agua muestreada en función a variables como el tiempo y volumen de flujo de agua (Coutu *et al.*, 2013; Petrie *et al.*, 2015). Un sensor ultrasónico monitorea el nivel del agua en canales de agua residual o ríos y lo transforma a flujo con la adición de ciertos parámetros (Coutu *et al.*, 2013).

Para evitar realizar campañas de muestreo y disminuir costos de operación, las muestras se pueden recolectar utilizando muestreadores pasivos. Cartuchos de extracción en fase sólida (SPE) con fases estacionarias polares o semi polares son los más utilizados para CE's degradables, donde las marcas comerciales más importantes son Oasis HLB u Oasis MCX (Richardson y Ternes, 2011). También están disponibles los muestreadores integrados químicos polares orgánicos (POCIS), que son tubos largos con series de membranas que adsorben muchas variedades de compuestos del flujo de agua con muy buenos factores de recuperación. Adicionalmente, los polímeros con grabados moleculares (MIP) ofrecen fases estacionarias funcionalizadas con compuestos que secuestran

contaminantes específicos del flujo de agua gracias a sus sitios de adsorción que complementan la forma, tamaño o grupo funcional del analito o analitos de interés (Richardson y Ternes, 2011).

4.2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La extracción en fase sólida ofrece una alternativa rápida, barata y efectiva para la extracción de analitos de muestras de agua tanto para el análisis por cromatografía de gases como por cromatografía líquida. Las columnas preparativas o cartuchos más utilizados incluyen Oasis HLB, Oasis MCX o Strata-X de fases estacionarias polares (Loos *et al.*, 2009; Sodré *et al.*, 2010; Terzic *et al.*, 2008). La combinación en serie de dos columnas preparativas aumenta la sensibilidad de extracción; para el análisis de CE's polares la mejor combinación es utilizar una columna Oasis MCX seguida por una columna de tipo Strata-X. Extracciones tanto líquidas como en fase sólida requieren el uso exclusivo de solventes y reactivos de máxima pureza con el fin de disminuir la contaminación cruzada que se puede añadir a la muestra. Los estándares de cuantificación se deben añadir a la muestra lo más pronto posible, generalmente previa la etapa de extracción, de manera que sufran los mismos tratamientos y transformaciones que los analitos (Nurmi y Pellinen, 2011).

En el caso de que se empleen muestreadores pasivos durante la etapa de muestreo, el primer paso de la extracción de analitos estará realizado. Sin embargo, es necesario eluir los compuestos de las columnas fraccionando los analitos de acuerdo a sus polaridades, lo cual se puede hacer con eluyentes de creciente polaridad. Se utilizan cámaras de flujo de nitrógeno caliente para disminuir el volumen de solvente y concentrar los analitos al igual que para secar los cartuchos de SPE. La temperatura del gas nitrógeno de máxima pureza que

se utiliza debe estar por debajo de 50 °C para prevenir la pérdida de analitos volátiles, generalmente se trabaja alrededor de 35 °C (Nurmi y Pellinen, 2011; Terzic *et al.*, 2008; Voloshenko-Rossin *et al.*, 2015).

Para disminuir el tiempo de análisis y el uso de solventes, diferentes técnicas de micro extracción están disponibles para el análisis de CE's. Estas técnicas incluyen a sondas de micro extracción en fase sólida (SPME) impregnadas de polímeros que adsorben los analitos de interés. Otro tipo de extracción en micro escala es la extracción con una micro gota (SDME), donde una jeringa sumergida en la muestra produce una pequeña gota de un polímero líquido que secuestra los analitos de interés (Richardson y Ternes, 2011). También existen núcleos de agitación magnéticos adsorbentes (SBSE) cuyas superficies están recubiertas de polímeros que adsorben analitos (Mollahosseini *et al.*, 2016).

Algunos autores recomiendan la derivatización de hormonas esteroideas como la estrona, estigmasterol o colesterol para mejorar la sensibilidad del análisis mediante cromatografía de gases. En este caso, la derivatización se realiza mezclando la muestra con *N*-metil-*N*-(*tert*-butildimetiltrifluoroacetamida) dentro de un tubo de ensayo y sumergiéndolo en un baño de agua a 75 °C durante 15 minutos (Mol *et al.*, 2000). Sin embargo, este tipo de procedimiento resulta frecuentemente en la pérdida significativa de los analitos que se pretenden analizar y por lo tanto se recomienda evitar este tipo de metodología (Sodré *et al.*, 2010).

4.2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

CROMATOGRAFÍA DE GASES

Los contaminantes emergentes (CE's) polares son en general compuestos de alto peso molecular y baja volatilidad que no son analizables por GC. En la práctica, los analitos que sí se pueden analizar por GC están reducidos a algunas hormonas esteroideas, como el colesterol o estrona, algunos fármacos de bajo peso molecular como el triclosán o ibuprofeno y algunos filtros de radiación ultravioleta o repelentes que se encuentran en productos de belleza (Gibson *et al.*, 2007).

CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICIENCIA

Las ventajas principales de la cromatografía líquida (LC) en comparación a GC se refieren a que la técnica es más efectiva para separaciones cromatográficas de compuestos altamente polares, no volátiles o de alto peso molecular. A diferencia de GC, la composición de las fases móviles se puede optimizar para mejorar la sensibilidad de ciertos grupos de analitos y la elución en gradiente permite obtener análisis multi-residuales; es decir, la determinación de muchos analitos de características marcadamente diferentes de manera simultánea.

A pesar de que muchos compuestos farmacéuticos se pueden caracterizar acoplando cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detectores de bajo precio como el de fluorescencia (FLD) o de arreglo de diodos (DAD), y considerando que los contaminantes emergentes se encuentran en muy bajas concentraciones y que el agua residual al ser rica en especies interferentes, estas

técnicas no ofrecen selectividades y límites de detección satisfactorios (Sánchez-Ávila *et al.*, 2011).

La Tabla 2 muestra una caracterización relativa de los métodos disponibles para el análisis de contaminantes emergentes.

TÉCNICAS DE IONIZACIÓN

La técnica más utilizada es la ionización mediante electrospray (ESI), una técnica de ionización suave particularmente efectiva para el análisis de macromoléculas propensas a la fragmentación durante la ionización. Durante la ESI, se aplica un campo eléctrico fuerte que puede ser positivo o negativo dependiendo de los analitos que se pretenden detectar. En términos generales, ESI positivo se utiliza para el análisis de compuestos básicos en un pH bajo, de manera que durante la ionización se promueve la protonación y la generación de iones positivos. A diferencia, la ESI negativa se utiliza para el análisis de compuestos ácidos a un potencial superior al punto isoeléctrico de las moléculas para promover la desprotonación (Richardson y Ternes, 2011).

La optimización de potenciales eléctricos y si el potencial es negativo o positivo brinda mucha más selectividad a la técnica. Esto permite ionizar solo los analitos de interés de manera que se puedan detectar de manera más efectiva y se eliminen las interferencias que pueden potencialmente llegar a los detectores de masas. También se puede utilizar la ionización química a presión atmosférica (APCI), donde un gas ionizable de reacción, el metano y el argón son los más utilizados, que al impactar con los analitos resulta en una especie iónica cargada. Esta técnica ofrece una menor degradación térmica durante los análisis de compuestos polares o semi polares (Ferrer y Thurman, 2003).

DETECTORES DE MASAS

Los detectores de masas son capaces de eliminar problemas de coelución y permiten cuantificar contaminantes sin ambigüedades mediante métodos de dilución isotópica o adición estándar con especies certificadas deuteradas o de carbono-13. De acuerdo a su capacidad de resolución, definida como la proporción masa carga (m/z) de un pico dividida por el ancho del pico en la mitad de su altura (i.e., full-width/half-maximum o FWHM), los detectores de masa se pueden categorizar como de baja resolución (FWHM \approx 1000) o de alta resolución (FWHM \geq 10,000) (Webb *et al.*, 2004).

Los espectrómetros de masas de baja resolución (LRMS) son instrumentos con un sector analizador de masas, uno o triple cuadrupolo. Son robustos, eficientes y relativamente baratos que realizan análisis del tipo “pre-blancos”; es decir, se eligen ciertos analitos, tales como los más tóxicos o los más representativos de un cierto grupo, que se monitorean a través del análisis. La principal desventaja es que los resultados son parciales, ya que los compuestos desconocidos no se identifican mediante esta técnica, por lo tanto, no es posible analizar metabolitos o productos de degradación. Adicionalmente, su resolución solo les permite estimar la unidad de masa más cercana (Nurmi y Pellinen, 2011).

Los instrumentos de triple cuadrupolo son una incorporación reciente al campo de análisis ambiental, la técnica inclusive se consideraba insuficiente hace pocos años (Santos y Galcerán, 2003; van Leeuwen y de Boer, 2008). No obstante, además de proporcionar un análisis altamente selectivo y sensible al operar bajo el modo de monitoreo de reacción selectivo (SRM), este tipo de instrumentos pueden obtener límites de detección equivalentes o inclusive inferiores a los disponibles en HRMS y son ideales para realizar análisis de rutina

(Sánchez-Ávila *et al.*, 2011; Tang, 2013). El uso del modo de monitoreo múltiple de reacciones (MRM) en instrumento de masas acopladas en tándem permite afinar y mejorar la selectividad de los iones precursores y de los iones producto con el fin de obtener identificaciones y cuantificaciones más confiables (Zhang *et al.*, 2015).

Los espectrómetros de masa de alta resolución (HRMS) son escasos debido a su alto precio de adquisición; sin embargo, ya que estos instrumentos calculan milésimas de unidad de masa son necesarios para determinar estructuras de contaminantes verdaderamente nuevos o desconocidos como metabolitos o productos de degradación (Webb *et al.*, 2004). Estos instrumentos también llevan a cabo análisis “post-blancos” o “sin-blancos”; es decir que todos los compuestos con valores de m/z dentro de un rango definido que eluyen de la columna son ionizados, medidos y detectados durante todo el análisis. Los primeros HRMS eran los denominados detectores de masa de “doble enfoque”, ya que tenían dos sectores magnéticos analizadores de masas (Rios *et al.*, 2007). En la actualidad, los principales equipos de alta resolución que se utilizan cuentan con detectores Orbitrap, cuadrupolo-tiempo de vuelo (QTOF) y ciclotrones de iones resonantes de transformación Fourier (FT-ICR).

Los detectores Orbitrap calculan la masa a partir de la frecuencia axial durante el tiempo que los iones rotan alrededor del electrodo central dentro de la trampa. A continuación, los iones se liberan progresivamente hacia el detector en orden de relaciones masa carga crecientes (Tang, 2013). En los instrumentos con detectores QTOF, los iones son seleccionados en el cuadrupolo antes de ser separados en función a sus diferencias en energías cinéticas y tiempos de vuelo. Las principales ventajas de QTOF son el amplio rango de masas que se pueden

analizar al igual que los rápidos tiempos de adquisición de datos (Santos y Galcerán, 2003). Los instrumentos que utilizan FT-ICR usan una tecnología similar a Orbitrap, las masas se miden en función a los movimientos orbitales de los iones dentro del instrumento, pero su resolución se calcula en base de las fuerzas del campo magnético generado por grandes imanes alrededor del instrumento (Santos y Galcerán, 2003).

Los espectrómetros de masas que se utilizan para HPLC son muy similares a los que se utilizan en GC. La principal diferencia es la adición de una interfase que convierte el eluyente líquido en un gas y elimina el solvente en exceso antes de introducir los analitos al espectrómetro de masas (Skoog *et al.*, 1998). En vista de que las columnas de HPLC son considerablemente más cortas que las de GC, QTOF y trampas de iones son los detectores más utilizados debido a sus rápidos tiempos de adquisición de datos (Nurmi y Pellinen, 2011). Los instrumentos de triple cuadrupolo (LRMS) también ofrecen muchas ventajas y son progresivamente más empleados para el análisis de CE's en muestras ambientales. La Tabla 2 muestra una comparación de las capacidades relativas de las diferentes metodologías de análisis.

CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ULTRA ALTA EFICIENCIA

A pesar de que los instrumentos HPLC son efectivos (pueden separar con facilidad entre 80 a 100 compuestos), robustos y producen resultados confiables, los tiempos de análisis para muestras con muchos analitos pueden durar entre una hora a más de 100 minutos (Ferrer y Thurman, 2003; Nurmi y Pellinen, 2011). Consecuentemente, las cantidades de fases móviles que se utilizan en este tipo de instrumentos pueden llegar a ser muy importantes.

En vista de estas carencias en instrumentos de HPLC, el uso de instrumentos UHPLC se ha expandido rápidamente en los últimos años porque necesitan tiempos de análisis mucho más cortos (10-20 minutos) para análisis de más de 100 compuestos debido a que las columnas que se utilizan son mucho más cortas y las presiones de fondo que se emplean son mucho más altas (Ferrer y Thurman, 2003). El menor tiempo de residencia en la columna de separación de instrumentos UHPLC significa que los picos de los analitos son más finos. Esto también implica que se necesitan detectores con rápidos tiempos de adquisición; nuevamente, en equipos UHPLC los detectores de tiempo de vuelo son ampliamente utilizados.

COLUMNAS ANALÍTICAS Y FASE MÓVIL

El análisis de CE's se realiza con columnas apolares. En vista de que muchos de los analitos exhiben cierto grado de polaridad, este tipo de columnas permiten que los compuestos más polares atraviesen la columna de manera rápida mientras que los compuestos semi polares exhiben diferentes grados de retención dentro de la columna. Para el análisis de CE's en GC-MS o GC-MS/MS se usan típicamente columnas entre 30 y 50 metros de largo, la marca más utilizada es DB-5MS comercializada tanto por Agilent Technologies como por Sigma Aldrich (Sodré *et al.*, 2010). El sufijo "MS" en la descripción de la columna indica que la fase estacionaria se ha desarrollado para mostrar mayor estabilidad y menor sangrado durante el análisis con detectores de masas. De esta manera, no se compromete la cuantificación de analitos en concentraciones muy cercanas a la línea base.

Al contrario, el análisis de CE's mediante HPLC o UHPLC utiliza generalmente columnas de fase reversa entre 10 a 50 centímetros de largo. Las fases

estacionarias que se utilizan con más frecuencia son C8 o C18, entre las marcas más populares se encuentran las columnas Waters C18 BEH o Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18. Los equipos de UHPLC utilizan columnas ligeramente diferentes para poder soportar las presiones superiores que utiliza el equipo, Acquity produce columnas UHPLC BEH C18 para este propósito (Coutu *et al.*, 2013; Nurmi y Pellinen, 2011; Zhang *et al.*, 2015). En ambos instrumentos es posible, al igual que recomendable, utilizar una pre-columna para prolongar la vida útil de la columna de separación analítica.

A diferencia de separaciones cromatográficas por GC, las fases móviles en aplicaciones de LC se pueden diseñar y optimizar de acuerdo a las necesidades de análisis o capacidades del instrumento. La fase móvil más utilizada para el análisis de CE's por LC es fase móvil orgánica en modo gradiente, de manera que la composición de la fase móvil comience con una mayor proporción de fase acuosa (alrededor del 90%) y conforme continúa el análisis, se incrementa la proporción de fase orgánica hasta eluir con solvente enteramente orgánico (Loos *et al.*, 2009).

Las mejores eficiencias de ionización por ESI se obtienen si las especies de interés ya se encuentran ionizadas en la fase móvil. Se utilizan fases móviles con pH básico para analizar compuestos básicos mediante ESI en modo positivo y fases móviles con aditivos ácidos para el análisis de compuestos mediante ESI modo negativo (Nurmi y Pellinen, 2011). Para el análisis de compuestos básicos, el aditivo que se utiliza con mayor frecuencia es el amoníaco, que permite simultáneamente aumentar el pH a un nivel básico y durante la ESI, los analitos son más propensos a formar aductos de amonio en lugar de aductos con sodio o protones, de esta manera es más fácil reconocer a las especies de interés y se

logra una mayor sensibilidad del método (Diaz-Cruz *et al.*, 2009). Sin embargo, el pH de la fase móvil deriva hacia un pH neutro con el tiempo debido a que el amoníaco se evapora de la solución. Por este motivo, es recomendable utilizar bicarbonato o acetato de amonio, porque producen un efecto buffer mucho más efectivo y mantienen el pH de la fase móvil constante por un mayor tiempo (Nurmi y Pellinen, 2011).

Para ESI en modo negativo, los aditivos más comunes para disminuir el pH de la fase móvil son el ácido fórmico y el ácido acético, aunque el ácido acético muestra mejores eficiencias de ionización. En ambos casos, las concentraciones de estos aditivos son mínimas, alrededor del 0.1% de acetato o bicarbonato de amonio y alrededor del 0.05% de ácidos fórmico o acético. Los solventes orgánicos que se utilizan más frecuentemente en las fases móviles son acetonitrilo y metanol grado HPLC (Nurmi y Pellinen, 2011).

Como regla general, cuando el número de analitos es alto o sus estructuras químicas difieren ampliamente, la optimización de métodos de análisis en HPLC o UHPLC se convierte en un proceso difícil y complejo. Por lo tanto, el procedimiento final que se emplea es generalmente un compromiso entre varios factores experimentales: retención del analito, forma de los picos, resolución, tiempo de análisis, eficiencia de ionización, etcétera.

4.2.4 MÉTODOS DE REMEDIACIÓN

A pesar de que muchas de las sustancias que se discuten en esta sección son degradables bajo condiciones ambientales naturales, en vista de que estos productos se usan a diario y se descargan constantemente a aguas residuales y superficiales, no es necesario que los contaminantes sean persistentes para ser

tóxicos para el ambiente. Las plantas de tratamiento de aguas residuales están diseñadas para la remoción de contaminantes tradicionales y su desempeño en este aspecto es satisfactorio. Sin embargo, estas plantas están muy poco preparadas para tratar contaminantes orgánicos emergentes, tanto polares como apolares. Ya que los CE's incluyen a grandes cantidades de compuestos con propiedades fisicoquímicas marcadamente diferentes, el éxito relativo de un tratamiento depende de qué tan bien los procesos se adaptan a las características de cada contaminante. Los procesos de tratamiento disponibles para la eliminación de CE's incluyen procesos fisicoquímicos, biológicos y de oxidación avanzados.

Los procesos primarios en plantas de tratamiento, que remueven contaminantes mediante floculación y coagulación con sulfato de aluminio o sulfato férrico, son altamente inefectivos en la remoción de CE's de aguas residuales (Bolong et al., 2009). El proceso fisicoquímico que muestra el mejor rendimiento utiliza carbón activado granular o en polvo. Debido a la gran área superficial del carbón activado, este compuesto demuestra tener muy altas capacidades de adsorción, particularmente para contaminantes orgánicos hidrofóbicos en agua residual. Es un reactivo barato y ampliamente disponible que también se puede fabricar para satisfacer las demandas específicas del proceso, en el tratamiento de CE's en aguas residuales, la eficiencia de remoción de contaminantes puede alcanzar el 90% (Bolong *et al.*, 2009). Sin embargo, debido a la naturaleza del agua residual, rica en muchos otros tipos de contaminantes hidrofóbicos, materia orgánica y oxígeno disuelto, los poros del carbón activado se pueden saturar y pierden su capacidad de remover contaminantes del flujo de agua (Petrie *et al.*, 2015).

Los procesos de tratamiento biológico se realizan principalmente con lodos activados durante tratamientos secundarios (Bolong *et al.*, 2009). Los compuestos más hidrofóbicos se remueven con mayor eficiencia durante este proceso, por lo que es posible obtener eficiencias de remoción tan altas como el 95% para el ibuprofeno, o menos del 10% para hormonas esteroideas (Terzic *et al.*, 2008). La eficiencia de tratamiento de lodos activados también depende del equilibrio de partición de los contaminantes entre la fase acuosa y la fase sólida, una vez que estos se saturan, la adsorción de contaminantes se detiene. Para favorecer la remoción de fármacos mediante adsorción con lodos activados, es necesario reducir el pH del medio ya que alrededor de un pH neutro la mayoría de medicamentos permanecen disueltos en la fase acuosa (Bolong *et al.*, 2009). Los altos costos de operación que implicaría el uso de grandes cantidades de ácidos para disminuir el pH de aguas residuales en plantas de tratamiento impiden su uso.

La mayor parte de procesos avanzados de oxidación utilizan combinaciones de oxidantes e irradiación ($O_3/H_2O_2/UV$) o catálisis e irradiación (Fe^{2+}/H_2O_2 ; UV/TiO_2) (Klamerth *et al.*, 2010). La remoción de CE's sucede mediante la generación de radicales de hidroxilo altamente reactivos que pueden degradar la mayor parte de contaminantes orgánicos eliminando dióxido de carbono como producto de reacción. Estos procesos son altamente efectivos, sin embargo, la degradación de estos contaminantes no significa una remoción de la toxicidad, ya que los productos resultantes pueden seguir siendo tóxicos o farmacológicamente activos.

Los procesos de tratamiento fotocatalíticos presentan varias ventajas en relación a procesos de oxidación con ozono o peróxido de hidrógeno. El TiO_2 es

el catalizador más utilizado ya que permite aumentar las constantes de degradación por factores de hasta 500, posee características fisicoquímicas altamente estables y es un reactivo de muy bajo precio con alta pureza (Doll y Frimmel, 2005). El proceso Fenton, que aprovecha la reacción de hierro(II) o (III) con peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo, también demuestra muy altas eficiencias de degradación de CE's en bajas concentraciones (Klamerth *et al.*, 2010). En ambos casos, los estudios se dirigen hacia optimizar las condiciones del proceso de tratamiento para poder obtener la mayor eficiencia de remoción bajo condiciones lo más cercanas a las naturales que se puedan conseguir. Es decir, utilizando las menores cantidades posibles de TiO_2 o hierro, aprovechando la radiación ultravioleta que incide sobre la Tierra de manera natural y manteniendo la matriz alrededor de un pH neutro (Doll y Frimmel, 2005; Prieto-Rodriguez *et al.*, 2012).

Las características de los reactores donde se realizan los tratamientos influyen en la eficiencia del proceso. Por ejemplo, el diámetro del tanque de irradiación pueden ampliarse, en teoría, a los volúmenes necesarios para el tratamiento de agua residual sin comprometer la eficiencia de remoción del TiO_2 (Prieto-Rodriguez *et al.*, 2012). Es importante mencionar que estos tratamientos solo se han estudiado en simuladores de plantas de tratamiento de agua o en plantas piloto y sus resultados en el tratamiento de agua residual a gran escala no están confirmados. Dada la naturaleza compleja de la matriz, se recomienda utilizar este tipo de procedimiento como parte de un tratamiento terciario, al final de procesos convencionales (Bolong *et al.*, 2009).

4.3 CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES

Los COP's son compuestos hidrofóbicos y lipofílicos, es decir, su transporte en la fase acuosa está reducido a bajas concentraciones. A pesar de esta limitación, el agua puede contener y transportar estos contaminantes ya que migran con facilidad a la materia orgánica y sólidos suspendidos en el agua. Como consecuencia, un agua rica en materia orgánica y sólidos es más propensa a contener COP's. También son volátiles bajo condiciones ambientales y pueden entrar a la atmósfera como gases o depositarse en partículas sólidas en el aire y de esta manera propagarse a través de largas distancias.

En vista de que los contaminantes persisten en el ambiente, el ciclo de volatilización-deposición puede repetirse varias veces (El-Shahawi *et al.*, 2010). Una vez que los contaminantes llegan a regiones frías donde no son capaces de volatilizarse, se concentran en lechos de ríos y mares, en glaciares y en los suelos antes de transmitirse con facilidad a plantas, animales y personas. Ya que las degradaciones de estos compuestos son tan lentas, la contaminación en sumideros persistirá por mucho tiempo inclusive si se detienen todas las emisiones (Jones y de Voogt, 1999). La clasificación de los COP's se discute en la sección 4.2 y se resume en la Figura 4.

Como resultado de su gran estabilidad biológica, son compuestos bioacumulables y la magnitud de su toxicidad aumenta a través de la cadena alimenticia (Krueger y Selin, 2002). Es decir, los animales más afectados son aquellos en los niveles superiores de la cadena alimenticia, tal es el caso de las aves de presa, peces de gran tamaño y seres humanos. Aunque todos los efectos tóxicos de los COP's en el organismo son desconocidos, concentraciones

elevadas en el cuerpo pueden producir cáncer o alteraciones en los sistemas inmunológicos y endocrinos (Zhang *et al.*, 2009).

Durante la Primera Guerra Mundial se desarrollaron ingeniosos procesos químicos para producir formidables arsenales de armas químicas compuestas principalmente de moléculas organocloradas (Everts, 2015). A principios de la década de 1920, algunos de estos procesos se aplicaron a la fabricación comercial de químicos destinados a mejorar la producción de cultivos y alimentos, proteger la salud pública y expedir ciertos procesos industriales (Krueger y Selin, 2002).

Entre las décadas de 1970 y 1990, se promulgaron tratados internacionales con el fin de promulgar el conocimiento sobre la toxicidad y transporte de COP's y eventualmente establecer legislaciones internacionales que regulen la reducción o restricción de la producción en la mayoría de países industrializados (Jones y de Voogt, 1999; Krueger y Selin, 2002). Sin embargo, muchos continúan en uso en países en desarrollo en regiones como África, Sudamérica y el sudeste de Asia. Debido a las condiciones tropicales de estas zonas contaminantes, se estima que gran parte de los COP's liberados al ambiente migran en la atmósfera hasta regiones frías muy lejanas de las fuentes de contaminación donde se depositan permanentemente (El-Shahawi *et al.*, 2010).

Desde los años sesenta China ha sido un prolífico productor y consumidor de COP's, particularmente de pesticidas, como el DDT, para desarrollar su inmensa agroindustria (El-Shahawi *et al.*, 2010). Los COP's producidos como resultado de la rápida y masiva urbanización e industrialización se descargan en ríos y mares mientras que las personas se contaminan generalmente ingiriéndolos en sus

alimentos (Zhang *et al.*, 2009). Como consecuencia, en un estudio realizado en 19 países, el contenido de DDT y su metabolito DDE (Diclorodifenildicloroetileno) en leche materna está presente en la población China en cantidades significativamente superiores que en el resto de países estudiados. Adicionalmente, las poblaciones en ciudades costeras como Hong Kong y Guangzhou mostraron concentraciones más altas de DDT que en otras ciudades chinas, posiblemente porque su dieta incorpora un mayor consumo de carne y pescado (Wong *et al.*, 2005).

En el 2001, la Convención de Estocolmo establece que los 92 países signatarios se comprometen a reducir o eliminar las emisiones de los 12 COP's más importantes. Entre los químicos restringidos se incluyen a 10 producidos intencionalmente: aldrina, endrina, clordano, DDT, dieldrina, heptacloro, mirex, toxofeno, HCB, PCB's además de los dos producidos involuntariamente, PCDD's y PCDF's (Eljarrat y Barceló, 2003). A pesar de que se han identificado otros tipos de COP's, incluyendo a COP's emergentes como PCB's similares a dioxinas (DLPCB's) (Muir y Howard, 2006), el enfoque se basa en estos doce compuestos porque son los más comunes y ampliamente producidos. Las estructuras químicas de los contaminantes emergentes más importantes se incluyen en la Tabla 1.

4.3.1 TÉCNICAS DE MUESTREO

Además de las precauciones que se deben considerar pertinentes al muestreo ya discutidas en la sección 4.2.1, el muestreo de COP's también se puede realizar empleando muestreadores pasivos. Se utilizan con frecuencia dispositivos de membranas semipermeables (SPMD) impregnados de resinas diseñadas para secuestrar del flujo de agua los analitos de interés (Norrgren *et*

al., 2000; Xu et al., 2013). Los SPMD consisten en finos tubos de acero o de polietileno de baja densidad (LDPE) con cavidades en los extremos cubiertas de poros. En el interior, dentro de discos a lo largo del tubo, se encuentra trioleína, un lípido sintético que se encarga de secuestrar los contaminantes apolares e hidrofóbicos. Una vez que termine el tiempo de muestreo, es necesario eluir los compuestos retenidos con un solvente apolar como hexano o ciclopentano. Los SPMD permiten recuperar contaminantes en agua residual e incluso en bajas concentraciones y realizar un muestreo pasivo de manera efectiva y a un bajo costo (Lohmann *et al.*, 2011). Adicionalmente, en vista de que los SPMD muestrean los contaminantes efectivamente disueltos en el agua, es una manera eficaz de monitorear la biodisponibilidad de estos compuestos para organismos acuáticos (Koci *et al.*, 2003).

4.3.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Si las muestras se recolectan en botellas u otro tipo de contenedor, el primer paso de la preparación de la muestra es una extracción con solventes o fases estacionarias apolares para secuestrar los analitos de la misma polaridad. En segundo lugar se realiza una concentración de la muestra, en este paso se remueven las especies interferentes apolares y se separan los analitos en orden de creciente polaridad. En caso de que la etapa de muestreo se haya realizado con un muestreador pasivo, el primer paso de la preparación de la muestra estará listo.

La extracción líquido-líquido (LLE) es un método eficaz y simple para separar COP's en muestras de agua de especies interferentes (Katsoyanis y Samara, 2004; USEPA, 2007a). Sin embargo, una creciente preocupación sobre el alto consumo de solventes orgánicos en este tipo de método ha causado que este

tipo de procedimiento se remplace por métodos considerados más “verdes”. La extracción en fase sólida ofrece alternativas muy convenientes en cuanto a sensibilidad y precio. Resinas especializadas para el análisis de COP's, tales como C₁₈, XAD-2 y SDB-XC, bajo las marcas comerciales más comunes: EmporeTM o AmberliteTM, requieren volúmenes inferiores de muestra y menores volúmenes de solventes de elución (USEPA, 2007a; Xu *et al.*, 2013). No obstante, el procedimiento es lento y los discos o cartuchos deben ser acondicionados antes del análisis. Existen resinas diseñadas para secuestrar contaminantes específicos que pueden ser fácilmente incorporadas en cartuchos y discos de extracción y que muestran buen rendimiento y menores interferencias (Usenko *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2010).

Para disminuir aún más el consumo de reactivos y solventes durante la extracción se pueden aplicar métodos de micro extracción en fase sólida (SPME) sobre fibras de extracción desechables, con micro gotas, membranas o con núcleos de agitación adsorbentes (Mayer *et al.*, 2000; Mollahosseini *et al.*, 2016). También está disponible la extracción en punto de nube (CPE). Este tipo de procedimiento es apropiado para la determinación de contaminantes en concentraciones traza o ultratrazas en matrices complejas; adicionalmente, las temperaturas relativamente bajas en esta técnica de extracción reducen las pérdidas de analitos volátiles al igual que la isomerización de los mismos durante el proceso (Xie *et al.*, 2010).

Durante la concentración de las muestras se pretende remover interferencias de características similares a los analitos de interés, es decir: lípidos como grasas, esteroides, proteínas o microorganismos lipofílicos. El agua residual doméstica es particularmente rica en este tipo de compuestos en forma de

aceites, jabones al igual que desechos orgánicos. La purificación también elimina compuestos coeluyentes, como pigmentos, que son comunes durante el análisis de compuestos organohalogenados (Xu *et al.*, 2013). La cromatografía de exclusión en gel es una excelente técnica preparativa que separa principalmente macromoléculas interferentes como lípidos, polímeros y copolímeros, proteínas, resinas naturales o microorganismos. El uso de cromatografía de exclusión es importante durante el análisis de muestras biológicas, sin embargo, para el análisis de aguas residuales se prefiere el uso de cartuchos o discos de SPE debido a que requieren de menor tiempo y costo (Norrgren *et al.*, 2000; USEPA, 1994).

La extracción en fase sólida también permite separar los compuestos menos polares, como los PCB's, de COP's de los de naturaleza más polar, como el clordano, endrina, dieldrina o HCH. Esto es posible eluyendo las columnas preparativas con solventes progresivamente más polares. Las resinas preparativas más populares incluyen a discos de C₁₈ o columnas de alúmina o sílica como Florisil™ o carbón activado que requieren menores volúmenes de muestras y de eluyentes (Katsoyanis y Samara, 2004; Norrgren *et al.*, 2000; USEPA, 2014a; Zhang *et al.*, 2015).

Para evitar inyectar grandes volúmenes de contaminantes al cromatógrafo de gases, saturar el espectrómetro de masas o para favorecer la volatilidad de un analito es común realizar intercambios de solventes o concentraciones bajo flujos de nitrógeno ultrapuro (alrededor de 37 °C) antes de inyectar (Zhang *et al.*, 2015).

4.3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

CROMATOGRAFÍA DE GASES

Ya que los COP's incluyen principalmente a compuestos organoclorados volátiles, la cromatografía de gases ha sido una de las técnicas más utilizadas a partir de los años 60. Sin embargo, los métodos oficiales se actualizan con frecuencia para favorecer métodos analíticos más selectivos, rápidos y de menor costo. Como consecuencia, los laboratorios analíticos están en capacidad de elegir el método más conveniente de acuerdo a sus propósitos y capacidades (Xu *et al.*, 2013). Adicionalmente, dadas las bajas concentraciones de algunos de estos contaminantes, frecuentemente en cantidades traza o ultra traza y la naturaleza rica en especies interferentes de la matriz, la cromatografía de gases ofrece la selectividad y sensibilidad necesarias para realizar análisis cuantitativos confiables. Esta técnica puede ser acoplada a diversos tipos de detectores que maximizan la resolución del método. La Tabla 2 presenta las características más importantes de los métodos analíticos disponibles para el análisis cuantitativo de contaminantes emergentes.

Ciertas clases de COP's incluyen a cientos de congéneres que varían en sus grados y posiciones de sustitución por lo que es poco práctico determinar la concentración de cada uno de ellos. En realidad, solo se determinan las especies de mayor toxicidad o las de mayor contribución a la carga contaminante. Por ejemplo, el análisis de PCDD's y PCDF's incluye la cuantificación de 17 congéneres sustituidos en las posiciones 2, 3, 7 y 8 de los 209 congéneres posibles. De manera similar, la concentración de PCB's se refiere a la suma de las concentraciones de siete especies de PCB's (PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153

y 180) (Xu *et al.*, 2013). Las estructuras de los PCB's, PCDD's y PCDF's más importantes se incluyen en la Tabla 1.

DETECTORES DE CAPTURA DE ELECTRONES

A partir de los años 60, el análisis de contaminantes se realiza por medio de cromatografía de gases acoplada a un detector de captura de electrones (GC-ECD) (Mayer *et al.*, 2000). Aunque los análisis originales se realizaban en columnas cromatográficas empacadas, la amplia disponibilidad de columnas capilares y mejoras en las capacidades de cromatógrafos de gases y detectores de captura de electrones mantienen esta técnica en uso. Los ECD representan bajos costos de adquisición y operación, son ideales para análisis de rutina y ofrecen límites de detección, para POC's, de 0.1-0.5 pg (USEPA, 2007b; Xu *et al.*, 2013). A pesar de que este tipo de equipo puede determinar todos los POC's, no es capaz de determinar todos los PCB's ni el toxofeno.

DETECTORES DE MASAS

Los LRMS, cuadrupolos siendo los más populares, permiten analizar la mayoría de PCB's y todos los POC's, con los cuales se obtienen límites de detección entre 10-150 pg (Norrgren *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2013). La técnica de ionización más utilizada es el impacto de electrones (EI), en particular porque los compuestos organohalogenados se fraccionan con facilidad (Aboul-Kassim y Simoneit, 1995). Los electrones deben obtener energías potenciales de al menos 70 voltios, aunque las energías de ionización se pueden optimizar para diferentes analitos (USEPA, 2007c). Además, se puede utilizar LRMS para el análisis de toxofeno al operar el equipo en el modo de captura de electrones con ionización negativa (ECNI) o mediante ionización química con iones negativos (NICI) que son técnicas de ionización más suaves que el EI (USEPA, 2014).

Los espectrómetros de masas de alta definición (HRMS) ofrecen las mejores sensibilidades para el análisis de todos los COP's excepto el toxofeno. Los más utilizados son trampas de iones, Orbitrap o FT-ICR. Ya que estos instrumentos calculan milésimas de unidad de masa, son indispensables para determinar estructuras de contaminantes verdaderamente nuevos o desconocidos como metabolitos, productos de degradación de pesticidas o PCB's (Webb *et al.*, 2004).

GCxGC Y GC RÁPIDO

No existe una sola columna cromatográfica de GC capaz de resolver todos los COP's presentes en una muestra. La solución más simple es inyectar muestras y estándares en una segunda columna, con tiempos de retención diferentes, para confirmar la identidad de los analitos. Los instrumentos de cromatografía de gases multidimensionales (GCxGC) utilizan dos columnas en serie donde la segunda columna separa los compuestos no resueltos que eluyen de la primera (Santos y Galcerán, 2003). La primera columna es apolar, como es el caso en GC unidimensional, de entre 30-50 metros de largo mientras que la segunda columna es considerablemente más corta (0.5-1.5m) y de carácter polar. En la interfase entre ambas columnas, los analitos se atrapan por un breve periodo de tiempo, usualmente de manera criogénica, antes de recalentarse para su posterior introducción en la segunda columna (van Leeuwen y de Boer, 2008).

El uso de sistemas GCxGC permite resolver compuestos con frecuentes problemas de coelución como los PCB's y en particular los PCDD's y PCDF's. Sin embargo, los cortos tiempos de residencia en la segunda columna significa que el sistema de adquisición de datos debe ser rápido y robusto. Por esta razón, los detectores de tiempo de vuelo son los más utilizados en este tipo de configuración, aunque también es posible acoplar GCxGC a ECD (van Leeuwen y

de Boer, 2008; Xu *et al.*, 2013). Los cromatogramas que se obtienen son tridimensionales y requieren de programas especiales para su interpretación, además que gran parte de la cuantificación no está automatizada y requiere de personal capacitado y tiempo para realizarse (van Leeuwen y de Boer, 2008).

La cromatografía de gases de alta velocidad (HSGC) o “fast” GC reduce significativamente los tiempos de análisis de contaminantes haciendo uso de columnas mucho más cortas (menos de 10 metros de largo) y operando a velocidades de flujo superiores (Santos y Galcerán, 2003). La presión que estos instrumentos deben resistir son mayores (alrededor de 150 psi) pero los análisis que en un GC tradicional toman 20 minutos demoran alrededor de 20 segundos en HSGC. Menores tiempos de residencia en la columna significan picos más finos, pero al mismo tiempo se necesitan detectores con rápidos tiempos de adquisición por lo que TOF es ideal para esta técnica (Santos y Galcerán, 2003). Los cortos tiempos de residencia también resultan en la coelución de analitos, especialmente de PCB's, por lo que se utilizan algoritmos especializados (desconvuladores) capaces de interpretar estos datos. El uso de HSGC se ve frecuentemente comprometido entre tratar de obtener los tiempos más rápidos de elución y no sobrepasar las capacidades del sistema operativo de poder interpretar los cromatogramas resultantes (van Leeuwen y de Boer, 2008).

COLUMNAS ANALÍTICAS

La separación de PCB's, POC's y análisis de toxofeno se realiza en columnas apolares como BPX-5, HP-5MS, DB-5MS, VF-5MS o ligeramente polares como CP-Sil 8CB de entre 30-60 metros de largo y 0.25 milímetros de diámetro interno. Aunque estas columnas no separan todos los PCB's, sí consiguen separar de manera satisfactoria los PCB's que se utilizan para la cuantificación. Los PCDD's

y PCDF's utilizan columnas diseñadas específicamente para su análisis: DB-Dioxin, BPX-DXN, con fase estacionaria ligeramente polar (van Leeuwen y de Boer, 2008).

4.3.4 MÉTODOS DE REMEDIACIÓN

Procesos de tratamientos primarios (filtración, coagulación, floculación) y secundarios (lodos activados) en plantas de tratamiento de agua residual son responsables de la remoción de una cantidad considerable de contaminantes orgánicos persistentes. La eficiencia en la degradación de contaminantes hidrofóbicos orgánicos durante el tratamiento de agua residual depende de las propiedades de partición entre las fases acuosa y sólida de los contaminantes (Katsoyanis y Samara, 2005). La adsorción en procesos de tratamiento tradicionales remueve entre el 65% y el 91% de COP's, (principalmente PCB's, POC's y HAP's) (Katsoyanis y Samara, 2004; Katsoyanis y Samara, 2005).

Los POC's son los compuestos más susceptibles a diferentes tipos de degradaciones. En el proceso, las moléculas de contaminantes se convierten en especies con menor toxicidad o en moléculas de más fácil eliminación mediante procesos de tratamiento o naturales. Los tratamientos más comunes son: oxidación química con ozono o peróxido de hidrógeno seguida de una degradación fotoquímica con radiación UV; fotocátalisis con TiO_2 y radiación UV; mediante el proceso Fenton (Prieto-Rodriguez *et al.*, 2012). El proceso Fenton involucra la reacción entre peróxido de hidrógeno y hierro (II) o (III), en el proceso se forman radicales hidroxilo, altamente reactivos con los contaminantes en cuestión (Oturán, 2000). A pesar de que estos tratamientos siguen en etapas experimentales (hasta el momento las pruebas se realizan en plantas piloto o simuladores de plantas de tratamiento), el bajo costo y alta pureza de los

catalizadores ofrecen opciones que pueden ser expandidas a plantas de tratamiento en escala industrial. No obstante, dada la gran cantidad de materia orgánica y sólidos que se encuentran en la matriz, la etapa de oxidación química está prácticamente restringida a realizarse después del tratamiento primario del agua residual y preferentemente como un proceso de tratamiento terciario o especializado (Ikehata *et al.*, 2008).

Los procesos de tratamiento de PCB's son mucho más limitados ya que este tipo de compuestos son particularmente recalcitrantes y de muy difícil degradación. Una de las opciones más efectivas para la remoción es extracción líquida con un solvente apolar y posterior tratamiento térmico con plasma de agua generado con 100 kW de poder (Kim *et al.*, 2003). En procesos de incineración tradicionales, las temperaturas que se obtienen son de alrededor de 1500 Kelvin. Las temperaturas que se obtienen en la región de reacción de un plasma se encuentran entre 4000-5000 Kelvin, a estas temperaturas los enlaces que componen las moléculas se desintegran y se asegura su descomposición absoluta. Adicionalmente, las condiciones del proceso se pueden optimizar para evitar la generación de PCDD's y PCDF's durante el proceso de remediación (Kim *et al.*, 2003). A pesar del éxito experimental que ofrece esta técnica, los precios de operación al igual que el extenso uso de solventes apolares para el proceso impiden que se convierta en una técnica utilizada en plantas de tratamiento de agua residual.

5. CONCLUSIONES

1. Los compuestos organoclorados son, dentro de los contaminantes emergentes, los contaminantes más perjudiciales para el medio ambiente debido a su alta toxicidad (son carcinogénicos al igual que dañinos para el sistema endocrino), capacidad de bioacumulación y biomagnificación, persistencia y alta capacidad de transporte.
2. A pesar de que los contaminantes orgánicos degradables tienen tiempos de residencia inferiores, el hecho de que estos contaminantes ingresan constantemente al ambiente significa que aunque se degraden parcialmente, su concentración permanece prácticamente constante ya que el consumo humano es amplio y cotidiano.
3. La cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplada a espectrómetros de masas de alta resolución son las técnicas más efectivas para el análisis de contaminantes emergentes en agua residual. La capacidad de separación cromatográfica en conjunto con patrones de fragmentación de reacciones simples o múltiples permiten identificar y cuantificar contaminantes de manera inequívoca. Esta metodología demuestra muy alta sensibilidad, exactitud y límites de detección bajos en amplias variedades de contaminantes, es ideal para análisis de rutina al igual que para la determinación de analitos de muy distintas características fisicoquímicas de manera simultánea.
4. La cromatografía de gases (GC) ofrece la posibilidad de analizar casi todos los COP's con detector de captura de electrones: un instrumento de bajo costo

pero con mediana sensibilidad y muy bajos límites de detección. No obstante, los espectrómetros de masas de alta resolución, en conjunto con trampas de iones, consiguen límites de detección inclusive más bajos y con mejores sensibilidades y exactitudes.

5. Los procesos de tratamiento de aguas residuales en la mayoría de casos están pobremente diseñados para la remoción de contaminantes emergentes. Como consecuencia, concentraciones importantes de estos compuestos ingresan a aguas superficiales y causan estragos en ecosistemas acuáticos y terrestres susceptibles a su ingesta.
6. Los procesos de tratamiento que involucran fotocatalisis, TiO_2 /Fenton, ofrecen las mejores eficiencias de remoción para gran parte de contaminantes emergentes y por lo tanto deben ser optimizados para permitir su amplio uso en plantas de tratamiento de aguas residuales.
7. Establecer restricciones para contaminantes orgánicos persistentes es posible solo después de obtener amplia información acerca de sus toxicidades, transportes y métodos de análisis. De manera similar, podemos esperar que conforme se expande la bibliografía científica entorno a los contaminantes emergentes, se adoptarán legislaciones para limitar su presencia en el ambiente al igual que métodos estandarizados de análisis o tratamiento.
8. Este trabajo monográfico permitió dar un enfoque a los métodos analíticos disponibles para la identificación y cuantificación de contaminantes

emergentes en agua residual y los métodos de remediación más comunes. Los contaminantes emergentes continúan siendo un tema novedoso y relativamente desconocido, esta monografía recopila la bibliografía más relevante hasta la fecha y pretende ser un punto de partida para futuros estudios de estos compuestos.

6. RECOMENDACIONES

- En vista de que los contaminantes emergentes se distribuyen entre las fases sólidas y acuosas en cuerpos de agua y durante procesos de remediación de acuerdo a su coeficiente de partición, el estudio de contaminantes en aguas residuales y superficiales debe incluir el análisis de materia sólida y lodos activados.
- Los fármacos, hormonas o pesticidas pueden cambiar sus disposiciones enantiómeras al ser metabolizados en un organismo o transformados en el ambiente. El análisis de enantiómeros de contaminantes emergentes mediante cromatografía quiral permite elucidar estructuras de compuestos desconocidos y potencialmente permitir la síntesis de estándares para análisis de rutina mediante espectrómetros de masas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aboul-Kassim, T. y Simoneit, B. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. **Environmental Science & Technology**, 29 (10): 2473-2483, 1995.
- Barnes, K., Kolpin, D., Furlong, E., Zaugg, S., Meyer, M., Barber, L. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. **Science of the Total Environment**, 402: 192-200, 2008.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R. y Matsuura, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, 239: 229-246, 2009.
- Coutu, S., Wyrsh, V., Wynn, H. K., Rossi, L. y Barry, D. A. Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent. **Science of the Total Environment**, 458-460: 20-26, 2013.
- Diaz-Cruz, M., García-Galán, M., Guerra, P., Jelic, A., Postigo, C. y Eljarrat, E. Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. **Trends in Analytical Chemistry**, 28 (11): 1263-1275, 2009.
- Doll, T. y Frimmel, F. Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. **Catalysis Today**, 101: 195-202, 2005.
- Eljarrat, E. y Barceló, D. Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, 22 (10): 655-655, 2003.
- El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S. y Al-Saggaf, W. T. An overview of the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. **Talanta**, 80: 1587-1597, 2010.
- Everts, S. When Chemicals Became Weapons Of War. **Chemical & Engineering News**, 93 (8): 9-21, 2015.
- Ferrer, I. y Thurman, M. Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants. **Trends in Analytical Chemistry**, 22 (10): 750-756. 2003.
- Food and Agriculture Organization**. Water at a Glance. [en línea] Disponible en: <<http://www.fao.org/nr/water/docs/waterataglance.pdf>> [fecha de consulta: 18 de marzo de 2016].
- Gibson, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V. y Jimenez, B. Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1169:

31-39. 2007.

- Ikehata, K., El-Din, M. G. y Snyder, S. Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. **Ozone: Science and Engineering**, 30: 21-26. 2008.
- Jones, K. C. y de Voogt, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, 100: 209-221. 1999.
- Katsoyanis, A. y Samara, C. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. **Water Research**, 38: 2685-2698. 2004.
- Katsoyanis, A. y Samara, C. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance. **Environmental Research**, 97: 245-257. 2005.
- Kim, S. W., Park, H. S. y Kim, H. J. 100 kW steam plasma process for the treatment of PCB's (polychlorinated biphenyls) waste. **Vacuum**, 70: 59-66. 2003.
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M., Agüera, A. y Fernández-Alba, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, 44: 545-554. 2010.
- Koci, V., Mlejnek, M. y Kochankova, L. Toxicological Evaluation of Exposed SPMD Membranes. **Central European Journal of Chemistry**, 1: 28-34, 2003.
- Krueger, J. y Selin, H. Governance for Sound Chemicals Management: The Need for a More Comprehensive Global Strategy. **Global Governance**, 8: 323-342. 2002.
- Lai, F. Y., Thai, P., O'Brien, J., Gartner, C., Bruno, R., Kele, B. y Ort, C. Using quantitative wastewater analysis to measure daily usage of conventional and emerging illicit drugs at an annual music festival. **Drug and Alcohol Review**, 32 (6): 594-602, 2013.
- Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F. y Vrana, B. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. **Environmental Science and Pollution Research**, 19: 1885-1895. 2011.
- Loos, R., Gawlik, B., Locoro, G., Romaviciute, E., Contini, S. y Bidoglio, G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, 157: 561-568, 2009.
- Mayer, P., Vaes, W., Wijnker, F., Legierse, K., Kraaij, R., Tolls, J., & Hermens, J. Sensing Dissolved Sediment Porewater Concentrations of Persistent and Bioaccumulative Pollutants Using Disposable Solid-Phase Microextraction Fibers. **Environmental Science & Technology**, 34 (24): 5177-5183, 2000.
- Mol, H., Sunarto, S. & Odile, S. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with *N*-methyl-*N*-(*tert*-butyldimethyltrifluoroacetamide)

using gas chromatography with mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, 879: 97-112, 2000.

- Mollahosseini, A., Rokue, M., Mojtahedi, M., Toghroli, M., Kamankesh, M. y Motaharian, A. Mechanical stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography as a new method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Microchemical Journal**, 126: 431-437, 2016.
- Muir, D. y Howard, P. Are There Other Persistent Organic Pollutants? A Challenge for Environmental Chemists. **Environmental Science Technology**, 40: 7157-7166, 2006.
- Murray, K., Thomas, S. y Bodour, A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. **Environmental Pollution**, 158: 3462-3471, 2010.
- Norrgren, L., Pettersson, U., Orn, S. y Bergqvist, P. A. Environmental Monitoring of the Kafue River, Located in the Copperbelt, Zambia. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 38: 334-341, 2000.
- Nurmi, J. y Pellinen, J. Multiresidue method for the analysis of emerging contaminants in wastewater by ultra performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1218: 6712-6719, 2011.
- Oki, T. y Kanae, S. Global Hydrological Cycles and World Water Resources. **Science**, 313: 1068-1072, 2006.
- Oturan, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. **Journal of Applied Electrochemistry**, 30: 475-480, 2000.
- Petrie, B., Barden, R. y Kasprzyk-Hordern, B. A review of emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, 72: 3-27, 2015.
- Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Aguera, A., Li, G. y Malato, S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, 211-212: 131-137, 2012.
- Radojevick, M. & Bashkin, V. **Practical Environmental Analysis**. Primera. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. 138-147.
- Richardson, S., y Ternes, T. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, 83: 4614-4648, 2011.
- Rios, L., Moore, C. y Jones, P. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. **Marine Pollution Bulletin**, 54: 1230-1237, 2007.

- Sánchez Ávila, J., Fernandez Sanjuan, M., Vicente, J. y Lacorte, S. Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1218: 6799-6811, 2011.
- Santos, F. J. y Galcerán, M. T. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry - based environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, 1000: 125-151, 2003.
- Sauvé, S. y Desrosiers, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, 8 (15): 1-7, 2014.
- Skoog, D., Holler, F., y Nieman, T. (1998). **Principles of Instrumental Analysis**. Quinta. Belmont: Brooks/Cole, 1998. 506-508.
- Skoog, D., West, D., Holler, F. y Crouch, S. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Eighth. Belmont: Brooks/Cole, 2004. 178-190.
- Sodré, F., Locatelli, A. y Jardim, W. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water Air Soil Pollution**, 206 (57): 57-67, 2010.
- Sowby, R. **The Urban Water Cycle: Sustaining Our Modern Cities**. National Geographic. [en línea] Disponible en <http://voices.nationalgeographic.com/2014/03/19/the-urban-water-cycle-sustaining-our-modern-cities/> [fecha de consulta 14 de marzo de 2016]
- Tang, H. Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention. **Trends in Analytical Chemistry**, 45: 48-67, 2013.
- Terzic, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrovic, M., Barcelo, D. y Jabucar, D. Occurrence of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. **Science of the Total Environment**, 399: 66-77, 2008.
- Usenko, S., Hageman, K., Schmedding, D., Wilson, G. y Simonich, S. Trace Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Large Volume Samples of Snow, Lake, Water and Groundwater. **Environmental Science & Technology**, 39: 6006-6015, 2005.
- USEPA. **Method 3510C. Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction** (2007).
- USEPA. **Method 3535A. Solid-Phase Extraction (SPE)** (2007).
- USEPA. **Method 3620C. Florisil Cleanup** (2014).
- USEPA. **Method 3640A. Gel - Permeation Cleanup** (1994).
- USEPA. **Method 8081B. Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography** (2007).
- USEPA. **Method 8276. Toxaphene and Toxaphene Congeners by Gas Chromatography/Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry (GC-NICI-MS)** (2014).

USEPA. **Method 8280B. Polychlorinated Dibenco-p-Dioxines (PCDD's) and Polychlorinated Dibenzo Furans (PCDF's) by High-Resolution Gas Chromatography/Low-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS)** (2007).

United Nations Environmental Programme. Global Water Resources. [en línea] Disponible en: <http://www.unep.org/training/programmes/InstructorVersion/Part_2/Activities/Economics_of_Ecosystems/Water/Supplemental/Global_Water_Resources.pdf> [fecha de consulta: 14 de marzo de 2016].

United States Geological Service. The World's Water. [en línea] Disponible en: <<http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>> [fecha de consulta: 14 de marzo de 2016].

van Leeuwen, S. P. J. y de Boer, J. Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment. **Journal of Chromatography A**, 1186: 161-182, 2008.

Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W. y Lev, O. Emergent pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro-Guayllabamba-Esmeraldas rivers. **Environmental Science Processes & Impacts**, 17 (1): 41-53. 2015.

Webb, K., Bristow, T., Sargent, M. y Stein, B. **Methodology for Accurate Mass Measurements of Small Molecules**. Primera. Teddington: LGC Limited, 2004. 1-15.

Wong, M. H., Leung, A. O. W., Chan, J. K. Y. y Choi, M. P. K. A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk. **Chemosphere**, 60: 740-752. 2005.

Xie, S., Paau, M., Li, C., Xiao, D. y Choi, M. Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction. **Journal of Chromatography A**, 1217: 2306-2317, 2010.

Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. **Analytical Chimica Acta**, 790: 1-13. 2013.

Yang, F., Jin, S., Meng, D. y Xu, Y. Solid phase extraction with pyrenebutyric acid-bonded silica for analysis of polychlorinated biphenyls in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry. **Chemosphere**, 81: 1000-1005, 2010.

Zhang, H., Bayen, S., & Kelly, B. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, 523: 219-232, 2015.

Zhang, P., Song, J. y Yuan, H. Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: An overview. **Environment International**, 35: 632-646, 2009.

8. FIGURAS

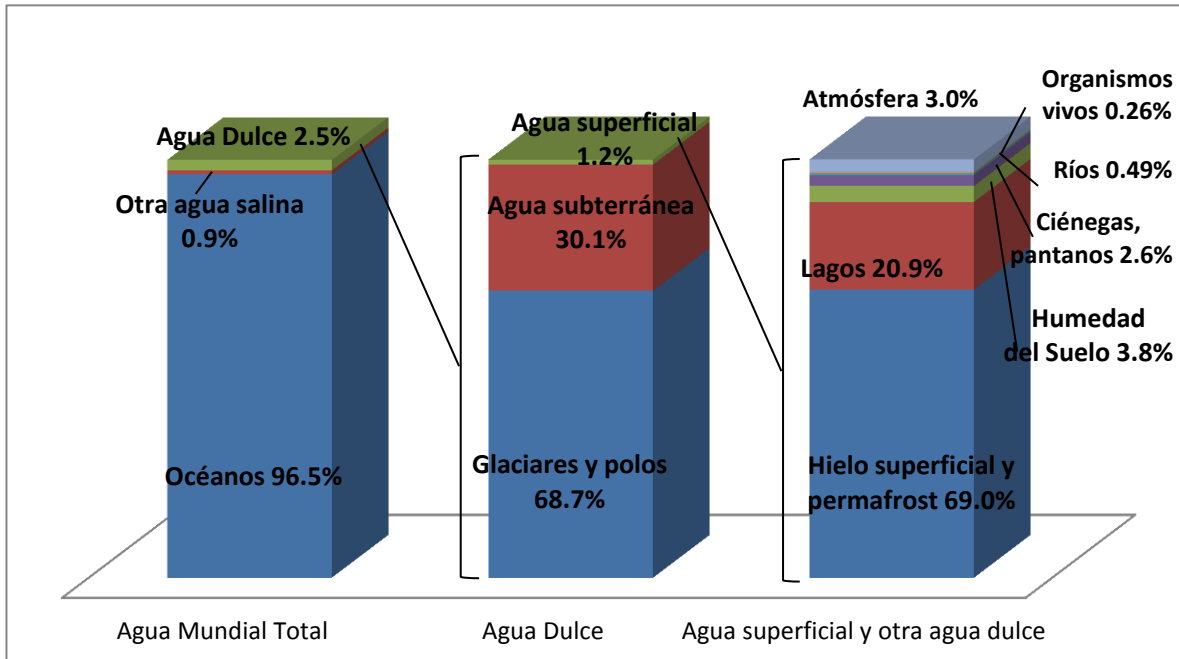


Figura 1. Distribución del agua en la Tierra. Desglosado de los cuerpos de agua que contienen agua salada y agua dulce. Las cifras redondeadas pueden no sumarse a 100. Figura traducida y adaptada del Servicio Geológico de Estados Unidos (United States Geological Service, 2016).

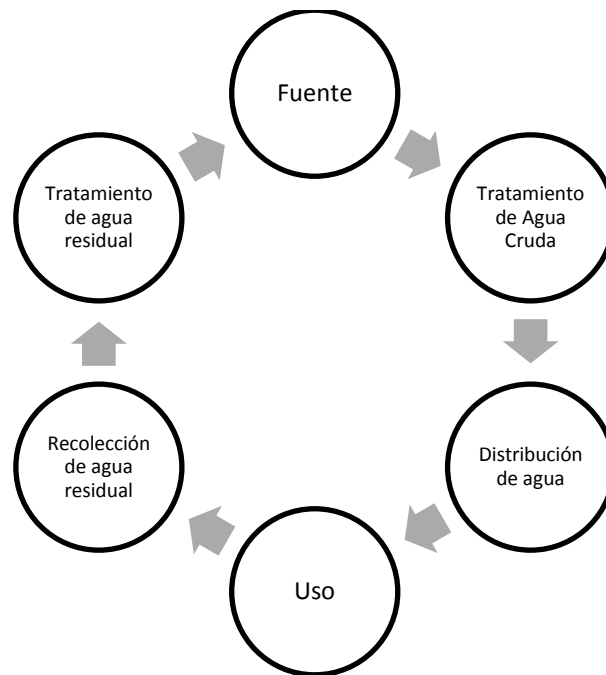


Figura 2: Ciclo urbano del agua. Este diagrama resume las etapas en el uso del agua en ciudades y centros urbanos. Los pasos difieren a los del ciclo del agua tradicional en que se toman en consideración las etapas de tratamiento tanto del agua cruda como de agua residual.

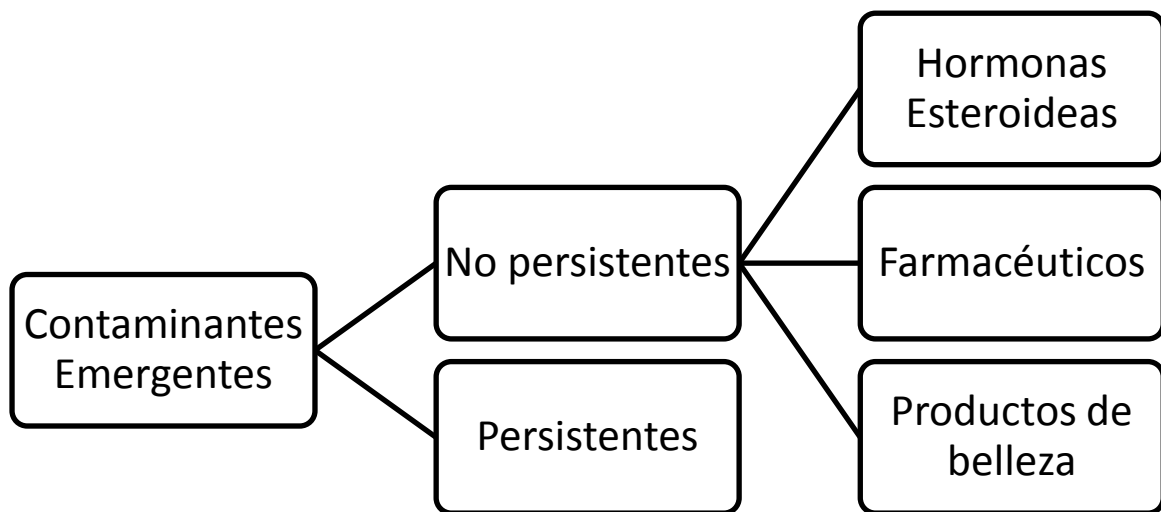


Figura 3: Clasificación de contaminantes emergentes. Los contaminantes emergentes se dividen en compuestos persistentes y no persistentes o degradables. Los contaminantes degradables más importantes incluyen las hormonas esteroideas, los productos farmacéuticos y productos de belleza o higiene personal.

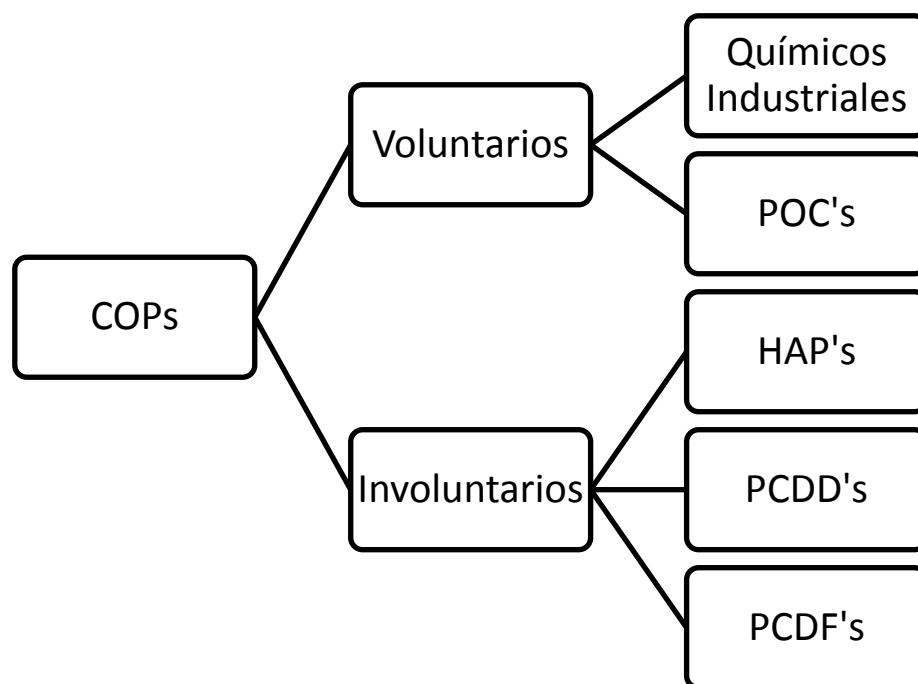


Figura 4. Clasificación de los contaminantes orgánicos persistentes. Los contaminantes orgánicos persistentes se producen de manera voluntaria o involuntaria. Los compuestos voluntarios incluyen químicos industriales como los PCB's y los pesticidas organoclorados (POC's). Los contaminantes producidos involuntariamente son hidrocarburos aromáticos de petróleo (HAP's) al igual que PCDD's y PCDF's. Traducido y adaptado de El-Shahawi *et al.*, 2009.

9. TABLAS

Tabla 1 Estructura, tipo y categoría de los contaminantes emergentes más importantes.

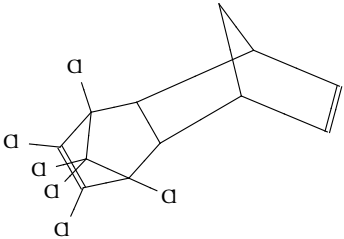
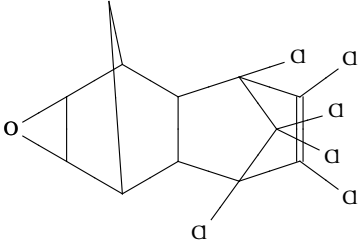
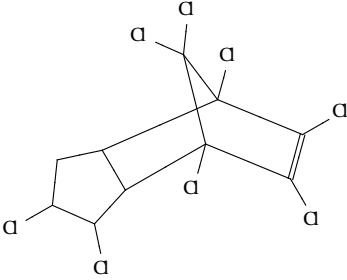
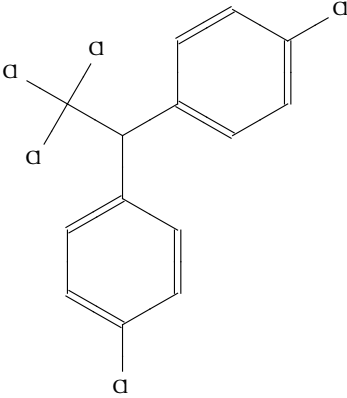
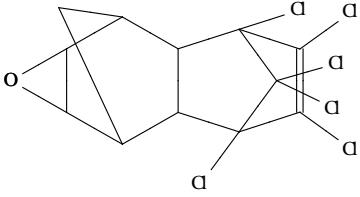
Nombre	Estructura	Tipo de contaminante	Categoría
Aldrina		Persistente	Pesticida
Endrina		Persistente	Pesticida
Clordano		Persistente	Pesticida
DDT		Persistente	Pesticida
Dieldrina		Persistente	Pesticida

Tabla 1 (continuación...)

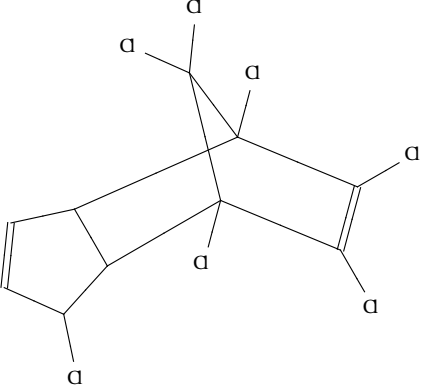
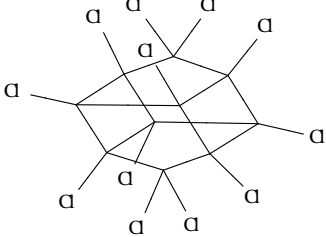
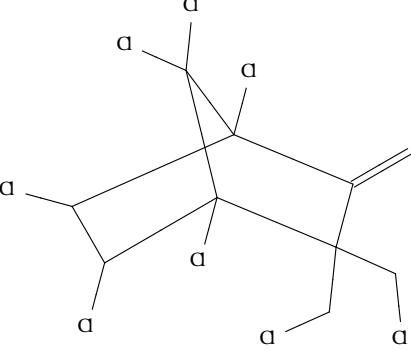
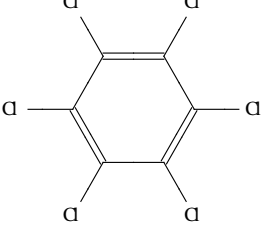
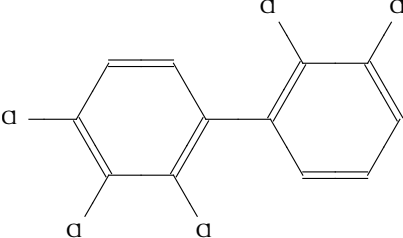
Heptacloro		Persistente	Pesticida
Mirex		Persistente	Pesticida
Toxofeno		Persistente	Pesticida
Hexaclorobenceno		Persistente	Pesticida
PCB's		Persistente	Químicoindustrial

Tabla 1 (continuación...)

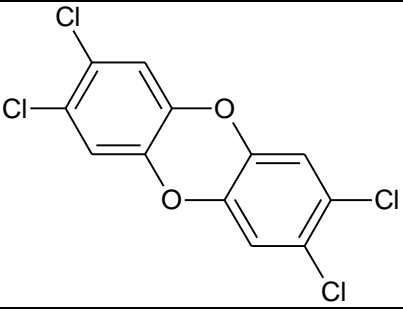
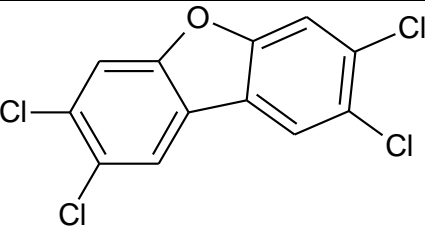
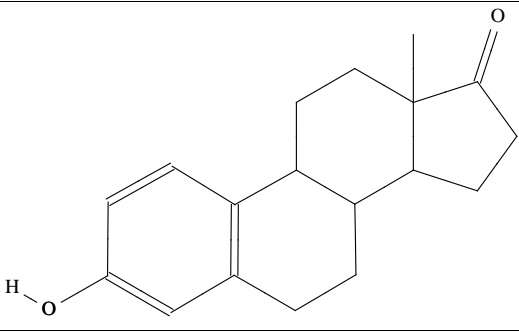
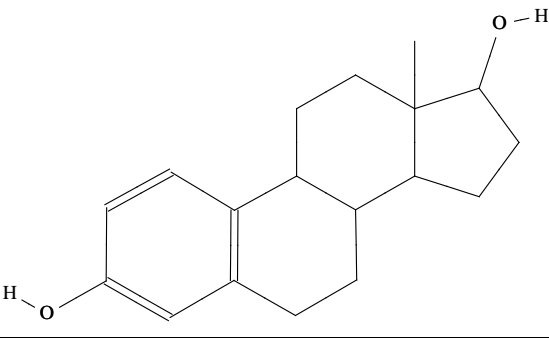
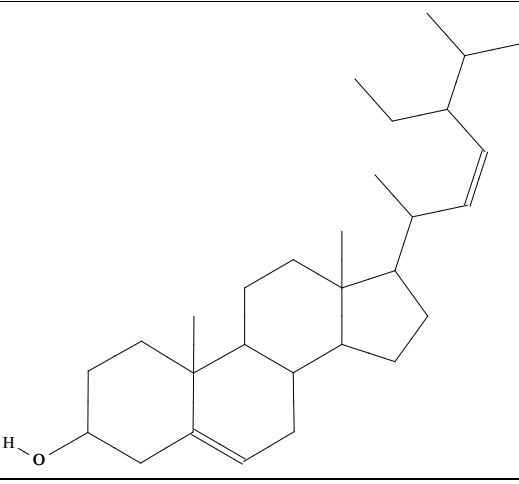
PCDD's		Persistente	Involuntario
PCDF's		Persistente	Involuntario
Estrona		Degradable	Hormona esteroidea
17 β -Estradiol		Degradable	Hormona esteroidea
Estigmasterol		Degradable	Hormona esteroidea

Tabla 1 (continuación...)

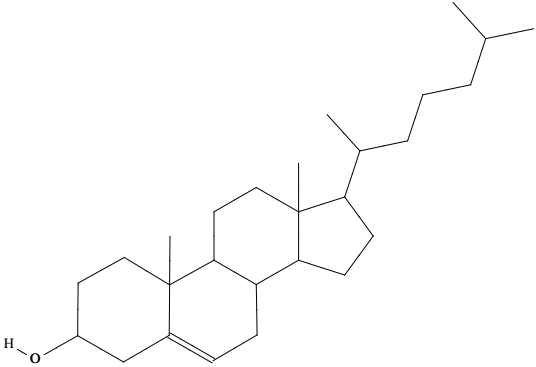
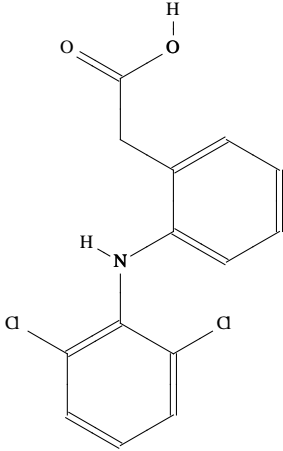
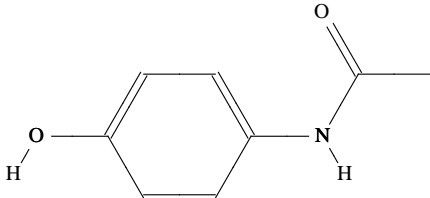
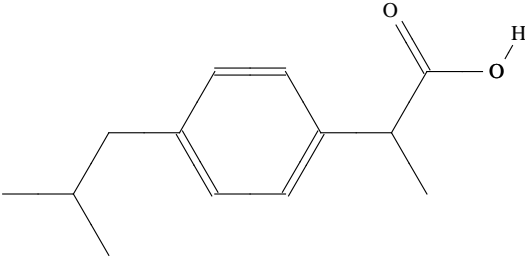
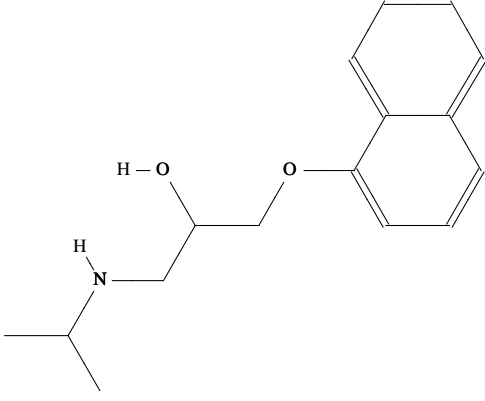
Colesterol	 <p>The structure shows the characteristic four-ring steroid nucleus. It has a hydroxyl group (-OH) at C3, a double bond at C5, and a branched hydrocarbon side chain at C17.</p>	Degradable	Hormona esteroidea
Diclofenaco	 <p>The structure features a central benzene ring with two chlorine atoms at the 2 and 6 positions. It is substituted at the 1 position with a propionic acid side chain (-CH2-CH2-COOH) and at the 4 position with a 2,6-dichlorophenylamino group (-NH-C6H3Cl2).</p>	Degradable	Anti inflamatorio no esteroide
Acetaminofén	 <p>The structure consists of a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the 4 position and an acetamido group (-NH-CO-CH3) at the 1 position.</p>	Degradable	Anti inflamatorio no esteroide
Ibuprofeno	 <p>The structure shows a benzene ring with a propionic acid side chain (-CH2-CH2-COOH) at the 1 position and an isobutyl group (-CH2-CH2-CH(CH3)2) at the 4 position.</p>	Degradable	Anti inflamatorio no esteroide
Propanolol	 <p>The structure features a naphthalene ring system connected via an ether linkage (-O-) to a propanolol side chain. The side chain includes a secondary amine group (-NH-) and a hydroxyl group (-OH).</p>	Degradable	Bloqueador Beta

Tabla 1 (continuación...)

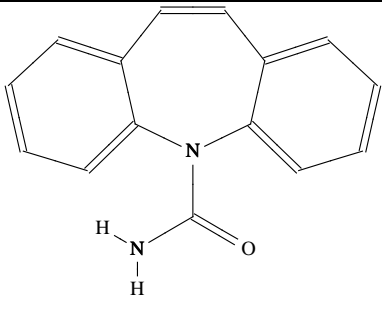
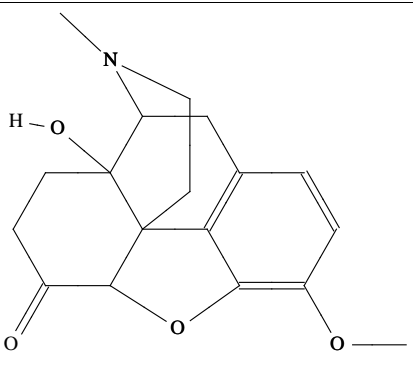
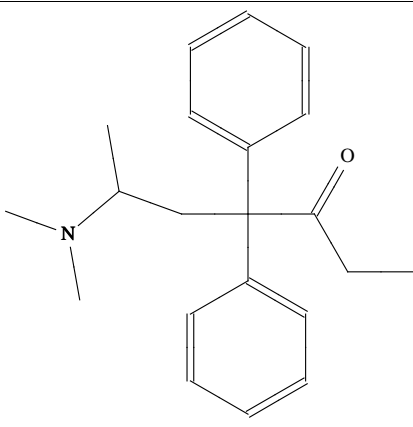
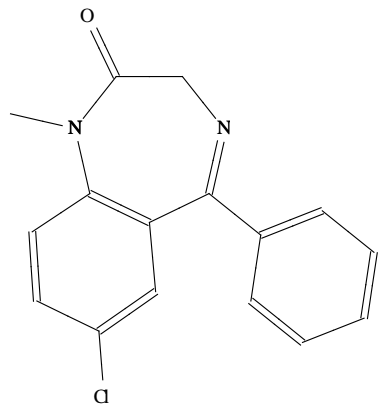
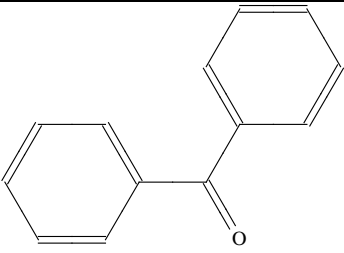
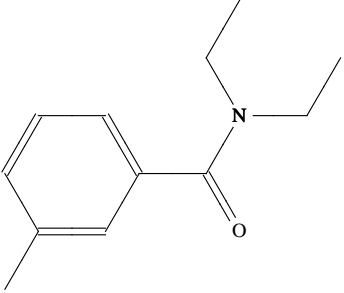
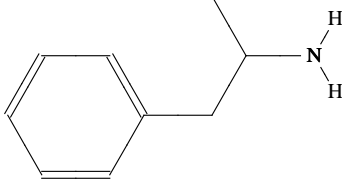
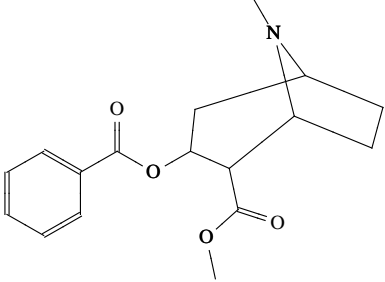
Carbamazapina	 <p>The chemical structure of Carbamazapina (Carbamazepine) consists of a central seven-membered ring containing two nitrogen atoms. One nitrogen is part of a benzene ring, and the other is bonded to a carbonyl group (-C(=O)-NH₂). The other two carbons of the seven-membered ring are also bonded to benzene rings.</p>	Degradable	Antiepiléptico
Oxicodona	 <p>The chemical structure of Oxicodona is a complex pentacyclic system. It features a morphine-like skeleton with a nitrogen atom at the bridgehead, a hydroxyl group (-OH) at the 3-position, and a carbonyl group (=O) at the 6-position. There are also two ether oxygen atoms in the structure.</p>	Degradable	Analgésico
Metadona	 <p>The chemical structure of Metadona (Methadone) features a central carbon atom bonded to two phenyl rings, a propyl group, and a carbonyl group (-C(=O)-CH₂-CH₃). The propyl group is attached to a nitrogen atom that is also bonded to two methyl groups.</p>	Degradable	Analgésico
Diazepam	 <p>The chemical structure of Diazepam (7-chloro-1-methyl-5-phenyl-1,5-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one) consists of a seven-membered ring with two nitrogen atoms. One nitrogen is bonded to a methyl group, and the other is double-bonded to a carbonyl group. The ring is substituted with a phenyl group and a chlorine atom.</p>	Degradable	Hipnótico

Tabla 1 (continuación.)

1-Benzofenona		Degradable	Bloqueador UV
DEET		Degradable	Repelente
Anfetamina		Degradable	Estimulante
Cocaína		Degradable	Estimulante

DDT, Diclorodifeniltricloroetano; DEET, *N,N*-Diethyl-*meta*-toluamida. Existen muchos tipos de bifenilos policlorados (PCB's), dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDD's) y dibenzofuranos policlorados (PCDF's), en esta tabla se incluyen compuestos simplificados: 3,3',4,4',5-pentaclorobifenilo, o PCB-126, 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*p*-dioxina y 2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano, respectivamente.

Tabla 2 Comparación relativa de métodos cromatográficos.

Sistema cromatográfico	Detector	LOD	Sensibilidad	Rango dinámico	Exactitud	Analitos
GC	ECD ¹	0.1-1 pg para DDT; 0.5 pg para PCDD's/PCDF's	Media	Bajo	Bajo	PCB's y POC's, excepto toxofeno
	LRMS ¹	10-150 pg	Alta	Alto	Bajo	PCB's y POC's, toxofeno y compuestos altamente clorados con ECNI
	HRMS ¹	10-160 fg	Alta	Medio	Alto	Todos los COP's excepto toxofeno
	IT-MS ¹	10-150 pg	Alta	Medio	Bajo	Todos los COP's
LC	FLD/DAD ²	11-62 ug/kg	Media	Bajo	Bajo	Farmacéuticos, hormonas
	LRMS ³	0.01-0.1 ug/L	Alta	Alto	Bajo	Farmacéuticos, hormonas, productos de belleza
	HRMS ²	60-180 pg/kg	Alta	Medio	Alto	Farmacéuticos, hormonas, productos de belleza, metabolitos o productos desconocidos
	Q-TOF ⁴	2.7-21 pg	Alta	Medio	Alto	Farmacéuticos, hormonas, productos de belleza, metabolitos o productos desconocidos

LOD, límite de detección; GC, cromatografía de gases; LC, cromatografía líquida; ECD, detector de captura de electrones; LRMS, espectrómetro de masas de baja resolución; HRMS, espectrómetro de masas de alta resolución; IT-MS, trampa de iones-masas; FLD, detector de fluorescencia; DAD, detector de arreglo de diodos; QTOF, cuadrupolo-tiempo de vuelo. Referencias: 1) Xu *et al.*, 2013; 2) Díaz-Cruz *et al.*, 2009; 3) Terzic *et al.*, 2008; 4) Nurmi y Pellinen, 2011.