

**DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE TRICLOSÁN (DISRUPTOR
DEL SISTEMA ENDOCRINO) EN LODOS DEL ALCANTARILLADO DE
BOGOTÁ Y EN AGUA CRUDA Y BIOSÓLIDO DE LA PTAR EL SALITRE**

JOAO FERNANDO BARÓN CARRILLO

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL
BOGOTÁ
ENERO 28 DE 2009**

**DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE TRICLOSÁN (DISRUPTOR
DEL SISTEMA ENDOCRINO) EN LODOS DEL ALCANTARILLADO DE
BOGOTÁ Y EN AGUA CRUDA Y BIOSÓLIDO DE LA PTAR EL SALITRE**

JOAO FERNANDO BARÓN CARRILLO

Tesis de grado para optar por el título de Magister en Ingeniería Civil y Ambiental

**Asesor:
PhD. Manuel Salvador Rodríguez Susa**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL
BOGOTÁ
ENERO 28 DE 2009**

Dedicatoria

A Dios, simplemente por estar en mi vida.

A mi madre (mi amor, mi cómplice y todo), por estar siempre ahí para apoyar cada uno de mis sueños.

A mi hermano, por acompañarme a lo largo del corto camino que he recorrido hasta hoy (y espero que siga ahí para todo lo que falta).

A Carolina, por ser fuente de inspiración para conseguir cada vez mejores cosas y aspirar a mayores logros.

Agradecimientos

PhD. Manuel Rodríguez Susa: Dirección y asesoría de la presente investigación.

Química. Alix Patricia Jaimes: Entrenamiento en el método analítico e interpretación de resultados.

Ingeniero catastral. Johoner Correa: Asesoría y entrenamiento en Sistemas de Información Geográfica.

Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental (CIIA): Financiación de la presente investigación.

Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Uniandes: Financiación de la presente investigación.

Personal del Laboratorio de Ingeniería Ambiental: Apoyo logístico a lo largo del trabajo de laboratorio de la presente investigación.

CONTENIDO

| | pág |
|--|-----|
| INTRODUCCIÓN | 10 |
| 1. OBJETIVOS | 11 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 11 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 11 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 12 |
| 2.1 DISRUPTORES DEL SISTEMA ENDOCRINO | 12 |
| 2.2 TRICLOSÁN | 13 |
| 2.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES | 15 |
| 2.4 ANTECEDENTES | 16 |
| 2.4.1 Estudios publicados por Kumar, V. et al. en 2008 | 16 |
| 2.4.2 Estudio publicado por Veldohen, N. et al. en 2006 | 17 |
| 2.4.3 Estudio publicado por Gaïdou, G. et al. en 2006 | 17 |
| 2.4.4 Estudio publicado por Guang-Guo, Y. et al. en 2006 | 18 |
| 2.4.5 Estudio publicado por Bester, K. en 2003 | 18 |
| 2.4.6 Estudio publicado por Kantiani, L. et al. en 2008 | 18 |
| 3. METODOLOGÍA | 19 |
| 3.1 SELECCIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO | 19 |
| 3.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE TRICLOSAN EN LAS MUESTRAS | 21 |
| 3.2.1 Validación del método | 23 |
| 3.2.1.1 Curva de calibración | 23 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1.2 Porcentaje de recuperación | 24 |
| 3.2.1.3 Límite de detección | 24 |
| 4. RESULTADOS | 25 |
| 4.1 SELECCIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO | 25 |
| 4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE TRICLOSAN EN LAS MUESTRAS | 28 |
| 4.2.1 Muestras analizadas en modo SIM | 28 |
| 4.2.1.1 Curva de calibración | 28 |
| 4.2.1.2 Porcentaje de recuperación | 29 |
| 4.2.1.3 Límite de detección | 30 |
| 4.2.2 Muestras analizadas en modo FULL SCAN | 32 |
| 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 35 |
| 5.1 RECOMENDACIONES | 37 |
| 6. CONCLUSIONES | 38 |
| BIBLIOGRAFÍA | 39 |
| ANEXOS | 42 |

LISTA DE CUADROS

| | pág |
|--|-----|
| Cuadro 1. Concentraciones de triclosán encontradas en Atenas, Grecia | 18 |
| Cuadro 2. Procedimiento de preparación de cada tipo de muestra | 23 |
| Cuadro 3. Cantidades utilizadas en la elaboración de la curva de calibración del método | 23 |
| Cuadro 4. Distribución espacial y temporal de la toma de muestras | 27 |
| Cuadro 5. Resultados de las determinaciones de triclosán en modo SIM | 31 |
| Cuadro 6. Tendencias estadísticas en los resultados obtenidos en modo SIM | 35 |
| Cuadro 7. Comparación de concentraciones de triclosán en muestras de lodo de alcantarillado en diferentes países | 36 |
| Cuadro 8. Comparación de concentraciones de triclosán en muestras de afluentes de PTAR's en diferentes países | 36 |
| Cuadro 9. Comparación de concentraciones de triclosán en muestras de biosólidos de PTAR's en diferentes países | 36 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág |
|--|-----|
| Figura 1. Estructura química del triclosán | 14 |
| Figura 2. Esquema de una cromatografía de gases | 16 |
| Figura 3. Fotografía que muestra la operación de toma de muestras | 27 |
| Figura 4. Fotografía que muestra un pozo del alcantarillado con alto nivel de sedimentación | 28 |
| Figura 5. Cromatogramas generados en el proceso de elaboración de la curva de calibración del método | 29 |
| Figura 6. Cromatogramas generados en el proceso de cálculo del porcentaje de recuperación del método | 29 |
| Figura 7. Cromatogramas generados en el proceso de cálculo del límite de detección del método | 30 |
| Figura 8. Cromatograma tipo generado al analizar una muestra en modo SIM | 31 |
| Figura 9. Cromatograma tipo generado al analizar una muestra en modo FULL SCAN | 32 |
| Figura 10. Composición química del dietil ftalato | 33 |
| Figura 11. Composición química del ácido ftálico | 33 |
| Figura 12. Composición química del dibutil ftalato | 34 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág |
|--|-----|
| ANEXO 1 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE TOMA Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA | 43 |
| ANEXO 2 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN EN MUESTRAS DE LODO | 44 |
| ANEXO 3 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN EN MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL | 46 |
| ANEXO 4 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DERIVATIZACIÓN | 48 |
| ANEXO 5 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CROMATOGRAFÍA DE GASES | 49 |
| ANEXO 6 – MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD A LA SEDIMENTACIÓN DE LA RED DE ALCANTARILLADO DE BOGOTÁ | 50 |
| ANEXO 7 – MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD A LA SEDIMENTACIÓN MEDIA ALTA (1,9% < Z > 3,82%) EN ZONAS DE USO RESIDENCIAL | 51 |
| ANEXO 8 – MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD A LA SEDIMENTACIÓN MEDIA ALTA (1,9% < Z > 3,82%) EN ZONAS DE USO INDUSTRIAL | 52 |
| ANEXO 9 – DETALLES DE SUB-ZONAS UBICADAS EN ZONAS DE USO DOMÉSTICO | 53 |
| ANEXO 10 – DETALLES DE SUB-ZONAS UBICADAS EN ZONAS DE USO INDUSTRIAL | 69 |

INTRODUCCIÓN

Una gran cantidad de productos de uso doméstico como insecticidas, productos sintéticos (ropa, biberones, tapetes, etc.), productos de aseo personal, fármacos, etc., poseen en su estructura compuestos orgánicos Disruptores del Sistema Endocrino (EDC's), estos compuestos tienen efectos perjudiciales comprobados en animales y la preocupación sobre los efectos en seres humanos crece día a día¹.

El vertimiento de EDC's al sistema de alcantarillado da como resultado una contaminación de las fuentes hídricas ya que se ha comprobado que los sistemas de tratamiento de aguas residuales y de agua potable no remueven estos microcontaminantes². Es por esto, que el posible consumo de estas sustancias por medio del agua potable representa una gran preocupación.

Se realizó el presente estudio con el fin de determinar las cantidades de Triclosán (compuesto disruptor del sistema endocrino) presentes en los lodos de alcantarillado de procedencia doméstica e industrial, los contaminantes presentes en estos lodos y en el agua residual tienen como destino final fuentes hídricas que luego podrán abastecer otras poblaciones aguas abajo.

Para esto, se utilizó como herramienta un Sistema de Información Geográfica (SIG) que sirvió para determinar zonas de uso doméstico con alta susceptibilidad a la sedimentación de lodos en las tuberías del alcantarillado. En estos sitios, se tomaron muestras de lodo a las cuales se les determinaron las concentraciones presentes de triclosán. La determinación se hizo mediante cromatografía de gases (GC) empleando una columna cromatográfica para compuestos fenólicos.

Adicionalmente, se aplicó el procedimiento anteriormente descrito a muestras de agua residual correspondientes al afluente de la Planta de Aguas Residuales (PTAR) El Salitre, así como a muestras de lodo correspondientes al biosólido producido en la planta.

Los lodos de alcantarillado mostraron concentraciones de triclosán que van desde 2,66 $\mu\text{g/g}$ hasta 43,66 $\mu\text{g/g}$. El afluente de la PTAR El Salitre mostró concentraciones de entre 1,1 $\mu\text{g/L}$ y 2,6 $\mu\text{g/L}$. Así mismo, las concentraciones encontradas en el biosólido de la PTAR van desde 9,33 $\mu\text{g/g}$ hasta 15 $\mu\text{g/g}$.

¹ PEI-JEN, C. et al. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. USA, 2007. Duke University. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com>

² KIM, Sang et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. South Korea, 2006. Gwangju Institute of Science and Technology. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com>

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar las concentraciones de triclosán presentes en los lodos del alcantarillado de Bogotá, así como en el agua cruda y el biosólido de la PTAR El Salitre.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar puntos de muestreo correspondientes a sitios de alta susceptibilidad a la sedimentación en el alcantarillado de Bogotá mediante la ayuda de un SIG.
- Emplear Cromatografía de Gases para determinar las concentraciones de triclosán presentes en lodos de alcantarillado de procedencia doméstica e industrial y en muestras de agua residual cruda y de biosólido de la PTAR El Salitre.
- Comparar los resultados obtenidos con los encontrados en otros países.
- Realizar un barrido general mediante cromatografía de gases para determinar la presencia de otros Disruptores Endocrinos en las muestras.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 DISRUPTORES DEL SISTEMA ENDOCRINO

Los Disruptores del Sistema Endocrino (EDC's) se han constituido como una preocupación ambiental de gran importancia en la última década, generando una gran cantidad de atención por parte de las comunidades científicas alrededor del mundo. Muchos EDC's o potenciales disruptores endocrinos fueron anteriormente clasificados como microcontaminantes orgánicos³.

Los EDC's son químicos ambientales que interfieren con la actividad normal de las hormonas actuando como imitadores de estas, como agonista/antagonista del receptor, alterando la síntesis y metabolismo natural de las hormonas o modificando los niveles de recepción hormonales. Varios estudios han demostrado que la presencia de EDC's en el ambiente causa efectos adversos en la reproducción y desarrollo de vida salvaje, y pueden revelar una amenaza significativa a la salud humana⁴.

Estos compuestos, incluyen los productos de la degradación de polietoxilatos de alquilfenoles (APE's), hidrocarburos poliaromáticos (HAP's), bifenilos policlorados (PCB's), ftalatos, retardantes de flama policromados, dioxinas, furanos, herbicidas, pesticidas, drogas farmacéuticas y hormonas esteroides⁵.

Hay una creciente preocupación con respecto a la liberación de EDC's provenientes de las descargas de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR's), ya que esta puede estar afectando los procesos reproductivos en organismos marinos y de agua dulce expuestos⁶.

Aunque los esteroides y farmacéuticos en aguas residuales fueron descubiertos en Estados Unidos en los 60's y 70's, el problema no atrajo gran interés hasta que la presencia en aguas residuales se relacionó con impactos en poblaciones de peces que vivían cerca de las desembocaduras. Se estableció inmediatamente que los sistemas convencionales de tratamiento de aguas en algunos casos no remueven todos los constituyentes orgánicos a

³ BIRKETT, JA y LESTER, JN. Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes. Boca Raton (Florida), 2003. p. 119-25.

⁴ PEI-JEN, C. et al. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. USA, 2007. Duke University. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com>

⁵ BENJAMIN, L.L. et al. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. Queensland (Australia), 2007. Griffith University. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com/science>

⁶ PURDOM, C.E. et al. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment Works. Malaysia, 1994. Pag. 8:275-85.

niveles menores que los de las concentraciones requeridas para inducir efectos biológicos en peces.

Los impactos demostrados en peces expuestos a efluentes del tratamiento de aguas residuales fueron característicos de la exposición a compuestos estrogénicos. Los compuestos estrogénicos (o anti-estrogénicos) son aquellos que pueden imitar (o bloquear) el efecto del estrógeno endógeno, y por lo tanto representa una clase de disruptor endocrino. Hay tres clases primarias de químicos disruptores del sistema endocrino: estrogénicos (o anti-estrogénicos), androgénicos (o anti-androgénicos), y tiroidales. En las dos décadas pasadas, una plétora de reportes han demostrado que varios fármacos y productos de cuidado personal y EDC's son contaminantes ubicuos en efluentes de tratamiento de aguas residuales a concentraciones sub- $\mu\text{g/L}$ ⁷.

En el Reino Unido, efluentes de PTAR's con contenido de EDC's han sido asociados con la feminización de peces machos y con sesgos en las relaciones sexuales de poblaciones de peces expuestas, que pueden afectar la densidad de población⁸.

2.2 TRICLOSÁN

Un gran número de estudios recientes indican una alta ocurrencia de contenidos de varios compuestos sintéticos orgánicos en agua residual y lodos de alcantarillado. Se ha hecho un gran esfuerzo investigativo para la identificación de estas sustancias, así como para el establecimiento de su destino y toxicidad en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

El Triclosán (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol) es un agente antimicrobial de amplio espectro que es muy usado en productos de cuidado personal como jabones, cremas dentales, cosméticos, cremas para la piel y desodorantes, así como en textiles como ropa deportiva, zapatos y alfombras. De acuerdo a sus propiedades físico-químicas, el TCS es hidrolíticamente estable, relativamente no volátil e hidrofóbico. Estudios recientes sugieren que el TCS posee potencial androgénico y antiestrogénico⁹.

Los distintos usos del triclosán han sido evaluados y aprobados por las autoridades reguladoras responsables de la seguridad en productos de higiene personal, materiales en

⁷ SNYDER, S. et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. USA, 2005. Versión en PDF. Buscar en: <http://www.sciencedirect.com>

⁸ SHEAHAN, D.A. et al. Reduction in estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of the decrease in the concentration of industrially derived surfactants. England, 2002. Environmental toxicology and chemistry, Vol 21. Pag. 515-9.

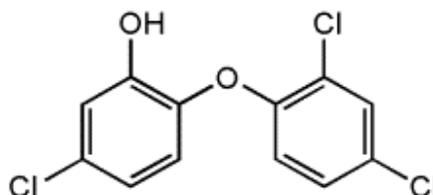
⁹ GATIDOU, G et al. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Atenas, 2006. pág. 2 Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

contacto con comidas y químicos en el Reino Unido, Canadá, la Comunidad Europea, USA y otros países¹⁰.

El éxito del triclosán se atribuye directamente a su actividad antimicrobial inmediata, persistente y de amplio espectro, combinada con un perfil incomparable de seguridad en cuanto a irritación cutánea se refiere. El triclosán es un polvo no-iónico, grisáceo, inodoro y sin sabor. Originalmente fue desarrollado por la compañía Ciba-Geigy en Basel, Suiza a principio de los 60's. Actualmente es distribuido como Irgasan DP300 para aplicaciones cutáneas e Irgacare MP para productos de cuidado oral¹¹.

En condiciones normales se trata de un sólido incoloro con un ligero olor a fenol. Es un compuesto aromático clorado el cual tiene grupos funcionales representativos de esteres y fenoles. Es levemente soluble en agua, pero soluble en etanol, dietil éter, soluciones básicas fuertes, así como muchos otros fenoles. La Figura 1 muestra la estructura química del triclosán.

Figura 1. Estructura química del triclosán



Fuente: Quiminet

El triclosán está regulado por la FDA (Food and Drug Administration) y por la unión Europea. La FDA lo clasifica como droga de la fase III, mientras que la EPA (Environmental Protection Agency) lo clasifica como pesticida, considerándolo como de alto riesgo para la salud humana y el ambiente, debido a que la formulación química y la estructura molecular de este compuesto son similares con algunos de los productos químicos mas tóxicos como dioxinas y PCB's¹².

¹⁰ Dayan, A.D. Risk assessment of triclosan in human breast milk. Food and chemical toxicology 45. Londres, 2006. P. 125-129. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

¹¹ Jones, R. et al. Triclosan: A review of effectiveness and safety in health care settings. State of the Science. Texas, 2000. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

¹² QUIMINET. ¿Qué es el triclosán?. México, 2006. Versión en HTML. Disponible en: http://www.quiminet.com.mx/ar0/ar_%25AF%257F%2598c%25A7%259D%258Ac.htm

2.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases es un paso crucial en el análisis de compuestos orgánicos que permiten la volatilización de gases mediante la adición de calor. Los cromatógrafos de gases están compuestos por cuatro unidades básicas: el inyector, donde el extracto de la muestra es introducido dentro de la columna analítica; la columna analítica, en donde el extracto de la muestra es separado en sus componentes; el detector, en donde una señal es emitida para los componentes a medida que estos emergen de la columna; y el registrador de la señal, que puede ser un computador con una impresora.

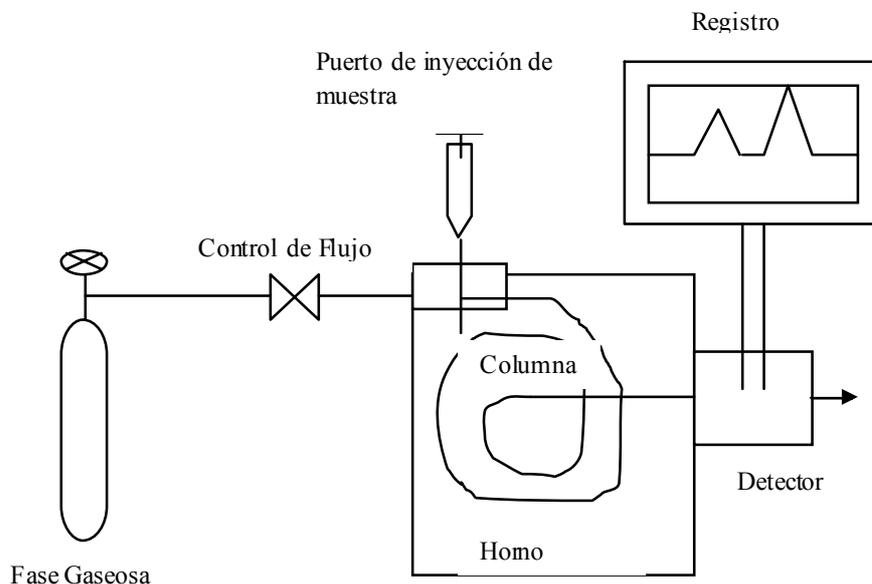
Los compuestos de interés deben ser removidos de la matriz y aislados de cualquier interferencia en el proceso de extracción de la muestra. Una porción muy pequeña del extracto de la muestra (del tamaño de una milésima parte de una cucharada de té), es inyectada dentro de la columna analítica, un tubo flexible de cuarzo de 30 m de longitud y 0,25 mm de espesor, revestida en una fase líquida (por ejemplo un aceite de silicona). La columna se encuentra confinada en un tubo de aproximadamente 8 pulgadas de diámetro que a su vez se encuentra dentro de un horno programable. La separación cromatográfica del gas depende de la distribución de los analitos entre dos fases, la primera es la delgada película líquida en el interior de la columna y la segunda, un gas que fluye a través de la columna. Generalmente, entre más cerca se encuentre un analito a su punto de ebullición, permanece más tiempo en la fase gaseosa y emerge más rápido. Es por esto que se usa el horno para calentar la columna y optimizar el flujo de los compuestos de interés a través de esta. El tiempo que se demoran los compuestos en emerger depende también de la atracción que tengan los analitos por la fase líquida. Si son de una composición similar, el analito se asocia más fácilmente con la fase líquida incrementando el tiempo de retención.

En términos más sencillos, la columna separa un extracto en sus partes constituyentes para que estos puedan ser introducidos uno por uno dentro de un detector. Hay muchos tipos de detectores disponibles, cada uno con una utilidad en particular. Algunos son detectores universales como el Espectrómetro de Masas (MS) o el Detector de Ionización de Flama (FID), los cuales pueden ser usados para detectar la mayoría de los compuestos orgánicos. Algunos son selectivos ya que solo responden a ciertos tipos de compuestos. Dos ejemplos de detectores selectivos son el Detector Fotométrico de Flama (FPD) (usado para el análisis de pesticidas organofosforados) y el Detector de Captura de Electrones (ECD) (usado principalmente para el análisis de compuestos clorados como PCB's y pesticidas organoclorados)¹³.

La Figura 2 muestra un esquema del proceso de cromatografía gaseosa:

¹³ RIECK, Bob. An introduction to gas chromatography. USA, 1997. US Environmental Protection Agency (EPA). Versión en HTML. Consultar en: <http://yosemite.epa.gov/R10/LAB.NSF/1887fc8b0c8f2ae8825648f00528583/d1815d726f94c78b882565e10080b8cb!OpenDocument>

Figura 2. Esquema de una cromatografía de gases



Fuente: EPA

2.4 ANTECEDENTES

2.4.1 Estudios publicados por Kumar, V. et al. en 2008. Indian Institute of Technology Roorkee, India: El triclosán actúa como disruptor endocrino en ratas macho y tiene el potencial de perjudicar las vías pituitarias-gonadales a varios niveles. La inhibición en la producción de andrógenos por este químico puede ser explicada por su acción en diferentes pasos de la esteroidogénesis: reducción en la producción de LH y colesterol; disminución en la expresión de StAR, una proteína crucial en el transporte de colesterol al interior de la membrana mitocondrial para su utilización por enzimas esteroidogénicas; y finalmente por la restricción de varias enzimas esteroidogénicas clave ($P450_{sc\alpha}$, $P450_{c17}$, 3β -HSD y 16β -HSD).

En poblaciones tratadas con diferentes niveles de triclosán, se evidenciaron síntomas tales como disminución en la producción de espermatozoides, actividad testicular y malformaciones histopatológicas en los testículos y otros órganos sexuales¹⁴.

¹⁴ KUMAR, V. et al. Alteration of testicular steroidogenesis and histopathology of reproductive system in male rats treated with triclosan. Reproductive toxicology. India, 2008. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

Otro estudio publicado por el mismo grupo de investigadores, estableció que el triclosán causa anti-androgeneidad en las células de Leydig en ratas. El tratamiento de células purificadas con diferentes concentraciones de triclosán (0.001, 0.01, 0.1, 1 y 10 μM) evidenció un decrecimiento significativo en la actividad de la enzima adenilil ciclasa seguida por un decrecimiento en la síntesis de cAMP. Este decrecimiento en los niveles de cAMP resultó en la disrupción completa de la cascada esteroidogénica causando una represión en la síntesis de testosterona¹⁵.

2.4.2 Estudio publicado por Veldohen, N. et al. en 2006. University of Victoria. Canadá: La exposición a bajos niveles de triclosán induce cambios en los procesos tiroidales mediados por hormonas en la metamorfosis de la rana-toro (*Rana catesbeiana*) de Norteamérica y altera el perfil de expresión del receptor de la hormona tiroidea (TR) α y β ¹⁶. La hipótesis propone que el triclosán bloquea el metabolismo de hormonas tiroideas imitándolas químicamente e interfiriendo con los sitios de recepción hormonal¹⁷.

2.4.3 Estudio publicado por Gatidou, G. et al. en 2006. University of Athens. Grecia: Se analizaron muestras de agua residual y de lodos en distintas PTAR's, así como muestras de lodos de alcantarillado, con el fin de determinar las concentraciones de varios EDC's. A continuación se muestran los valores de concentración de triclosán encontrados (Ver Cuadro 1)¹⁸.

¹⁵ KUMAR, V. et. al. Disruption of LH-induced testosterone biosynthesis in testicular Leydig cells by triclosan: Probable mechanism of action. Toxicology. India, 2008. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

¹⁶ VELDOHEN, N. et. al. The bacterial agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. Aquatic toxicology. Canada, 2006. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

¹⁷ McGHEE, Angela. Triclosan. Reino Unido, 2007. Versión en HTML. Disponible en: <http://www.health-report.co.uk/triclosan.html>

¹⁸ GATIDOU, G et al. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Atenas, 2006. pág. 2 Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

Cuadro 1. Concentraciones de triclosán encontradas en Atenas, Grecia

| Procedencia | Afluente | | Efluente | |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Agua [$\mu\text{g/L}$] | Lodo [$\mu\text{g/g}$] | Agua [$\mu\text{g/L}$] | Lodo [$\mu\text{g/g}$] |
| PTAR Municipal | 0,28 | 10,1 | 0,43 | 31,2 |
| PTAR Hospital | 9,07 | 37 | 1,12 | 16,1 |
| PTAR Universidad | 0,79 | 1,05 | 0,23 | 22,4 |
| Lodo de Alcantarillado | 1,84 | | | |

2.4.4 Estudio publicado por Guang-Guo, Y. et al. en 2006. Adelaide Laboratory.

Australia: Se determinaron concentraciones de triclosán en efluentes, biosólidos de 19 PTAR's, así como en aguas superficiales. Las concentraciones en efluentes variaron entre 0,023 $\mu\text{g/L}$ y 0,434 $\mu\text{g/L}$, con una mediana de 0,108 $\mu\text{g/L}$. En biosólidos de las mismas PTAR's, las concentraciones variaron entre 0,09 $\mu\text{g/g}$ y 16,79 $\mu\text{g/g}$, con una mediana de 2,32 $\mu\text{g/g}$. En aguas superficiales que reciben descargas de PTAR's, se encontraron concentraciones de hasta 0,75 $\mu\text{g/L}$ ¹⁹.

2.4.5 Estudio publicado por Bester, K. en 2003. University of Dortmund. Alemania:

En una PTAR alemana que trata 200.000 m^3/d , la concentración promedio de triclosán en el afluente fue de 1 $\mu\text{g/L}$. Así mismo la concentración promedio de triclosán en el efluente fue de 0,05 $\mu\text{g/L}$ y en el lodo de la PTAR fue de 1,2 $\mu\text{g/g}$.

Adicionalmente, se midieron concentraciones de triclosán en lodos de alcantarillado. Estas variaron entre 1 $\mu\text{g/g}$ y 8 $\mu\text{g/g}$ ²⁰.

2.4.6 Estudio publicado por Kantiani, L. et al. en 2008. Departamento de química ambiental de Barcelona. España:

Se monitorearon aguas residuales de distintas PTAR's (afluentes y efluentes) encontrando un valor promedio de 10 $\mu\text{g/L}$ ²¹.

¹⁹ GUANG-GUO, Y. et al. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. Environment International. Australia, 2006. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

²⁰ BESTER, K. Triclosan in sewage treatment process-balances and monitoring data. Water Research. Dortmund (Alemania), 2006. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

²¹ KANTIANI, L. et al. Triclosan and methyl-triclosan monitoring study in the northeast of Spain using a magnetic particle enzyme immunoassay and confirmatory analysis by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Hydrology. España, 2008. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

3. METODOLOGÍA

3.1 SELECCIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO

Se extrajeron muestras de lodo en puntos de la red de alcantarillado en los cuales el comportamiento hidráulico de la tubería aseguraba la presencia de altas cantidades de sedimentos. Para tal fin se estableció la susceptibilidad que presentaba cada tubería a la sedimentación mediante el uso de Sistemas de Información Geográfica (SIG). La metodología seguida se explica a continuación:

a) Se establecieron la pendiente (S) y diámetro (D) de cada colector de la ciudad de Bogotá. Para esto se utilizaron archivos compatibles con un SIG, con los que cuenta el Centro de Investigaciones en Investigaciones en Ingeniería Ambiental de la Universidad de Los Andes. Tales archivos han sido desarrollados por la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Bogotá (EAAB) con el objetivo de llevar un inventario de la red de alcantarillado.

b) Asumiendo un escenario en el cual las tuberías del alcantarillado trabajan con un tirante hidráulico correspondiente al 75% del diámetro (condición bajo la cual se diseña normalmente un alcantarillado)²². Se calculó el ángulo formado por el centroide de la tubería y los dos ejes donde corta el nivel del agua con la tubería para la condición real, mediante la ecuación:

$$\Theta = 2\arccos [1 - (2h/D)]$$

Donde:

Θ = Ángulo que forma el centroide de la tubería con los dos ejes donde corta el nivel de agua

h = Altura de la lámina de agua

D = Diámetro de la tubería

c) Una vez conocido en ángulo Θ , se calculó el radio hidráulico de la tubería mediante la siguiente ecuación:

²² ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. Guías para el diseño de tecnologías de alcantarillado. Lima 2005. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsatp/e/tecnopro/documentos/sanea/169esp-diseno-alcantar.pdf>

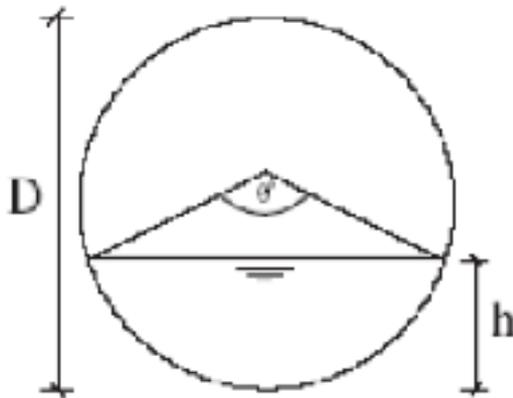
$$R = \frac{D}{4} \left[1 - \frac{360 \text{ Sen } \Theta}{2 \pi \Theta} \right]$$

Donde:

R = Radio hidráulico (m)

D = Diámetro de la tubería (m)

Θ = Ángulo que forma el centroide de la tubería con los dos ejes donde corta el nivel de agua



d) Una vez conocido el radio hidráulico, se calculó el esfuerzo cortante (τ_o) que ejerce el flujo sobre la tubería, mediante la ecuación:

$$\tau_o = \rho g R S$$

Donde:

τ_o = Esfuerzo cortante sobre la tubería

ρ = Densidad del agua residual

R = Radio hidráulico de la tubería

S = Pendiente de la tubería

e) Conociendo τ_o y τ_c (esfuerzo cortante crítico) para cada colector, se calculó el porcentaje de partículas sedimentables en dicho tramo de la red, empleando la ecuación presentada por Richard Ashley para la estimación del porcentaje de partículas sedimentadas en alcantarillados²³:

²³ ASHLEY, R.M. et. al. Solids in sewers. UK, 2004. IWA Publishing.

$$Z = 0,889 \times (\tau_o / \tau_c)^{-1,2} * (Wb / Wmax)$$

Donde

Z = Porcentaje de partículas sedimentadas

Wb = Espesor de la capa de sedimentos presente en la tubería

Wmax = Espesor máximo posible para una capa de sedimentos

Debido a que resulta muy dispendioso cuantificar las cantidades de sedimentos presentes actualmente en las tuberías del alcantarillado de Bogotá, se eliminó de la ecuación en factor $(Wb / Wmax)$. De esta manera, no se representa una condición real del estado de las tuberías, pero sí un grado de susceptibilidad a la sedimentación de partículas. La ecuación resultante es la siguiente:

$$Z = 0,889 \times (\tau_o / \tau_c)^{-1,2}$$

Para los cálculos se utilizó un τ_c de $1,5 \text{ N/m}^2$, valor que recomienda el Reglamento Técnico Para el Sector de Agua Potable y Saneamiento Básico (RAS 2000) para el diseño de alcantarillados con una condición autolimpiante.

f) Este porcentaje de partículas permitió adjudicar a cada tramo de la red un índice de vulnerabilidad a la sedimentación. El resultado final de esta operación fue un mapa digital que permitió escoger algunos sitios de alta sedimentabilidad en donde se tomaron muestras de lodo para posteriores análisis.

Se escogieron 3 zonas de alta sedimentación de uso doméstico y 2 zonas de alta sedimentación de uso industrial. Cada zona consta a su vez de 5 sub-zonas en las cuales se tomo una muestra puntual para luego componerlas y así, tener una sola muestra representativa de cada zona.

g) Adicionalmente, se tomaron muestras correspondientes al afluente y biosólido de la PTAR El Salitre.

3.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE TRICLOSAN EN LAS MUESTRAS

A continuación se describen las distintas operaciones aplicadas a las muestras de lodo de alcantarillado, agua residual y biosólido. No todas las operaciones fueron aplicadas a todas las muestras, la aplicación o no de ciertas operaciones dependió de las características de la muestra y del tipo de cromatografía a aplicar. Más adelante se explicará esta diferenciación en detalle.

- a) **Toma y preservación de la muestra (I):** Se debe asegurar que las muestras tomadas sean debidamente procesadas y refrigeradas. El procedimiento seguido se describe en detalle en el Anexo 1.
- b) **Composición de la muestra (II):** Se tomaron 0,3 gramos de cada una de las muestras tomadas en las sub-zonas, se mezclaron y se homogeneizaron. De esta manera se obtuvo una muestra de 1,5g representativa de una zona.
- c) **Extracción en muestras de lodo (III):** Los analitos, atrapados en una matriz sólida, se extrajeron por sonicación para luego ser capturados en cartuchos de extracción en fase sólida (SPE). Posteriormente fueron eluidos con solventes adecuados. El procedimiento seguido se describe en detalle en el Anexo 2.
- d) **Extracción en muestras de agua residual (IV):** Consiste en pasar un volumen determinado de muestra por un papel de filtro de fibra de vidrio con ciertas características para eliminar sólidos de tamaño mayor a 0,7 μm . Posteriormente se aplicó parte del procedimiento aplicado para muestras de lodo. El procedimiento seguido se describe en detalle en el Anexo 3.
- e) **Derivatización (V):** Este proceso consiste en modificar químicamente un compuesto para producir un nuevo compuesto que tiene propiedades que se ajustan para cierto análisis a realizar. Se realiza con el fin de transformar isómeros de los compuestos a analizar. El procedimiento seguido se describe en detalle en el Anexo 4.
- f) **Cromatografía de gases (VI):** Una vez preparada la muestra para el análisis, se llevó a cabo una cromatografía de gases aplicando el procedimiento descrito en el marco teórico del presente documento. El laboratorio de aguas residuales de la Universidad de Los Andes cuenta con los implementos necesarios para llevar a cabo los ensayos (cromatógrafo, detector, etc.). La columna cromatográfica utilizada fue la HP 5ms, fabricada por Agilent Technologies. El procedimiento seguido se describe en detalle en el Anexo 5.
- **Cromatografía en modo SIM:** En este modo de operación, el usuario introduce en el equipo datos sobre los espectros de masas correspondientes a los analitos. De esta manera, el equipo detectará en la matriz solamente los iones propios del compuesto de interés.
 - **Cromatografía en modo FULL SCAN:** En este modo de operación, el equipo realiza un barrido general reportando todas las sustancias fenólicas encontradas en la matriz.

De las muestras obtenidas en cada jornada de muestreo (lodo, agua residual y biosólido) se prepararon dos trenes de muestras para cromatografía, con el fin de analizar uno de ellos en modo SIM y otro en modo FULL SCAN. Las muestras analizadas en modo SIM fueron sometidas al proceso de derivatización, mientras que las muestras analizadas en modo FULL SCAN no fueron derivatizadas.

En el Cuadro 2 se muestran los distintos tipos de muestra analizados y las operaciones de las anteriormente descritas a las que fueron sometidos:

Cuadro 2. Procedimiento de preparación de cada tipo de muestra

| Tipo de Muestra | Preparación |
|---|-------------------------------|
| Lodo de alcantarillado derivatizado | I + II + III +V + VI (SIM) |
| Lodo de alcantarillado no derivatizado | I + II + III + VI (FULL SCAN) |
| Agua Residual derivatizada | I + IV+ V + VI (SIM) |
| Agua Residual no derivatizada | I + IV+ VI (FULL SCAN) |
| Biosólido derivatizado | I + III +V + VI (SIM) |
| Biosólido no derivatizado | I + III + VI (FULL SCAN) |
| Blanco (agua destilada y desionizada) derivatizado | IV + V + VI (SIM) |
| Blanco (agua destilada y desionizada) no derivatizado | IV + VI (FULL SCAN) |

3.2.1 Validación del Método. Mediante la preparación de soluciones estándar de triclosán a distintas concentraciones, se calibró el equipo con el fin de validar las determinaciones. Se establecieron los siguientes parámetros:

3.2.1.1 Curva de calibración: Se preparó una solución madre de triclosán de 140 ppm, usando metanol (grado HPLC) como solvente. De esta solución, se extrajeron 5 volúmenes distintos con el fin de agregar masas conocidas de triclosan. El Cuadro 3 muestra los distintos volúmenes agregados de la solución madre y las correspondientes masas de triclosán contenidas en dichos volúmenes:

Cuadro 3. Cantidades utilizadas en la elaboración de la curva de calibración del método

| Volumen de la solución de 140 ppm (µl) | Masa correspondiente de triclosán (µg) |
|---|---|
| 1 | 0,14 |
| 1,8 | 0,252 |
| 3,6 | 0,504 |
| 35,6 | 4,984 |
| 71,4 | 9,996 |

Se aplicó a estos estándares los procedimientos descritos para la preparación de la muestra y se les realizó una cromatografía de gases en modo SIM.

De esta manera se obtuvieron 5 picos de distinta área que aumentan progresivamente de acuerdo a la masa de triclosán agregada. De esta manera, se establece una ecuación de la curva de calibración que sirve para relacionar un área determinada con su correspondiente cantidad de triclosán.

3.2.1.2 Porcentaje de recuperación: Se prepararon 5 muestras sintéticas dopando una matriz sólida con una masa conocida de triclosán (todas las muestras con la misma masa) y se sometieron a cromatografía en modo SIM. Después de la cromatografía se observó que porcentaje de la masa agregada detectó el equipo y se promediaron los distintos porcentajes para obtener un porcentaje de recuperación promedio.

3.2.1.3 Límite de detección: Se define a partir de la más pequeña cantidad detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación. También se entiende como la concentración mínima que puede ser medida con una exactitud y precisión aceptables.

Se calculó tomando la ecuación de la curva de calibración del método, que tiene una forma lineal ($y = mx + b$), e igualando el coeficiente (x) (concentración de la muestra) a cero. De esta manera se obtiene un coeficiente numérico que representa el ruido del método.

$$Y = m(0) + b$$

$$y = b$$

Debido a que el límite de detección se puede entender como 3 veces la señal dividida por el ruido del método, se reemplazo un coeficiente igual a 3 veces el valor absoluto del ruido del método por el coeficiente (y) en la ecuación.

$$3b = mx + b$$

$$(3b - b) / m = x = \text{LDM}$$

El valor numérico que toma el coeficiente (x) al despejar nuevamente la ecuación se entiende como el límite de detección del método.

Adicionalmente, se prepararon 7 muestras sintéticas dopadas con una masa de triclosán correspondiente al límite de detección (que coincidió con el nivel más bajo de la curva de calibración), con el fin de corroborar la detección en este nivel y hallar una desviación estándar del método.

4. RESULTADOS

4.1 SELECCIÓN DE PUNTOS DE MUESTREO

Una vez aplicado el modelo propuesto por Richard Ashley para cada colector de la red de alcantarillado de Bogotá (suponiendo una densidad del lodo de 1.100 Kg/m^3), se obtuvo un mapa digital que clasifica los colectores de acuerdo al porcentaje de acumulación de sedimentos (Z). (Ver Anexo 6)

La información registrada en el mapa anteriormente mencionado, se cruzó con la información registrada en un mapa digital que contiene la zonificación de Bogotá de acuerdo al uso del suelo. De esta manera se obtuvieron dos nuevos mapas digitales con la información descrita a continuación:

Mapa 1: Tramos con susceptibilidad a la sedimentación media alta ($1,9\% < Z > 3,82\%$) en zonas de uso residencial (Ver Anexo 7).

Mapa 2: Tramos con susceptibilidad a la sedimentación media alta ($1,9\% < Z > 3,82\%$) en zonas de uso industrial (Ver Anexo 8).

Se seleccionaron 3 zonas del Mapa 1, cada zona consta de 5 sub-zonas con el fin de tomar una muestra puntual en cada sub-zona y componerlas. De esta manera se obtendrá una muestra representativa de cada zona. A continuación se describe la distribución de las zonas y sub-zonas de uso residencial (para observar las sub-zonas en detalle ver anexo 9):

Zona 1 (residencial):

- Sub-zona 1: Entre calle 126 y calle 122 – Entre carrera 53 y carrera 47
- Sub-zona 2: Entre calle 122 y calle 118 – Entre transversal 30 y transversal 27
- Sub-zona 3: Entre calle 119 y calle 118 – Entre carrera 54B y carrera 53B
- Sub-zona 4: Entre calle 115 y calle 111 – Entre carrera 53 y carrera 50
- Sub-zona 5: Entre calle 113 y calle 106B – Entre transversal 57 y transversal 55

Zona 2 (residencial):

- Sub-zona 6: Entre diagonal 84^a y diagonal 83 – Entre transversal 83 y transversal 87
- Sub-zona 7: Entre calle 74^a y calle 73 – Entre carrera 80C y carrera 77B
- Sub-zona 8: Entre calle 71 y calle 69^a – Entre carrera 82 Bis y carrera 81
- Sub-zona 9: Entre calle 70^a y calle 69^a Bis – Entre carrera 92^a y carrera 90 Bis
- Sub-zona 10: Entre calle 73^a y calle 72^a – Entre carrera 94 y carrera 91^a

Zona 3 (residencial):

- Sub-zona 11: Entre calle 31 Sur y Calle 34B Sur – Entre carrera 68ª y carrera 68 Bis
- Sub-zona 12: Entre calle 20 Sur y Calle 24 Sur – Entre carrera 50 y carrera 49B
- Sub-zona 13: Entre diagonal 17ª Sur y diagonal 18B Sur – Entre transversal 49 y transversal 49 Bis
- Sub-zona 14: Entre calle 21 Sur y Calle 25 Sur – Entre carrera 49 y transversal 46
- Sub-zona 15: Calle 30 Sur y Calle 34 Sur – Entre carrera 49ª y carrera 48

Igualmente, se seleccionaron 2 zonas del Mapa 2, cada zona consta de 5 sub-zonas con el fin de llevar a cabo el mismo procedimiento de composición de muestras descrito para las zonas de uso residencial. A continuación se describe la distribución de las zonas y sub-zonas de uso industrial (para observar las sub-zonas en detalle ver anexo 10):

Zona 4 (industrial):

- Sub-zona 16: Entre calle 100 y calle 98ª – Entre avenida carrera 70 y carrera 68D
- Sub-zona 17: Entre avenida calle 72 y calle 70 – Entre carrera 73ª y avenida carrera 72
- Sub-zona 18: Entre calle 68B y calle 68 – Entre carrera 76 Bis y carrera 74ª
- Sub-zona 19: Entre calle 69ª y calle 66ª – Entre carrera 86ª y carrera 84ª
- Sub-zona 20: Entre calle 69ª y calle 68 – Entre carrera 94 y carrera 90

Zona 5 (industrial):

- Sub-zona 21: Entre calle 19 y calle 15 – Entre carrera 69B y avenida carrera 68D
- Sub-zona 22: Entre avenida calle 13 y calle 11 – Entre carrera 68B y carrera 66
- Sub-zona 23: Entre calle 10ª y calle 8 – Entre carrera avenida carrera 68 y carrera 66ª
- Sub-zona 24: Entre calle 13ª y calle 13 – Entre carrera 81B y avenida carrera 80
- Sub-zona 25: Entre calle 35B Sur y calle 36ª Sur – Entre carrera 72N y carrera 72K

Existe una última zona de muestreos correspondiente a la PTAR El Salitre:

Zona 6 (PTAR El Salitre):

- Punto 1: Afluente de la PTAR
- Punto 2: Planta de biosólidos de la PTAR

Se muestrearon los puntos seleccionados durante 4 semanas, de la siguiente manera (Ver Cuadro 4):

Cuadro 4. Distribución espacial y temporal de la toma de muestras

| | Lunes | Martes | Miércoles | Jueves | Viernes |
|----------|----------|---------|-----------|----------|----------|
| Semana 1 | Z1 y Z6 | Z2 y Z6 | Z3 y Z6 | Análisis | Análisis |
| Semana 2 | Análisis | Z4 y Z6 | Z5 y Z6 | Análisis | Análisis |
| Semana 3 | Z1 y Z6 | Z2 y Z6 | Z3 y Z6 | Análisis | Análisis |
| Semana 4 | Análisis | Z4 y Z6 | Z5 y Z6 | Análisis | Análisis |

Las Figuras 3 y 4 corresponden a fotografías tomadas en el momento de la recolección de muestras, se puede apreciar la alta sedimentación en los pozos del alcantarillado.

Figura 3. Fotografía que muestra la operación de toma de muestras



Fuente: El autor

Figura 4. Fotografía que muestra un pozo del alcantarillado con alto nivel de sedimentación



Fuente: El autor

4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE TRICLOSAN EN LAS MUESTRAS

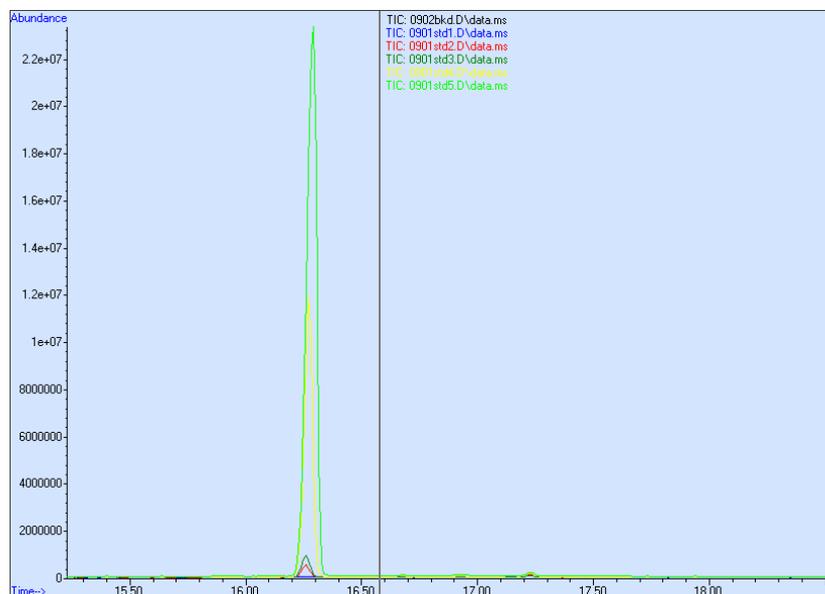
4.2.1 Muestras analizadas en modo SIM

La validación del método dio los siguientes resultados:

4.2.1.1 Curva de calibración: $y = 298000x - 11010$

La Figura 5 muestra los picos generados por cada uno de los estándares utilizados para generar la curva de calibración.

Figura 5. Cromatogramas generados en el proceso de elaboración de la curva de calibración del método

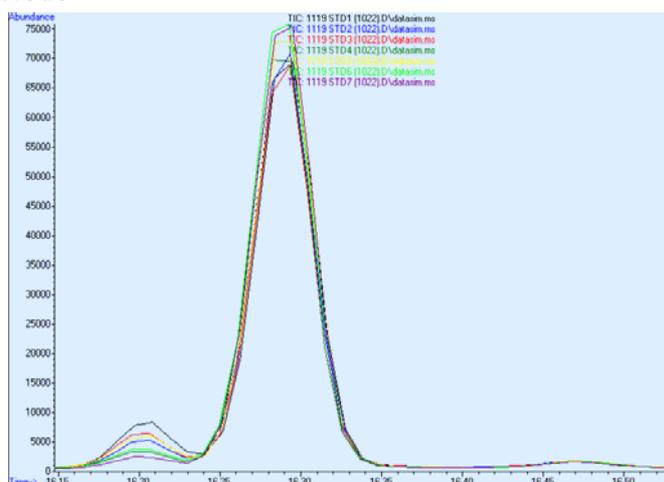


Fuente: El autor

4.2.1.2 Porcentaje de recuperación: $PR = 111,57\%$

La Figura 6 muestra los picos generados por cada uno de los estándares utilizados para calcular el porcentaje de recuperación del método.

Figura 6. Cromatogramas generados en el proceso de cálculo del porcentaje de recuperación del método

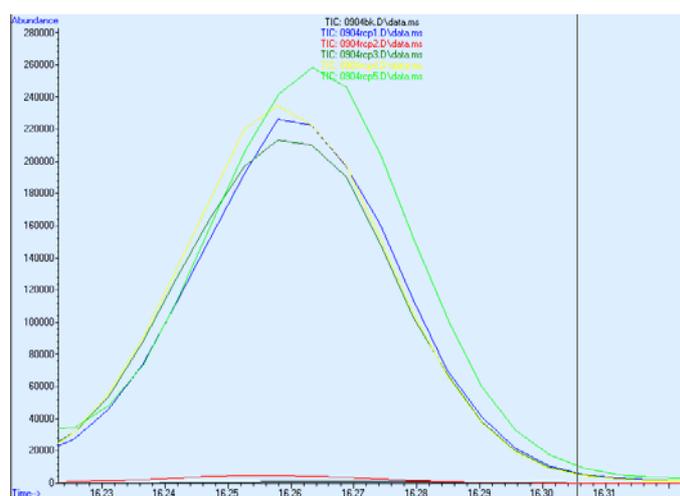


Fuente: El autor

4.2.1.3 Límite de detección del método: LDM = 0,1477 µg
Desviación estándar: Ds = 0,0053

La Figura 7 muestra los picos generados por cada uno de los estándares utilizados para calcular el límite de detección del método.

Figura 7. Cromatogramas generados en el proceso de cálculo del límite de detección del método



Fuente: El autor

Debido a que la detección de triclosán no se realizó con base en la concentración de la sustancia sino en su masa, las masas encontradas en muestras líquidas se dividieron por 100 ml y las encontradas en muestras sólidas se dividieron por 30 mg (que fueron las cantidades procesadas para cada caso). De esta manera, se reportan los resultados como concentraciones (Ver Cuadro 5):

Cuadro 5. Resultados de las determinaciones de triclosán en modo SIM

| Fecha de muestreo (dd/mm/aa) | Concentración de Triclosán | | |
|------------------------------|---|---|--|
| | Losos de alcantarillado [$\mu\text{g/g}$] | Afluente de la PTAR [$\mu\text{g/l}$] | Biosólido de la PTAR [$\mu\text{g/g}$] |
| 27/10/2008 | Z1 (D) | 2,66 | 9,33 |
| 28/10/2008 | Z2 (D) | 8,66 | - |
| 29/10/2008 | Z3 (D) | 10 | - |
| 04/11/2008 | Z4 (I) | 14,66 | 15 |
| 05/11/2008 | Z5 (I) | - | - |
| 10/11/2008 | Z1 (D) | 43,66 | - |
| 11/11/2008 | Z2 (D) | 2,66 | - |
| 12/11/2008 | Z3 (D) | 4,66 | 10,33 |
| 18/11/2008 | Z4 (I) | - | - |
| 24/11/2008 | Z5 (I) | 4,66 | - |

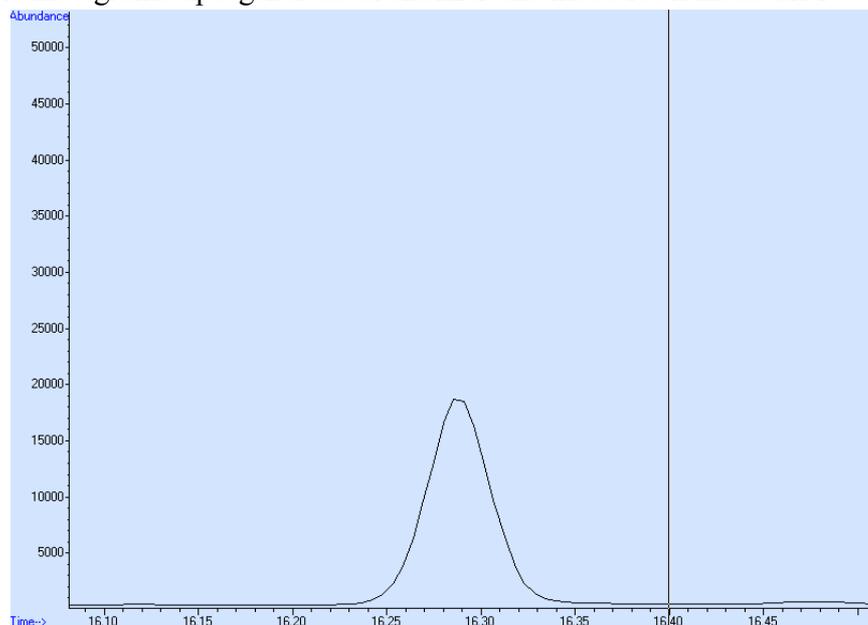
D – Zona de uso doméstico

I – Zona de uso Industrial

Fuente: El autor

Los espacios en blanco corresponden a muestras que no se pudieron tomar por diversas razones. Las casillas con un guión corresponden a resultados por debajo del nivel de detección del método. El cromatograma presentado a continuación muestra un pico típico generado por una cantidad de triclosán en modo SIM (Ver Figura 8).

Figura 8. Cromatograma tipo generado al analizar una muestra en modo SIM

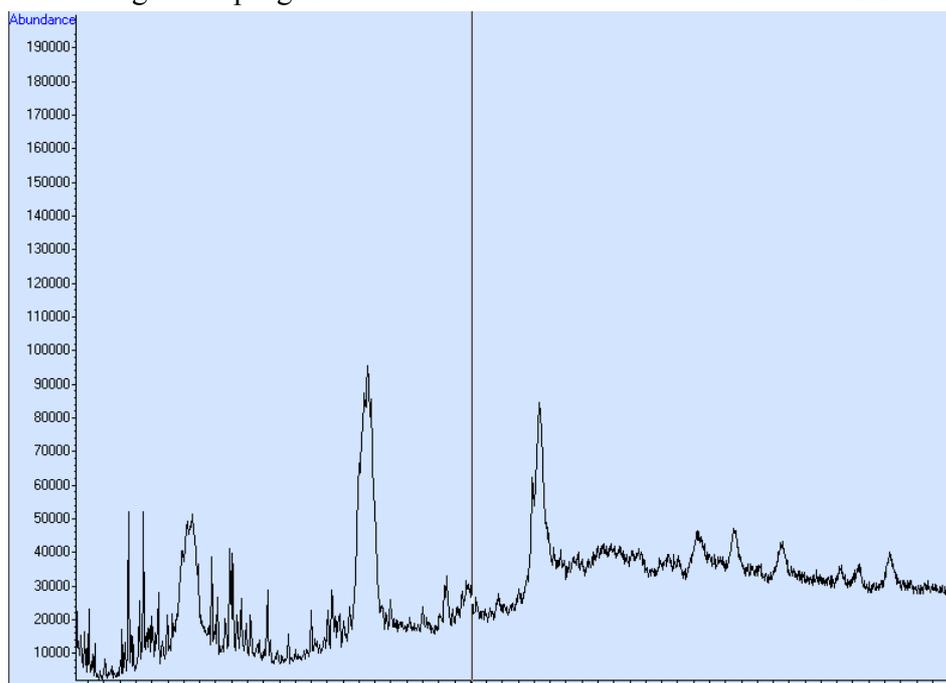


Fuente: El autor

4.2.2 Muestras analizadas en modo FULL SCAN

Los cromatogramas generados en este modo resultan difíciles de analizar debido a que la complejidad de las matrices procesadas produce gráficos con un índice muy alto de ruido. A continuación se muestra un cromatograma tipo de una muestra analizada en modo FULL SCAN (Ver Figura 9).

Figura 9. Cromatograma tipo generado al analizar una muestra en modo FULL SCAN



Fuente: El autor

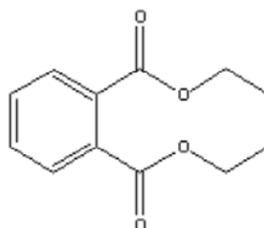
Se incluyeron en el análisis únicamente picos de áreas significativas y bien definidos, reportando de esta manera compuestos con una probabilidad de ocurrencia alta. Se generaron reportes escritos de cada una de las muestras analizadas en donde aparecen los principales compuestos encontrados y su probabilidad de ocurrencia. No es posible cuantificar la cantidad encontrada de estos compuestos dentro de la matriz puesto que no se realizaron curvas de calibración.

La mayoría de los picos analizados corresponden a compuestos derivados de la reacción de los solventes utilizados y a compuestos fenólicos presentes en combustibles. Otros picos corresponden a fenoles de cadenas muy complejas y ramificadas posiblemente derivados de múltiples reacciones dentro de la matriz, estos compuestos no han sido objeto de estudios toxicológicos.

Se encontraron algunos compuestos dentro de las matrices de diversas muestras que tenían una alta probabilidad de ocurrencia (mayor al 80%), y que fueron identificados como Disruptores del Sistema Endocrino al ser comparados con bibliografía pertinente. A continuación se mencionan los principales compuestos Disruptores del Sistema Endocrino encontrados en las muestras analizadas:

- **Dietil ftalato ($C_6H_4(COOC_2H_5)_2$):** Usado principalmente para dar flexibilidad a plásticos. También usado en elementos tales como cepillos de dientes, partes de automóviles, herramientas, juguetes, empaques de alimentos, cosméticos, insecticidas, aspirinas. En la Figura 10 se muestra la composición química del dietil ftalato.

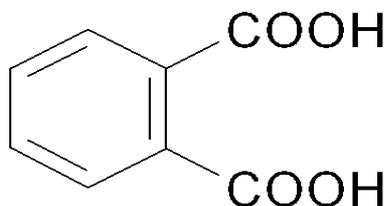
Figura 10. Composición química del dietil ftalato



Fuente: Quiminet

- **Ácido ftálico ($C_6H_4(CO_2H)_2$):** Utilizado para modificar propiedades mecánicas de plásticos como el PVC. También empleado en la fabricación de colorantes. En la Figura 11 se muestra la composición química del dietil ftalato.

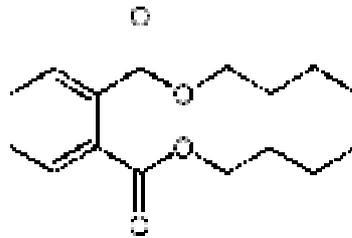
Figura 11. Composición química del ácido ftálico



Fuente: Quiminet

- **Dibutil ftalato ($C_{16}H_{22}O_4$):** Utilizado en agentes cementantes empleados en construcción, cosméticos, juguetes, plastificantes para elaboración de PVC, entre otros. En la Figura 12 se muestra la composición química del dietil ftalato.

Figura 12. Composición química del dibutil ftalato



Fuente: Quiminet

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El modelo utilizado para seleccionar puntos de muestreo mostró en campo una efectividad relativamente buena, se podría decir que por lo menos en un 85% de los sitios muestreados se encontró una buena cantidad de sedimento acumulado. Sin embargo, es difícil observar alguna tendencia en las concentraciones de triclosán encontradas en lodos de alcantarillado, los valores son muy dispersos y no parecen tener relación alguna con el uso del suelo en el lugar donde se tomó la muestra.

Por otro lado, las muestras de agua y biosólido tomadas en la PTAR muestran un comportamiento más uniforme. Con el fin de observar mejor las diferencias en los resultados dependiendo del tipo de muestra (procesadas en modo SIM), se calcularon algunas tendencias estadísticas (Ver Cuadro 6).

Cuadro 6. Tendencias estadísticas en los resultados obtenidos en modo SIM

| Tipo de muestra | Rango | Media | Mediana | Moda | Varianza | Desviación Estándar |
|---|----------------|-------|---------|-------------|----------|---------------------|
| Lodos de alcantarillado [$\mu\text{g/g}$] | [2,66 – 43,66] | 11,45 | 6,66 | 2,66 – 4,66 | 163,05 | 12,76 |
| Afluente de la PTAR [$\mu\text{g/l}$] | [1,1 – 2,6] | 1,6 | 1,45 | 1,2 | 0,27 | 0,51 |
| Biosólido de la PTAR [$\mu\text{g/g}$] | [9,33 – 15] | 11,55 | 10,33 | - | 6,1 | 2,47 |

Se puede observar que el rango que abarcan las concentraciones en lodos de alcantarillado es muy amplio en comparación con las demás muestras, pero de igual manera, estas muestras presentan las mayores varianzas y desviación estándar. Por el contrario, las muestras tomadas en la PTAR, muestran una menor dispersión en los datos.

Esta condición puede estar asociada con el hecho de que las concentraciones en la red de alcantarillado dependen de hechos puntuales como descargas, eventos de lluvia, limpieza de los pozos, etc., que pueden contribuir a cambios drásticos en los niveles de triclosán.

Por otro lado, se compararon las concentraciones halladas en las distintas muestras en modo SIM, con las encontradas en bibliografía que muestra las concentraciones en muestras similares en otros países (ver Cuadros 7, 8 y 9).

Cuadro 7. Comparación de concentraciones de triclosán en muestras de lodo de alcantarillado en diferentes países

| Lugar | Concentración media [$\mu\text{g/g}$] en lodos de alcantarillado |
|-------------------|--|
| Grecia | 1,84 |
| Alemania | 4,5 |
| Colombia (Bogotá) | 11,45 |

Cuadro 8. Comparación de concentraciones de triclosán en muestras de afluentes de PTAR's en diferentes países

| Lugar | Concentración media [$\mu\text{g/L}$] en afluentes de PTAR's |
|-------------------|--|
| Grecia | 0,28 |
| Alemania | 1 |
| Colombia (Bogotá) | 1,6 |

Cuadro 9. Comparación de concentraciones de triclosán en muestras de biosólidos de PTAR's en diferentes países

| Lugar | Concentración Media [$\mu\text{g/g}$] en biosólidos de PTAR's |
|-------------------|---|
| Australia | 2,32 |
| Alemania | 1,2 |
| Colombia (Bogotá) | 11,55 |

Los resultados muestran que las concentraciones de triclosán en diferentes muestras en Bogotá, se encuentran por encima de las concentraciones encontradas en el mismo tipo de muestras en otros países. Sería pertinente llevar a cabo estudios que permitan conocer las razones de esta tendencia.

No se observó correspondencia alguna entre el tipo de uso del suelo y las concentraciones de triclosán encontradas, sin embargo, monitoreando estos puntos con mayor frecuencia podría ser posible establecer patrones.

El empleo del modo FULL SCAN para la detección de EDC's demostró no tener una buena efectividad, ya que la complejidad de la matriz examinada hace que el equipo detecte compuestos que se encuentran en concentraciones grandes y no compuestos que se encuentran en concentraciones traza como los de interés en este estudio. Sin embargo, se identificaron algunos compuestos que pueden ser objeto de futuros estudios.

Además, en modo FULL SCAN no es posible cuantificar los compuestos encontrados, puesto que no se cuenta con curvas de calibración. Resultaría más efectivo para futuras

investigaciones en EDC's que se adquieran los patrones pertinentes y se trabaje siempre en modo SIM.

5.1 RECOMENDACIONES

- Realizar monitoreos de los puntos de muestreo seleccionados u otros escogidos con base en el modelo desarrollado, con el fin de observar el comportamiento de las concentraciones a lo largo de un día.
- Tomar muestras en cuerpos de agua que reciban descargas del alcantarillado o de PTAR's.
- Monitorear afluentes y efluentes de PTAP's para estimar la remoción de EDC's.
- Estimar las concentraciones de EDC's que potencialmente estaría consumiendo una persona por medio del agua potable.
- Determinar concentraciones de otros EDC's más importantes (estrógenos, pesticidas, productos farmacéuticos, etc.).

6. CONCLUSIONES

- El modelo propuesto para la identificación de puntos de muestreo mostro una efectividad relativamente alta, un porcentaje superior al 85% de los pozos del alcantarillado muestreados presentaron un alto índice de sedimentación.
- Las zonas de mayor sedimentación en Bogotá se encontraron ubicadas sobre el SUROCCIDENTE, CENTROCCIDENTE, NOROCCIDENTE y parte del NORTE de la ciudad. El modelo utilizado podría ser útil para futuros muestreos.
- Los lodos de alcantarillado mostraron concentraciones de triclosán que van desde 2,66 $\mu\text{g/g}$ hasta 43,66 $\mu\text{g/g}$ (media de 11,45 $\mu\text{g/g}$). El afluente de la PTAR El Salitre mostró concentraciones de entre 1,1 $\mu\text{g/L}$ y 2,6 $\mu\text{g/L}$ (media de 1,6 $\mu\text{g/L}$). Así mismo, las concentraciones encontradas en el biosólido de la PTAR van desde 9,33 $\mu\text{g/g}$ hasta 15 $\mu\text{g/g}$ (media de 11,55 $\mu\text{g/g}$). Las muestras de lodo de alcantarillado presentaron la mayor dispersión en los datos, mientras que los otros dos tipos de muestra presentaron un comportamiento más constante.
- Al comparar las concentraciones promedio de triclosán encontradas en Bogotá en los diferentes tipos de muestra con las encontradas en otros países, se encontró que en Bogotá se hallan las concentraciones más altas. Este hecho puede ser motivo de un estudio detallado para encontrar las razones.
- El modo FULL SCAN no resulta eficaz para la identificación de compuestos Disruptores del Sistema Endocrino. Para la cuantificación de este tipo de compuestos resulta mejor adquirir patrones de las sustancias de interés y trabajar las cromatografías en modo SIM. Sin embargo, se encontró la presencia en las muestras de algunos EDC's tales como dietil ftalato, dibutil ftalato y ácido ftálico, que pueden ser objeto de futuros estudios.

BIBLIOGRAFÍA

ASHLEY, R.M. et al. Solids in sewers. UK, 2004. IWA Publishing.

BENJAMIN, L.L. et al. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. Queensland (Australia), 2007. Griffith University. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com/science>

BESTER, K. Triclosan in sewage treatment process-balances and monitoring data. Water Research. Dortmund (Alemania), 2006. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

BIRKETT, JA y LESTER, JN. Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes. Boca Raton (Florida), 2003. p. 119-25.

BUTTLER, D y DAVIES, J. Urban drainage. Londres, 2000. Spon Press. 2ª Edición.

Dayan, A.D. Risk assessment of triclosan in human breast milk. Food and chemical toxicology 45. Londres, 2006. P. 125-129. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

GEORGIA, G. et al. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Atenas, 2006. pág. 1. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

GREENBERG, A. et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Water Works Association. USA, 2004.

GUANG-GUO, Y. et al. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. Environment International. Australia, 2006. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

Jones, R. et al. Triclosan: A review of effectiveness and safety in health care settings. State of the Science. Texas, 2000. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

KANTIANI, L. et al. Triclosan and methyl-triclosan monitoring study in the northeast of Spain using a magnetic particle enzyme immunoassay and confirmatory analysis by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Hidrology. España, 2008. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

KIM, Sang et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. South Korea, 2006. Gwangju Institute of Science and Technology. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com>

KUMAR, V. et. al. Alteration of testicular steroidogenesis and histopathology of reproductive system in male rats treated with triclosan. Reproductive toxicology. India, 2008. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

KUMAR, V. et. al. Disruption of LH-induced testosterone biosynthesis in testicular Leydig cells by triclosan: Probable mechanism of action. Toxicology. India, 2008. Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

McGHEE, Angela. Triclosan. Reino Unido, 2007. Versión en HTML. Disponible en: <http://www.health-report.co.uk/triclosan.html>

MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO. Reglamento Técnico del Sector de Agua Potable y Saneamiento Básico – Título D. Bogotá, Noviembre de 2000. Pág. 39.

ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. Guías para el diseño de tecnologías de alcantarillado. Lima 2005. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsatp/e/tecnoapro/documentos/sanea/169esp-diseno-alcantar.pdf>

PEI-JEN, C. et al. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. USA, 2007. Duke University. Versión en PDF. Consultar en: <http://www.sciencedirect.com>

PURDOM, C.E. et al. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment Works. Malaysia, 1994. Pag. 8:275-85.

QUIMINET. ¿Qué es el triclosán?. México, 2006. Versión en HTML. Disponible en: http://www.quiminet.com.mx/ar0/ar_%25AF%257F%2598c%25A7%259D%258Ac.htm

RIECK, Bob. An introduction to gas chromatography. USA, 1997. US Environmental Protection Agency (EPA). Versión en HTML. Consultar en: <http://yosemite.epa.gov/R10/LAB.NSF/1887fc8b0c8f2aee8825648f00528583/d1815d726f94c78b882565e10080b8cb!OpenDocument>

SHEAHAN, D.A. et al. Reduction in estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of the decrease in the concentration of industrially derived surfactants. England, 2002. Environmental toxicology and chemistry, Vol 21. Pag. 515-9.

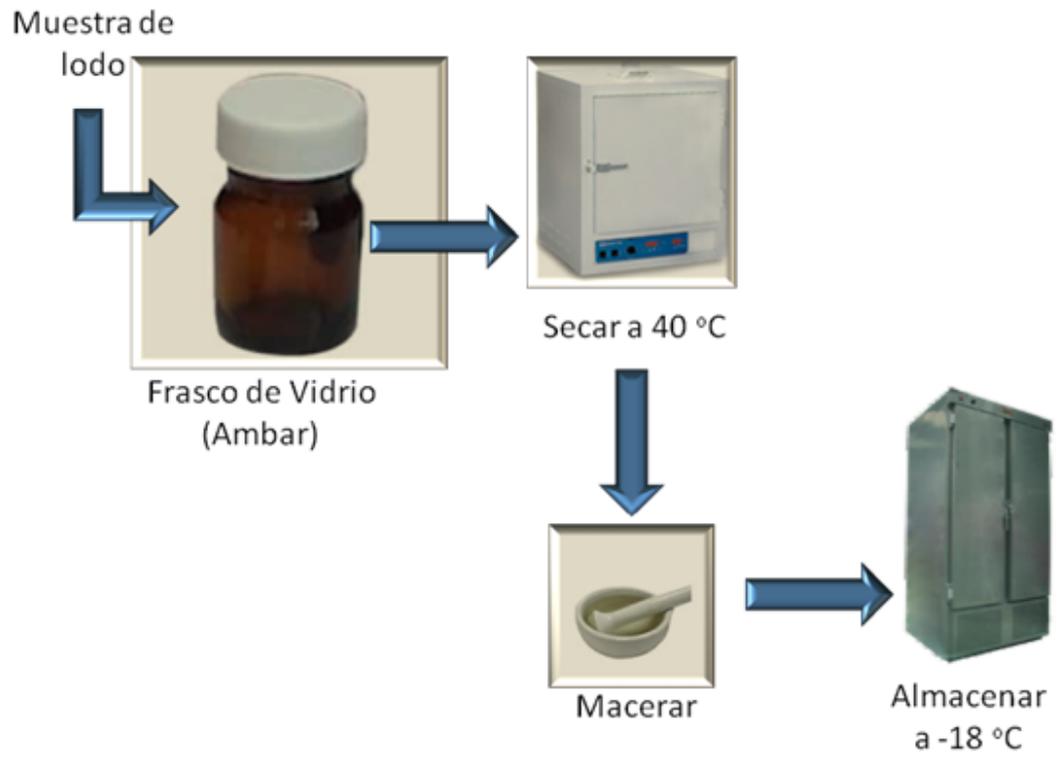
SNYDER, S. et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. USA, 2005. Versión en PDF. Buscar en: <http://www.sciencedirect.com>

USENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Information sources.
Consultada en Octubre 23 de 2007. Versión en HTML. Buscar en: <http://www.epa.gov>

VELDOHEN, N. et. al. The bacterial agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. *Aquatic Toxicology*. Canada, 2006. . Versión en PDF. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

ANEXOS

ANEXO 1 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE TOMA Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA



ANEXO 2 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN EN MUESTRAS DE LODO

Muestra de lodo



Filtrar (Tamaño de los poros = 0,7 μm)



Secar a 60 °C hasta peso constante



Muestra de lodo seca y filtrada

SOLVENTE DE EXTRACCIÓN

Metanol (5 ml) + Agua grado Milli-Q (3 ml)



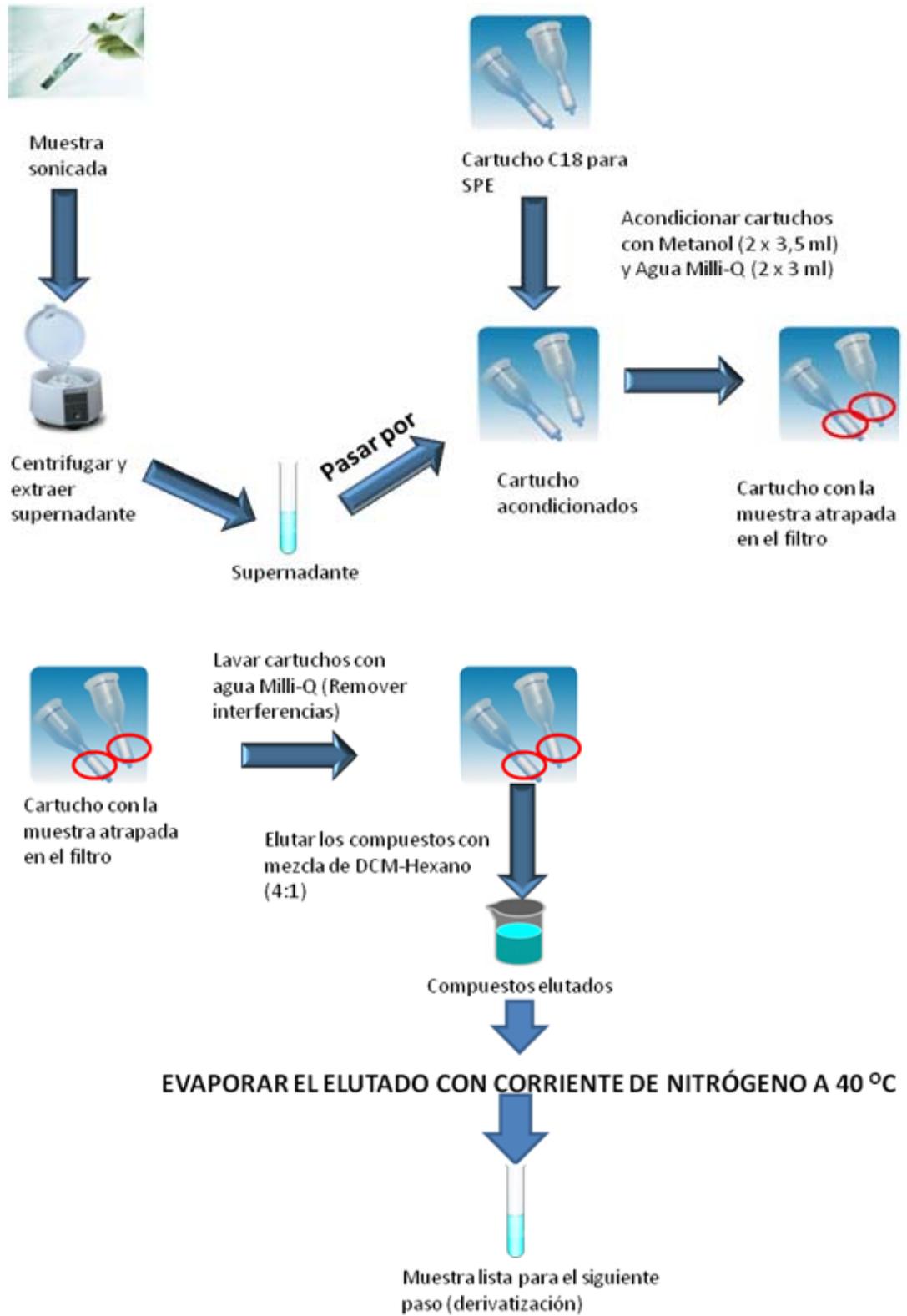
Agregar



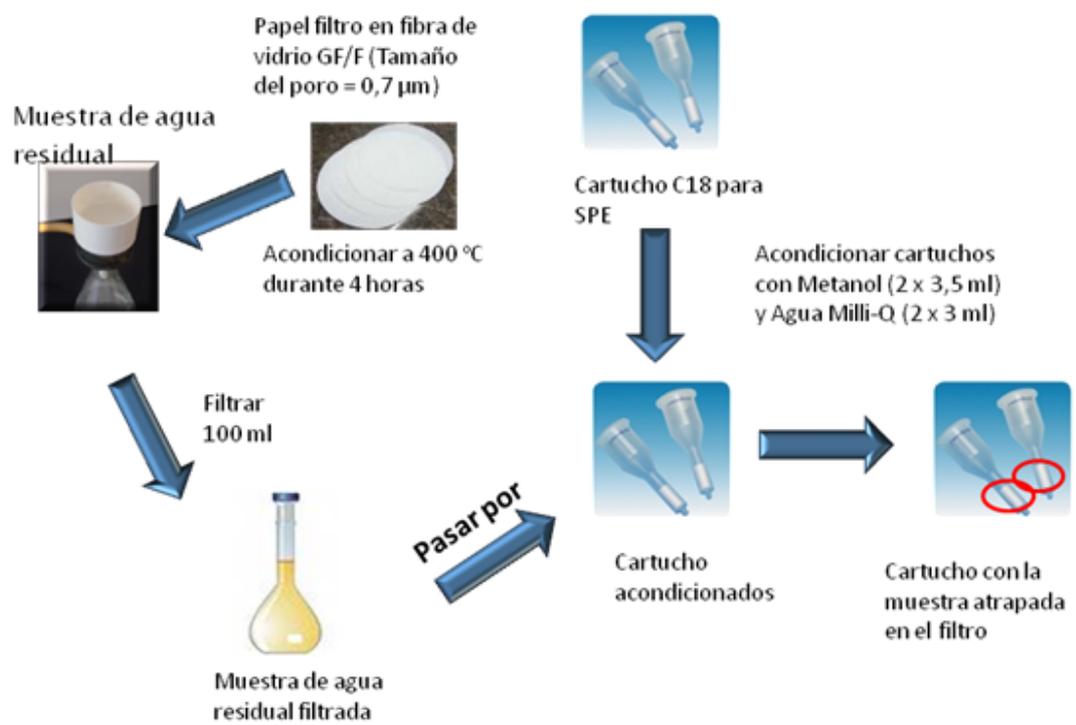
Sonicación a 50 °C por 30 min

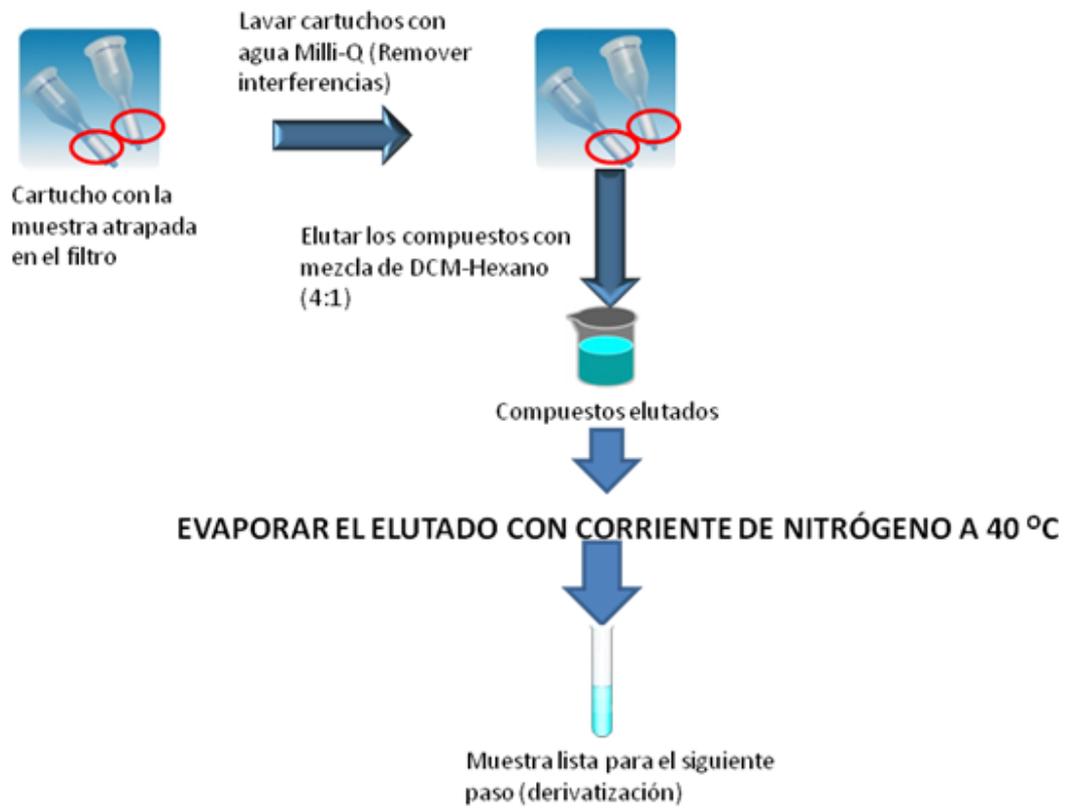


Muestra sonicada

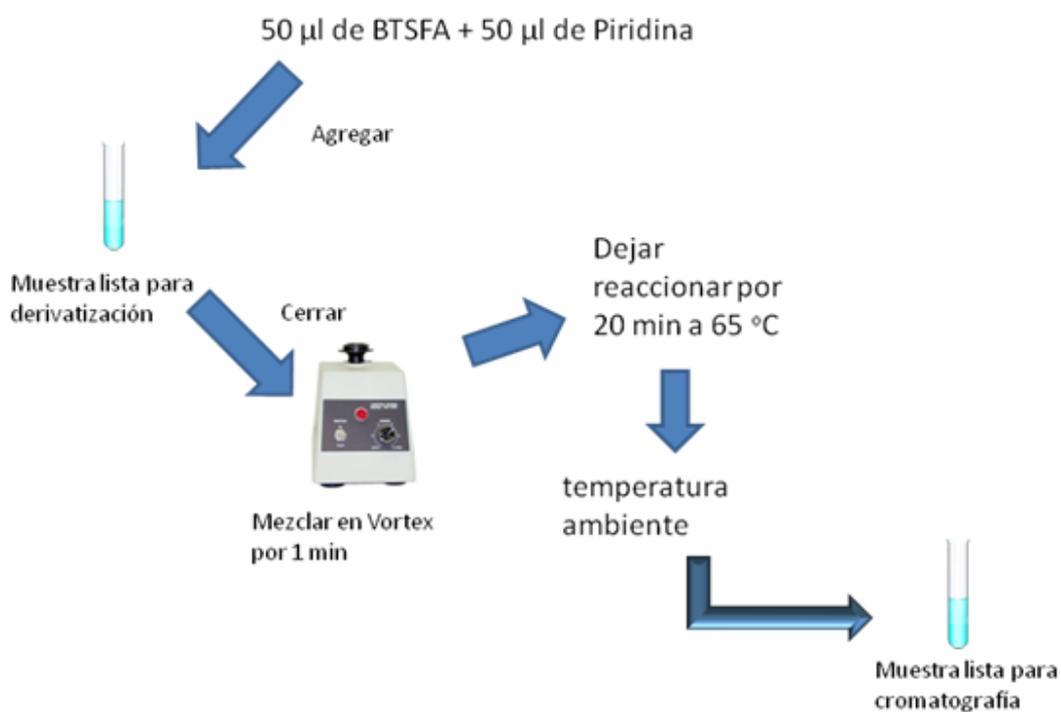


ANEXO 3 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN EN MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

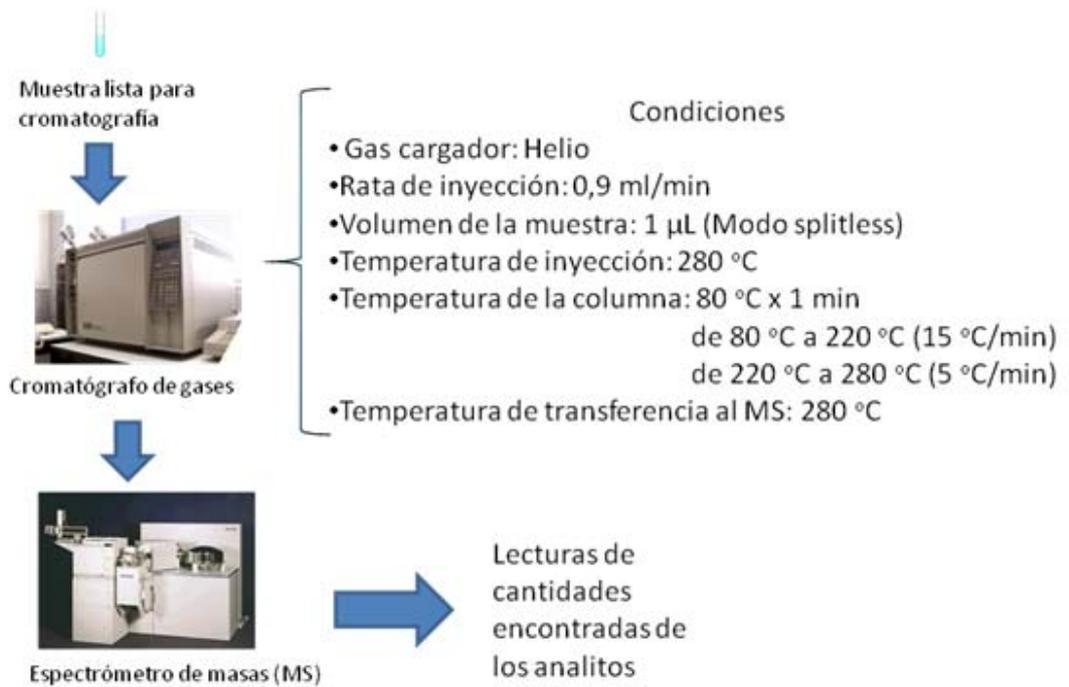




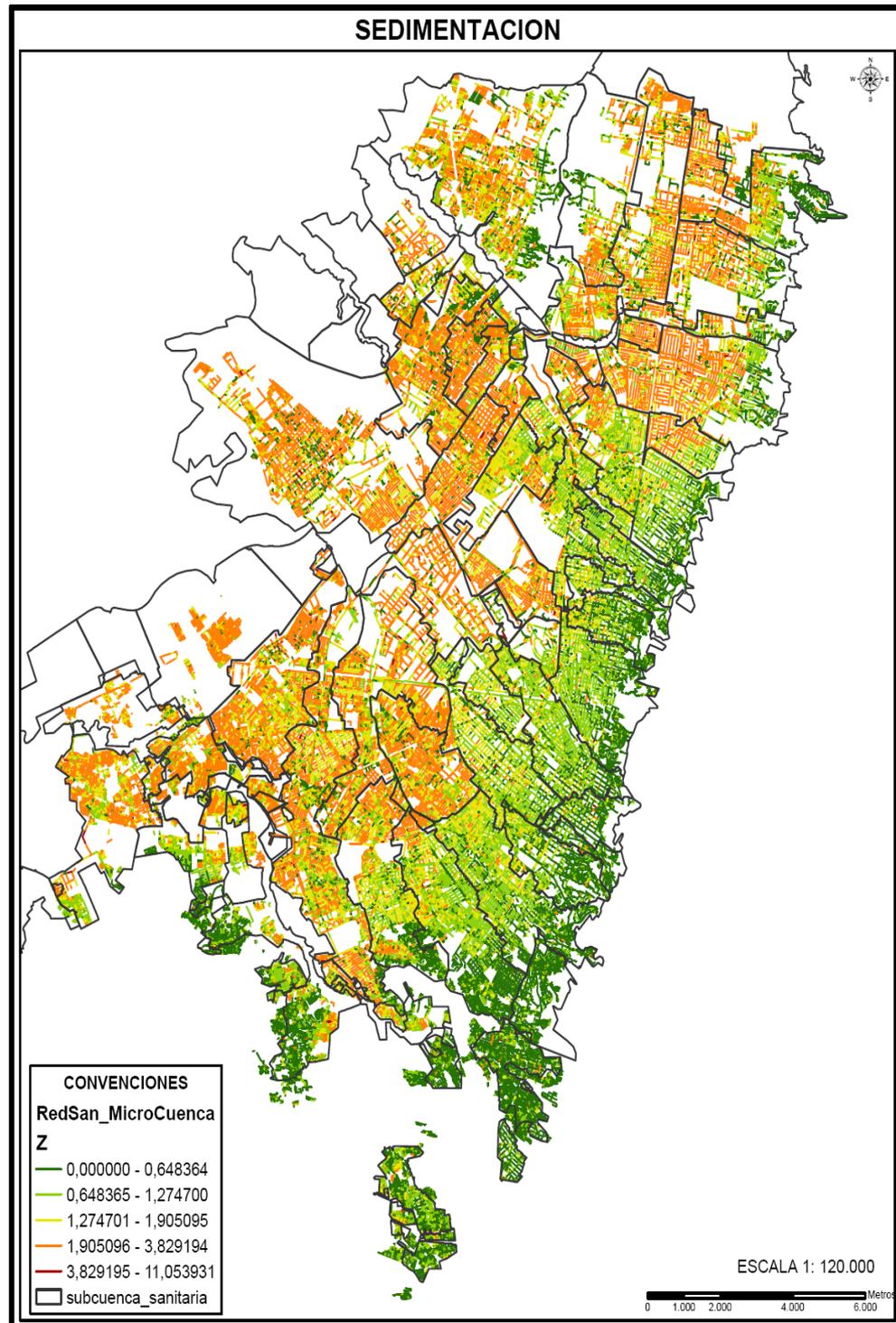
ANEXO 4 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DERIVATIZACIÓN



ANEXO 5 – DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

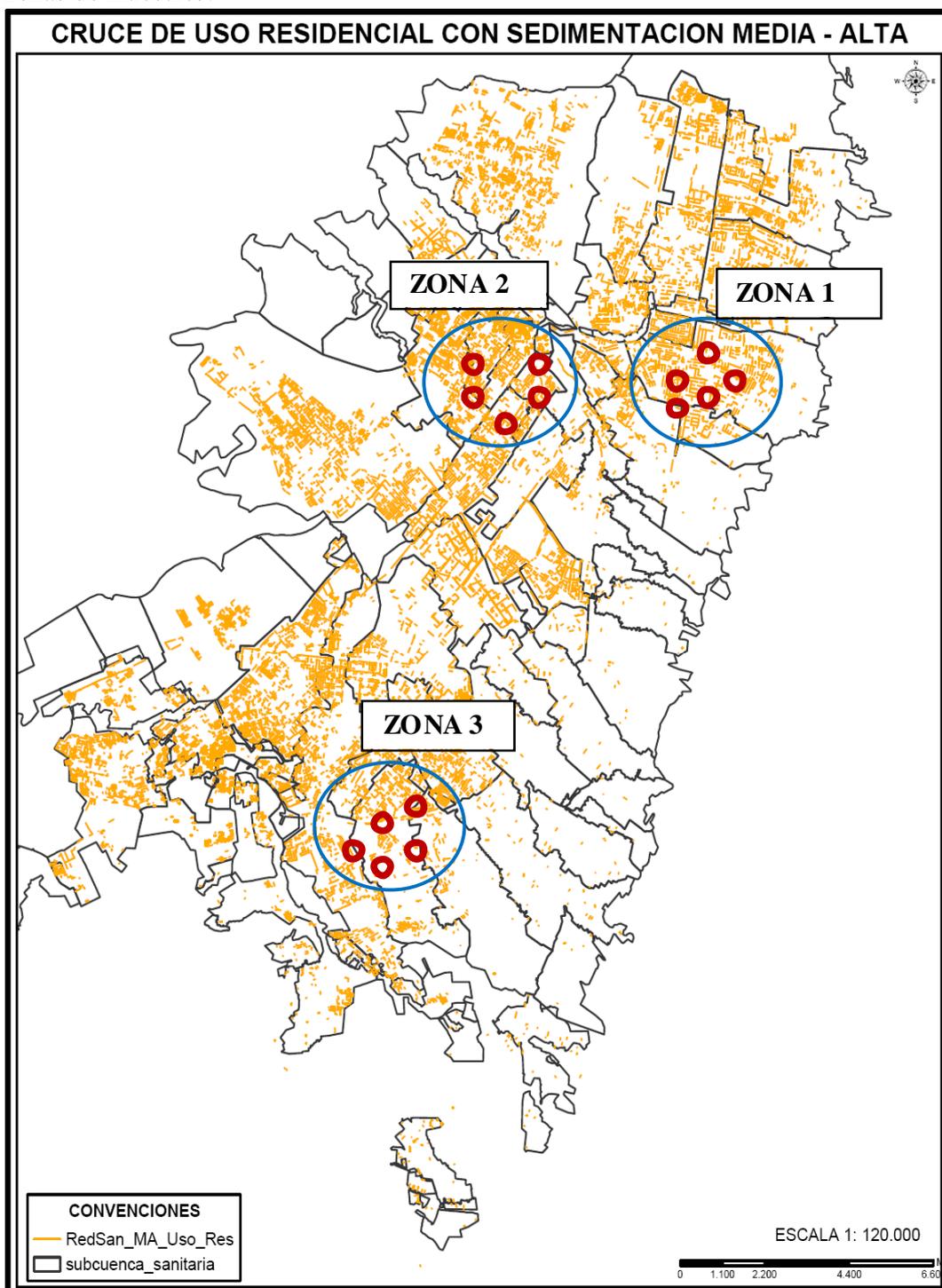


ANEXO 6 – MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD A LA SEDIMENTACIÓN DE LA RED DE ALCANTARILLADO DE BOGOTÁ



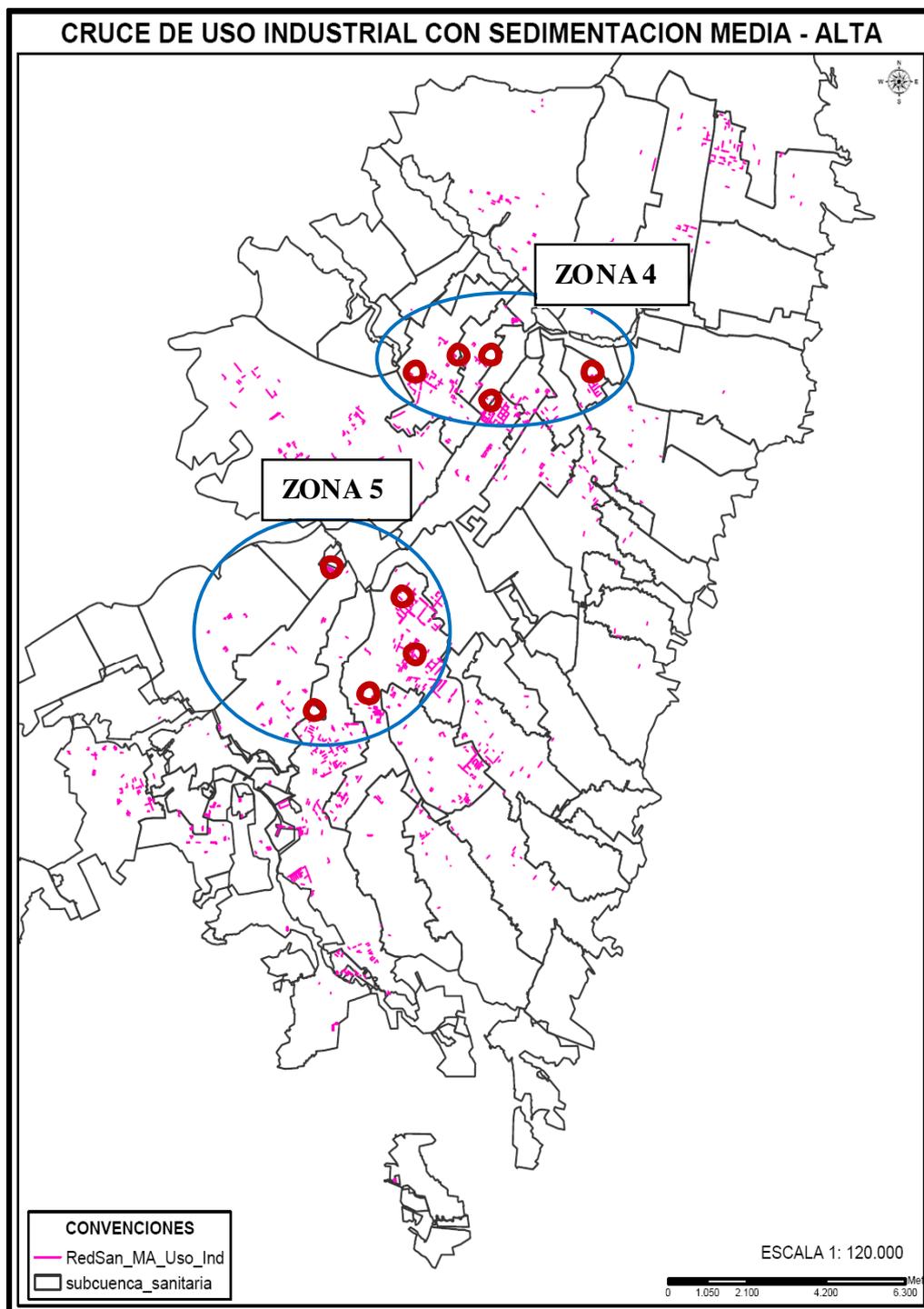
ANEXO 7 – MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD A LA SEDIMENTACIÓN MEDIA ALTA ($1,9\% < Z < 3,82\%$) EN ZONAS DE USO RESIDENCIAL

Las elipses azules representan las zonas de muestreo y las elipses rojas representan las subzonas de muestreo.



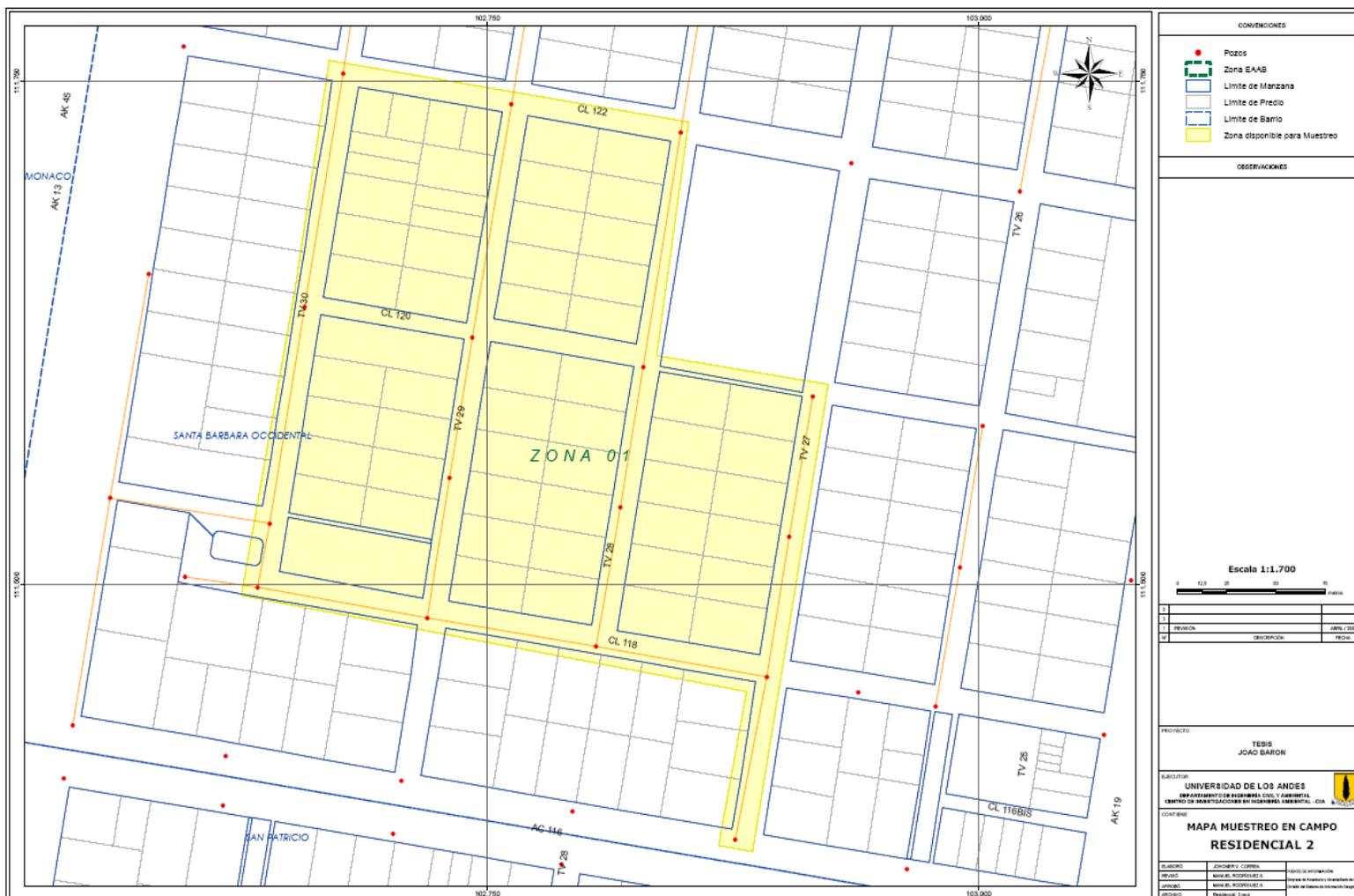
ANEXO 8 – MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD A LA SEDIMENTACIÓN MEDIA ALTA (1,9% < Z > 3,82%) EN ZONAS DE USO INDUSTRIAL

Las elipses azules representan las zonas de muestreo y las elipses rojas representan las subzonas de muestreo.

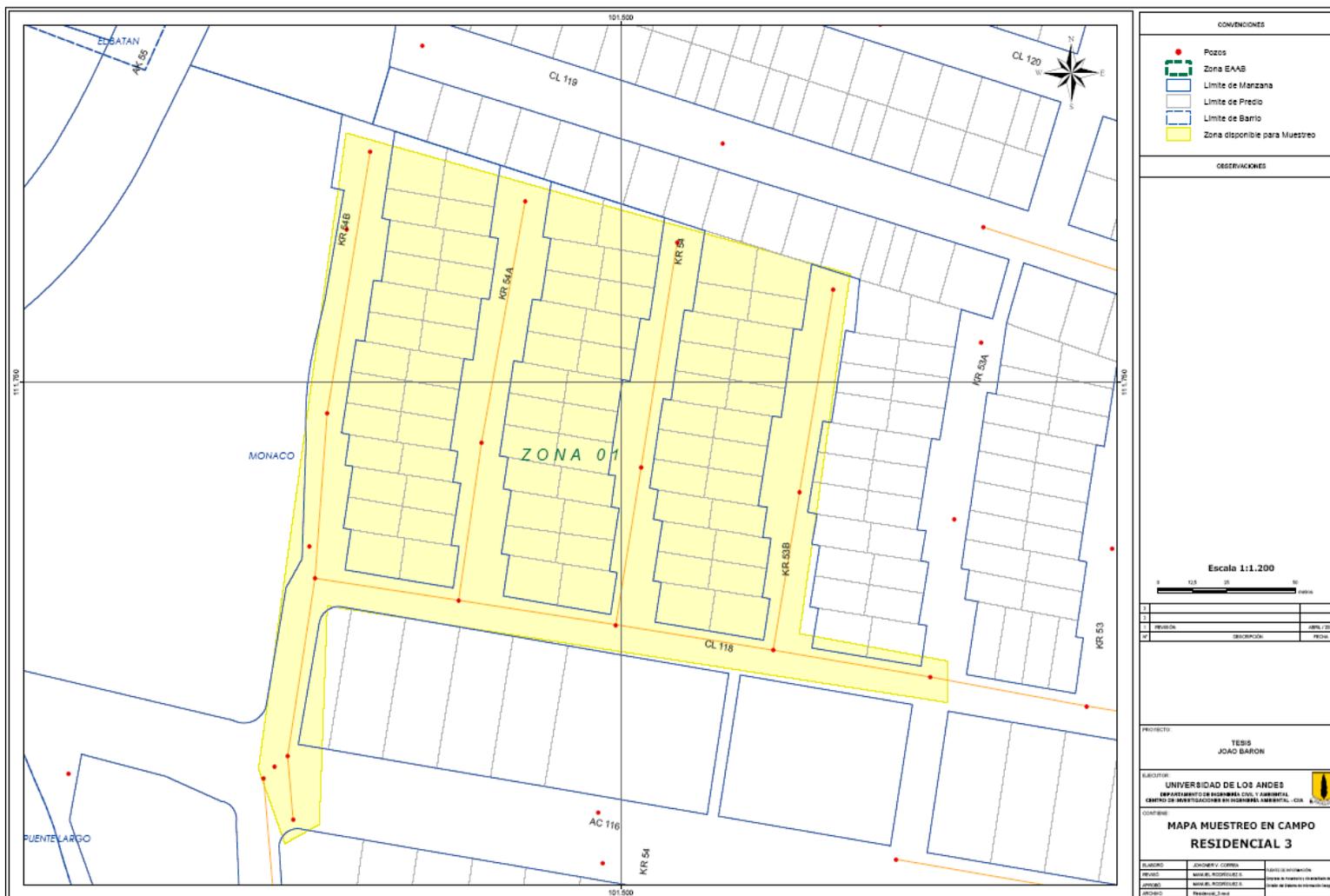


ANEXO 9 – DETALLES DE SUB-ZONAS UBICADAS EN ZONAS DE USO DOMÉSTICO

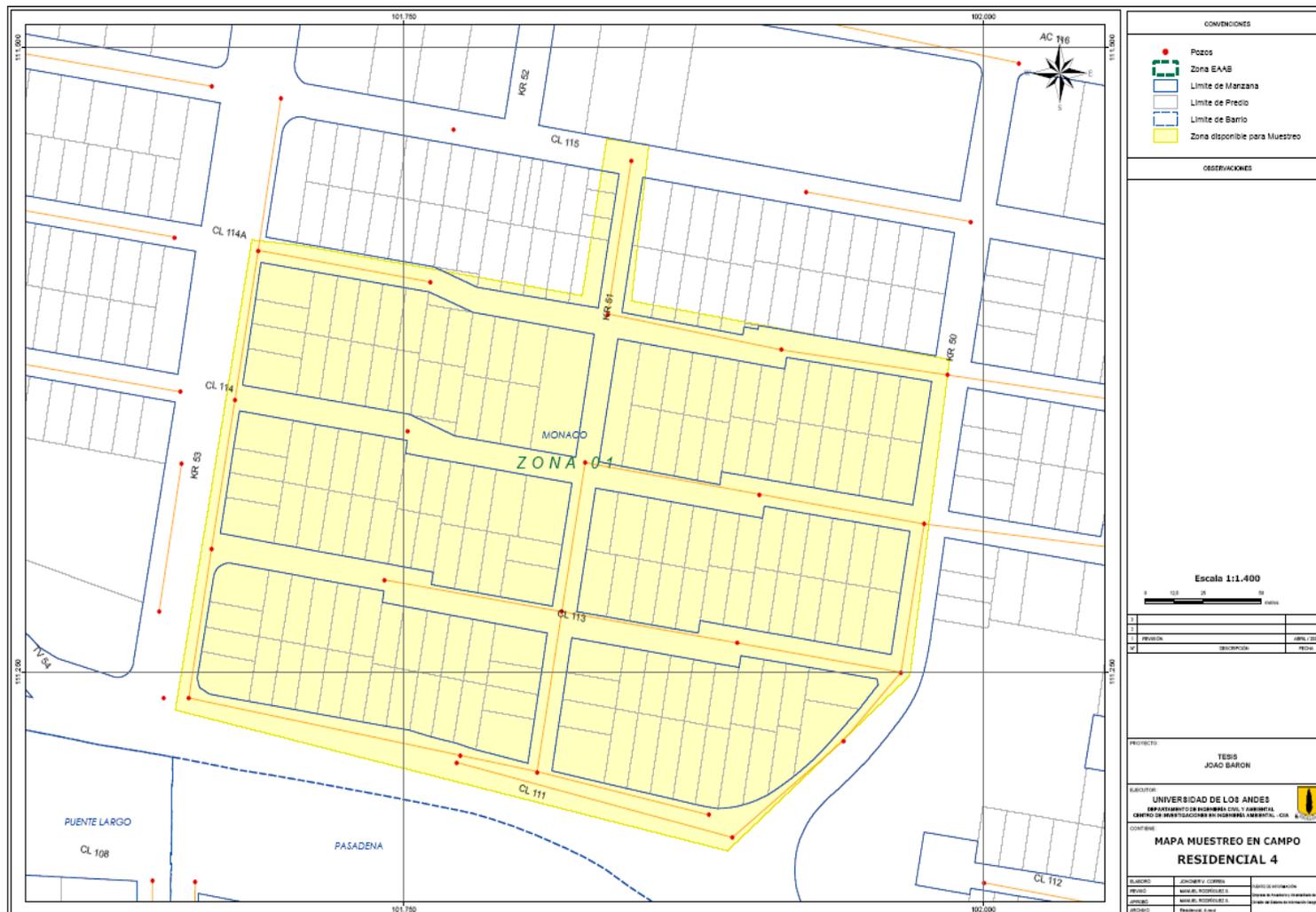
ANEXO 9 (b) – DETALLE DE SUB-ZONA 2 UBICADA EN ZONA 1 DE USO RESIDENCIAL



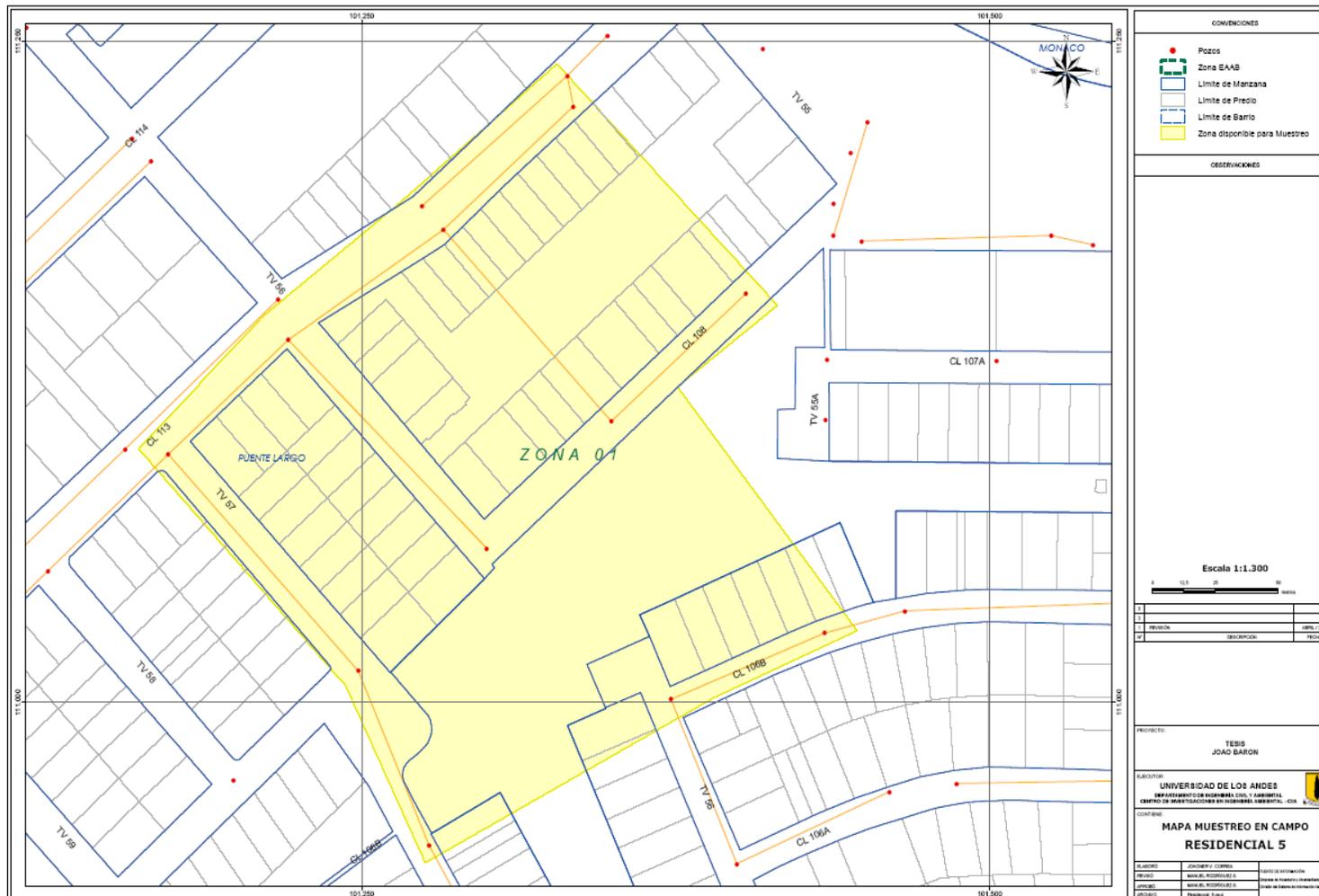
ANEXO 9 (c) – DETALLE DE SUB-ZONA 3 UBICADA EN ZONA 1 DE USO RESIDENCIAL



ANEXO 9 (d) – DETALLE DE SUB-ZONA 4 UBICADA EN ZONA 1 DE USO RESIDENCIAL



ANEXO 9 (e) – DETALLE DE SUB-ZONA 5 UBICADA EN ZONA 1 DE USO RESIDENCIAL



| CONVENCIONES | |
|---|-------------------------------|
| ● | Pozos |
| | Zona EAAB |
| | Limite de Manzana |
| | Limite de Predio |
| | Limite de Barrio |
| | Zona disponible para Muestreo |

| OBSERVACIONES | |
|---------------|--|
| | |

Escala 1:1.300

| | |
|--|--|
| | |
| | |
| | |

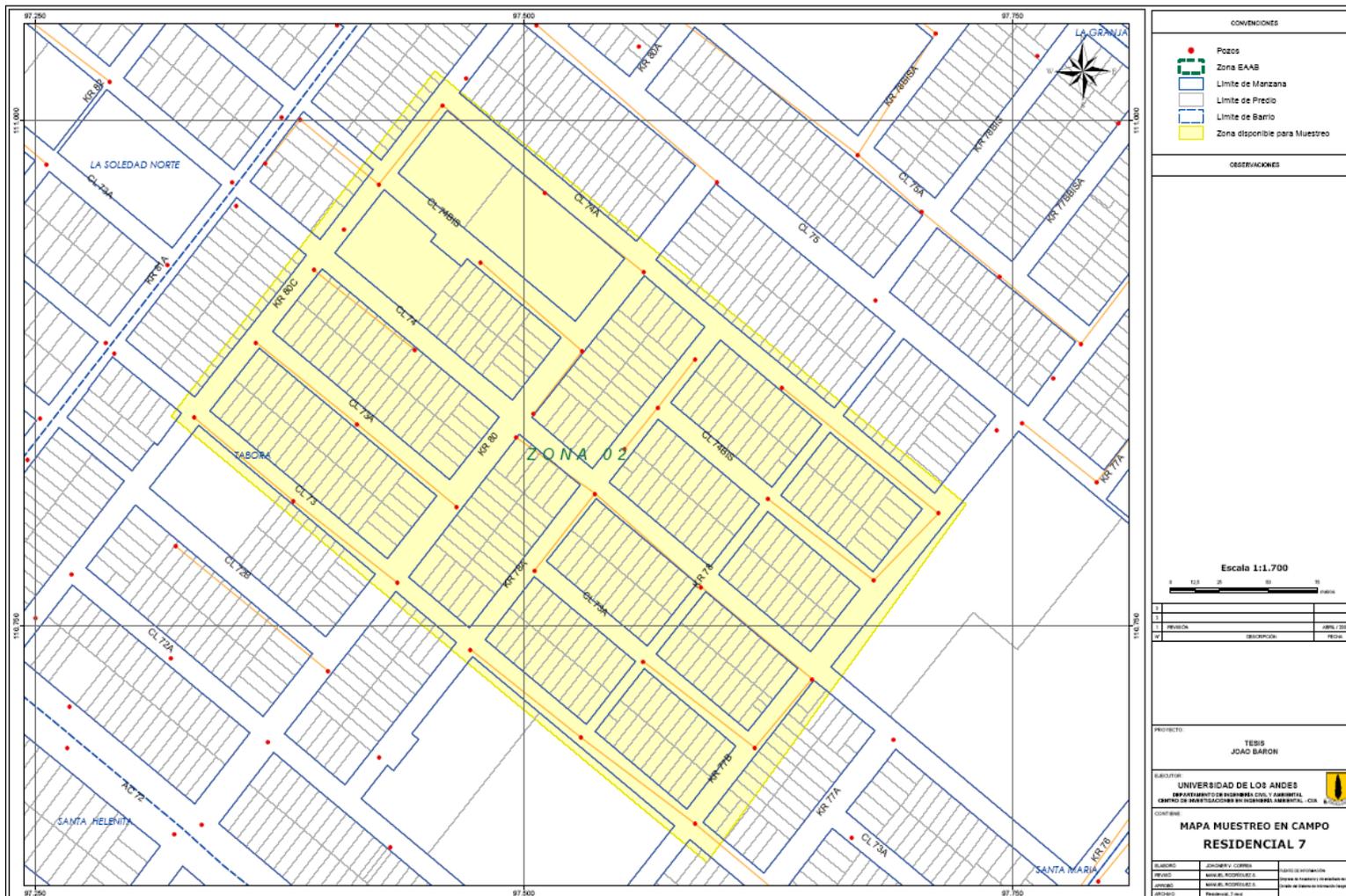
PROYECTO: TESIS JOAO BARON

INSTITUCION: UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
 DEPARTAMENTO DE INGENIERIA CIVIL Y AMBIENTAL
 CENTRO DE INVESTIGACIONES EN INGENIERIA AMBIENTAL, CIA 8.000.014

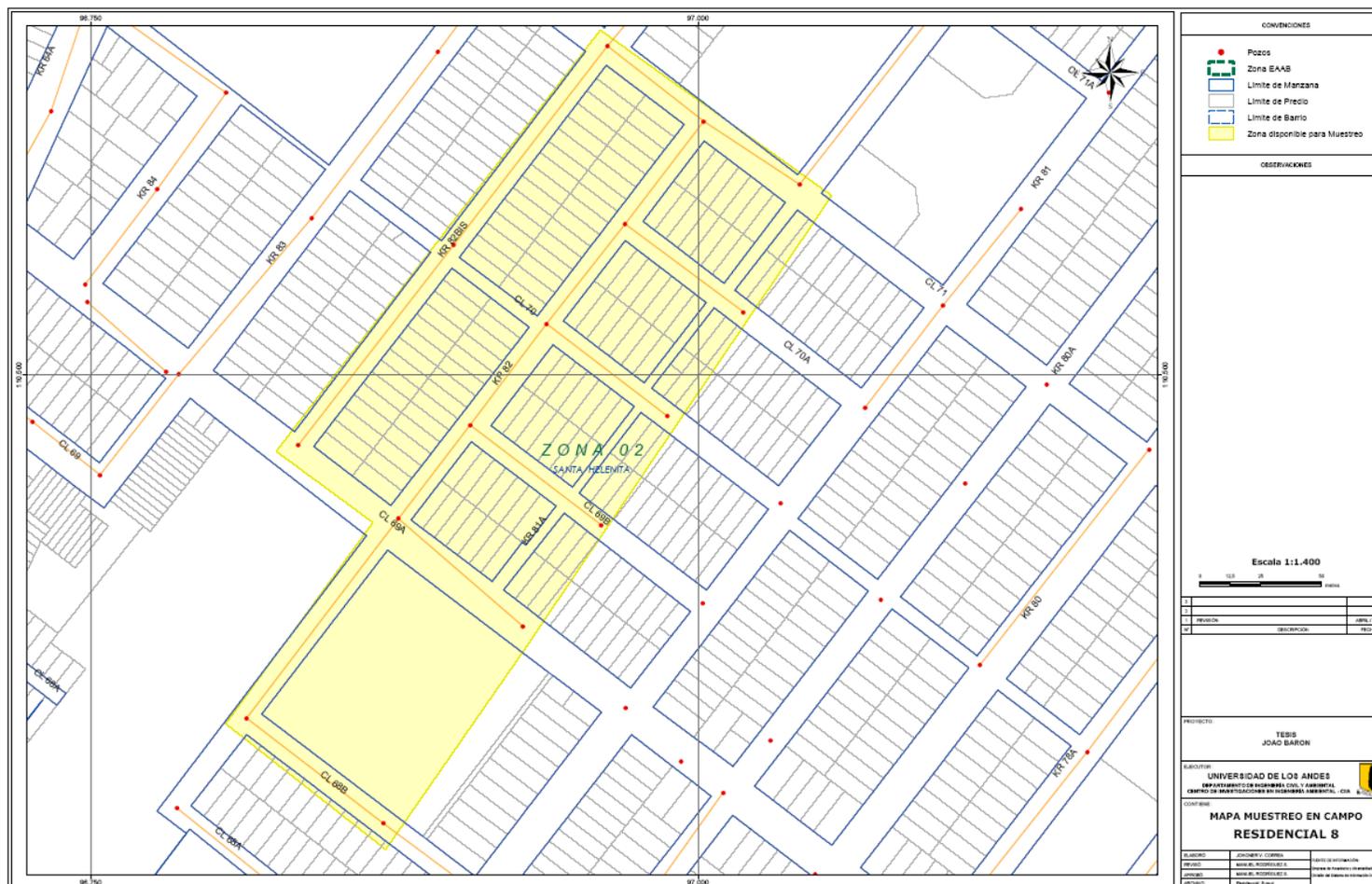
CONTIENE: MAPA MUESTREO EN CAMPO RESIDENCIAL 5

| | |
|----------------------------|--------------------------|
| ELABORADO: JORDAN V. COHEN | CONTROL DE CALIDAD: |
| REVISADO: ANGELO RODRIGUEZ | OTRO CONTROL DE CALIDAD: |
| APROBADO: ANGELO RODRIGUEZ | OTRO APROBADO: |
| FECHA: 2009.01.04 | OTRO FECHA: |

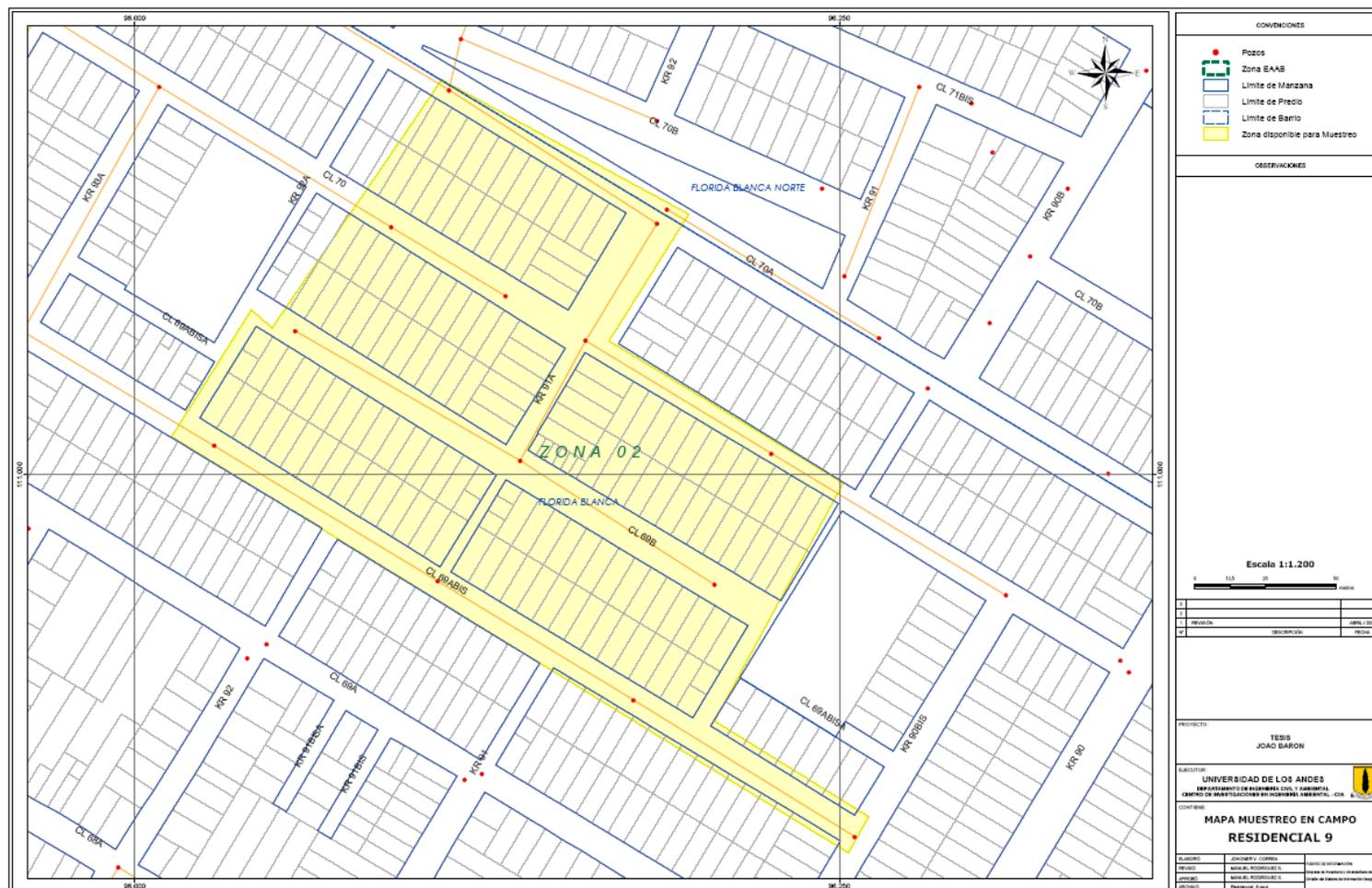
ANEXO 9 (g) – DETALLE DE SUB-ZONA 7 UBICADA EN ZONA 2 DE USO RESIDENCIAL



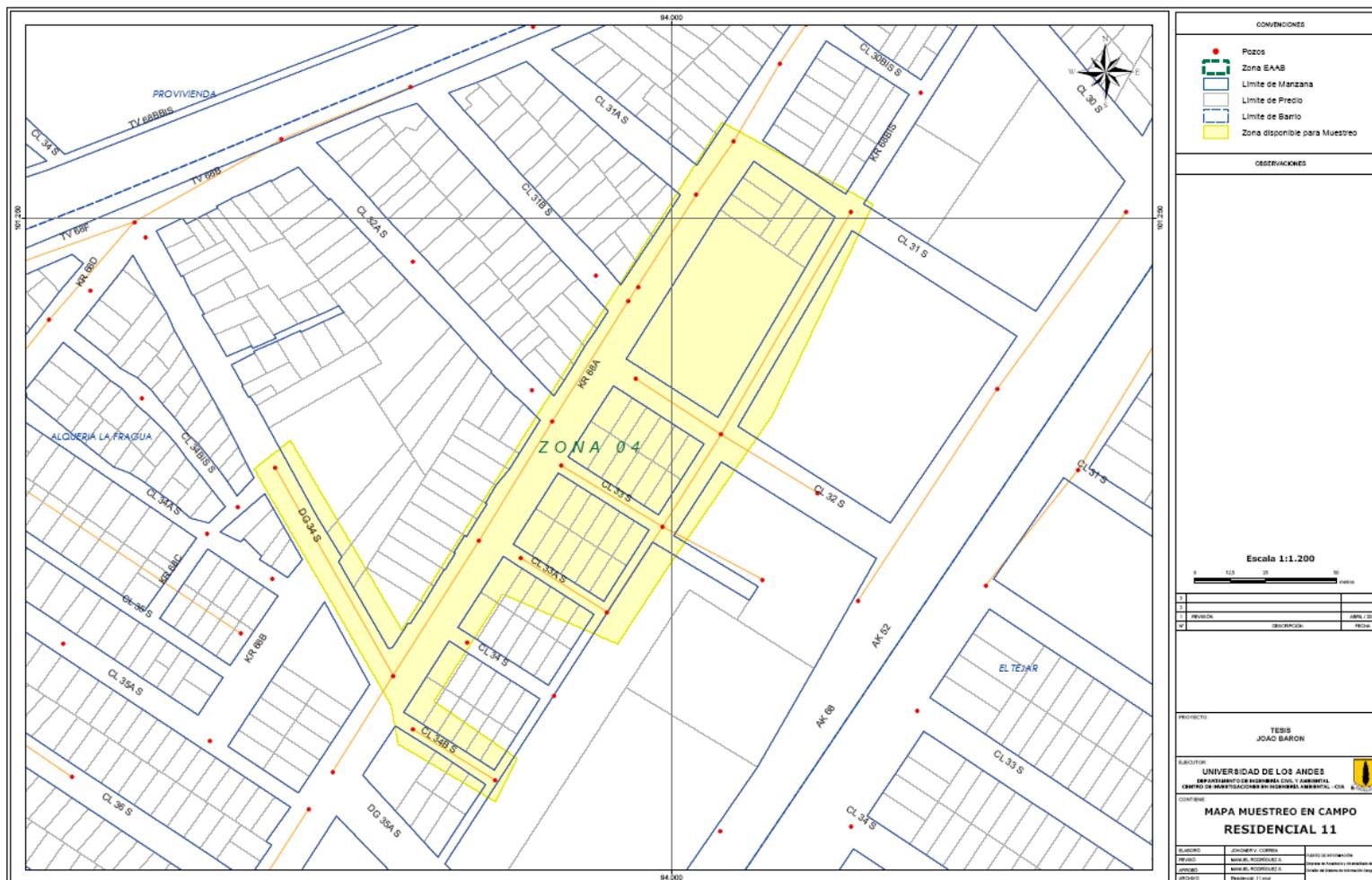
ANEXO 9 (h) – DETALLE DE SUB-ZONA 8 UBICADA EN ZONA 2 DE USO RESIDENCIAL



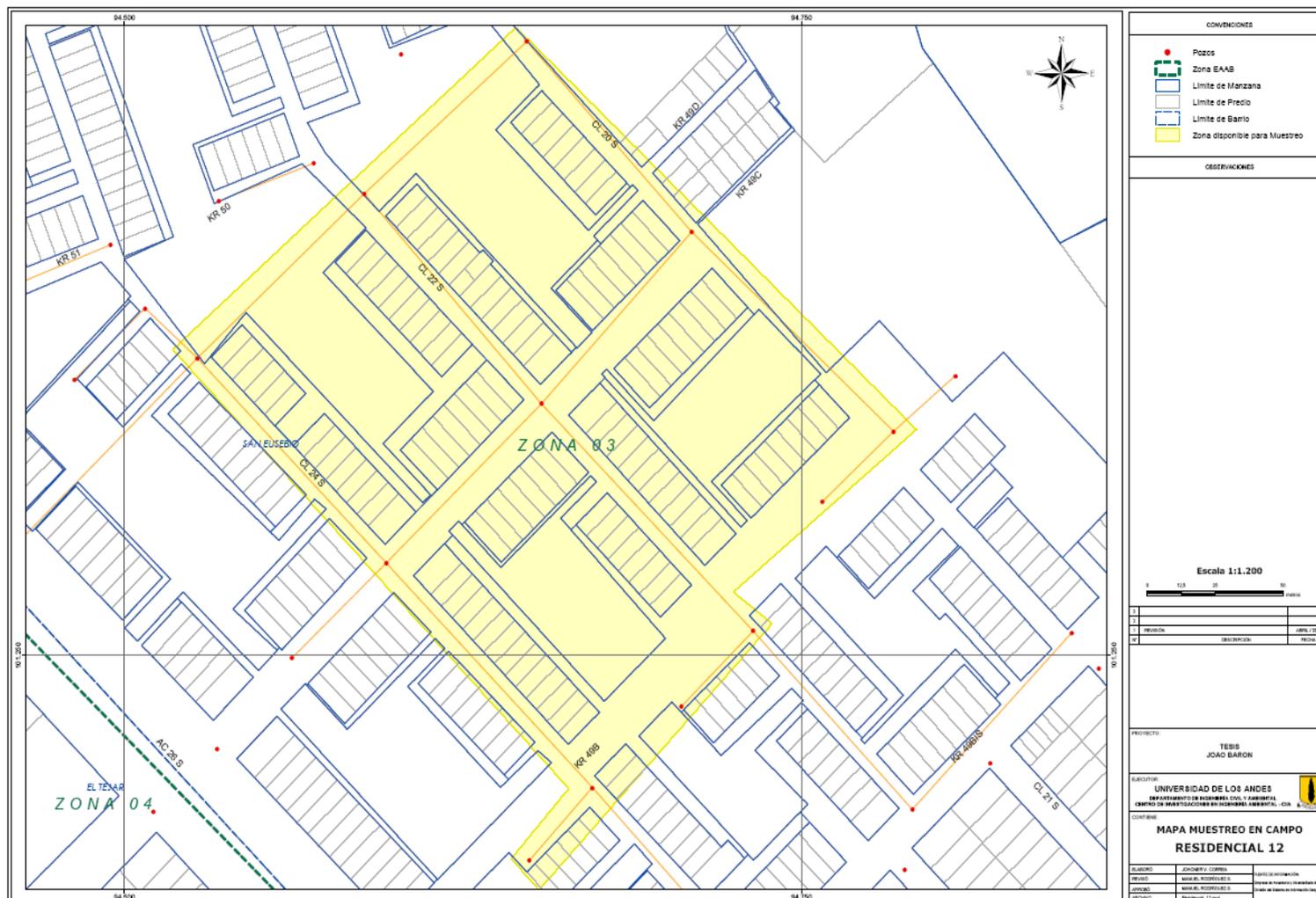
ANEXO 9 (i) – DETALLE DE SUB-ZONA 9 UBICADA EN ZONA 2 DE USO RESIDENCIAL



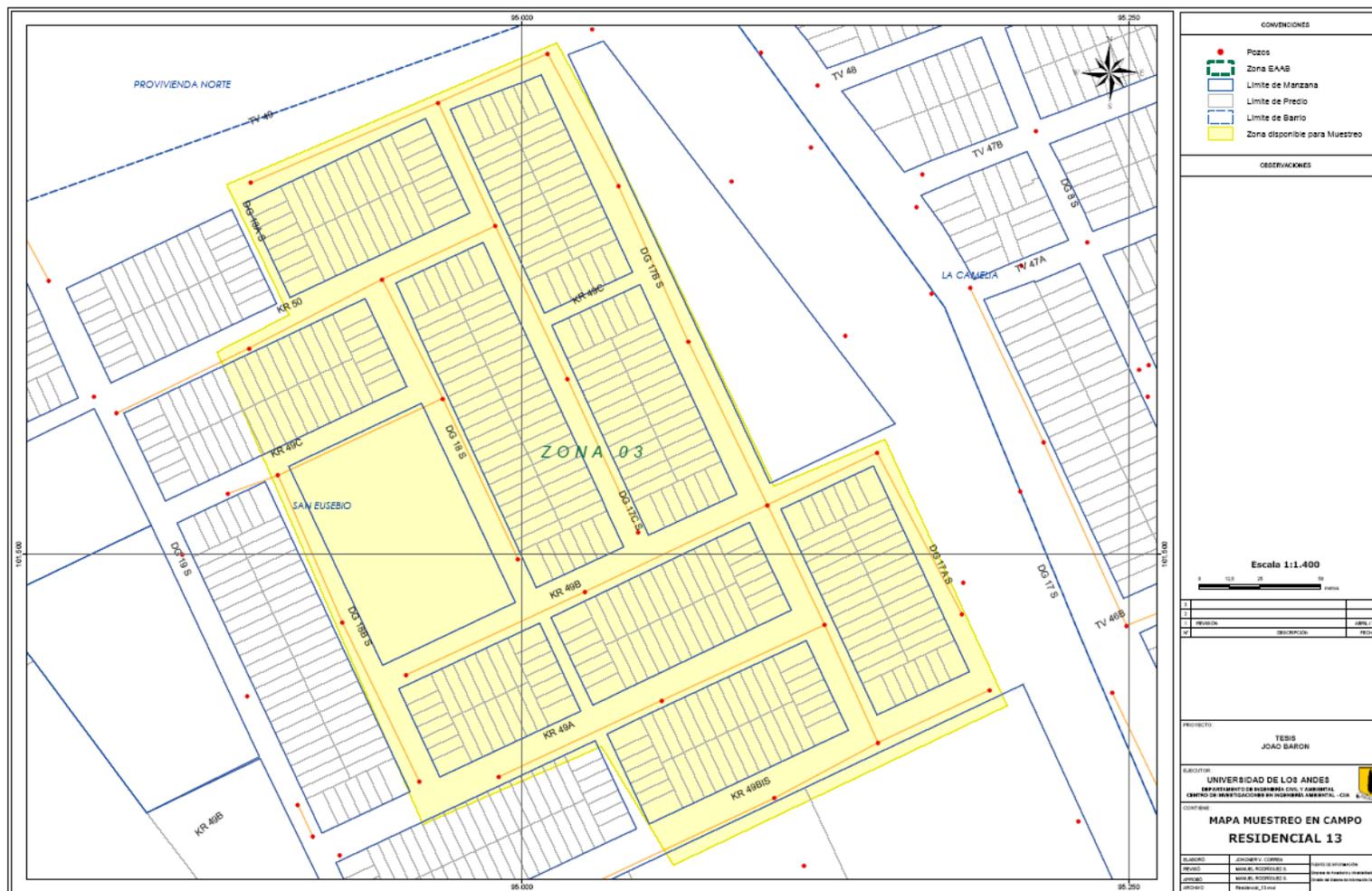
ANEXO 9 (k) – DETALLE DE SUB-ZONA 11 UBICADA EN ZONA 3 DE USO RESIDENCIAL



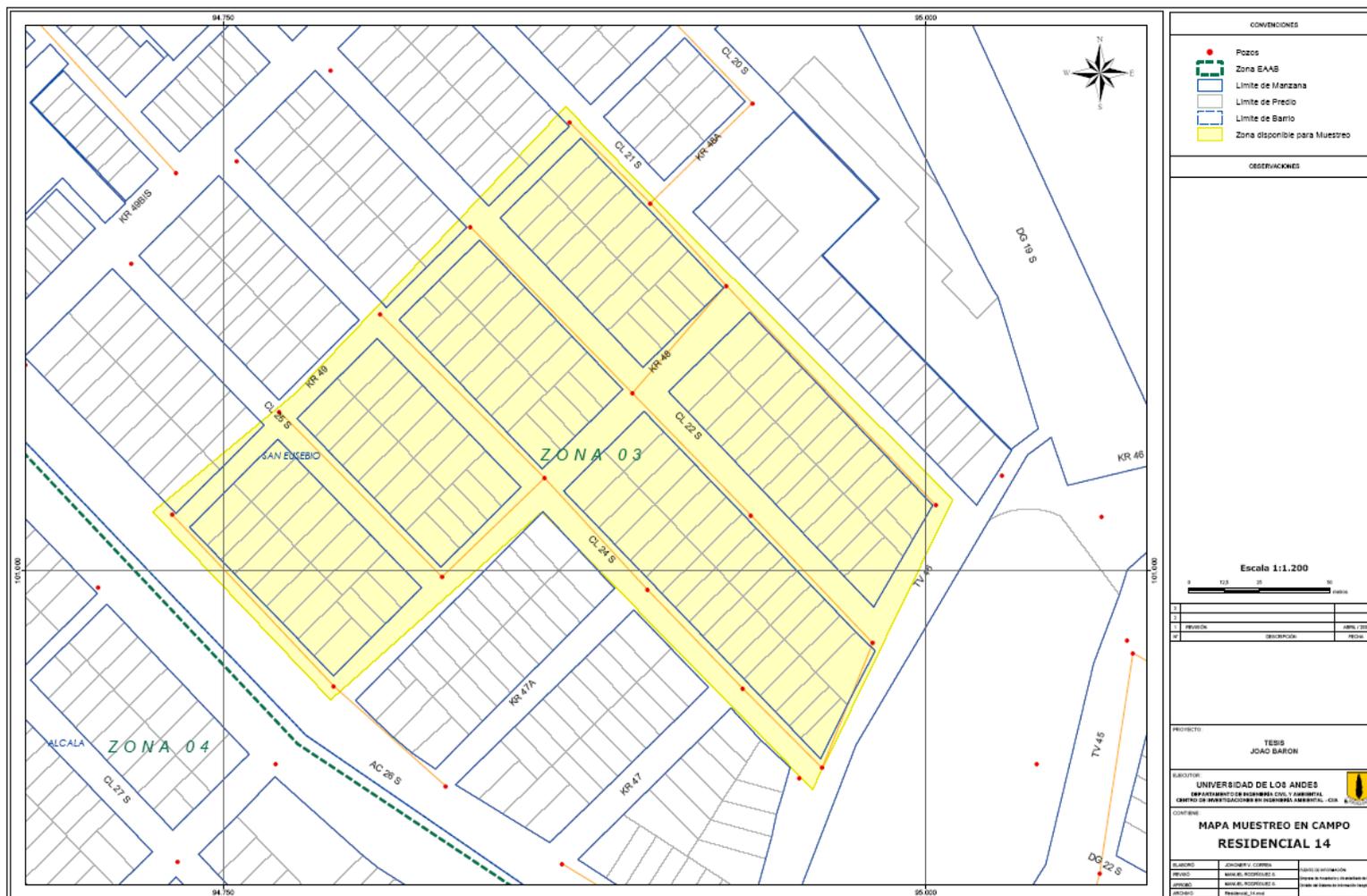
ANEXO 9 (I) – DETALLE DE SUB-ZONA 12 UBICADA EN ZONA 3 DE USO RESIDENCIAL



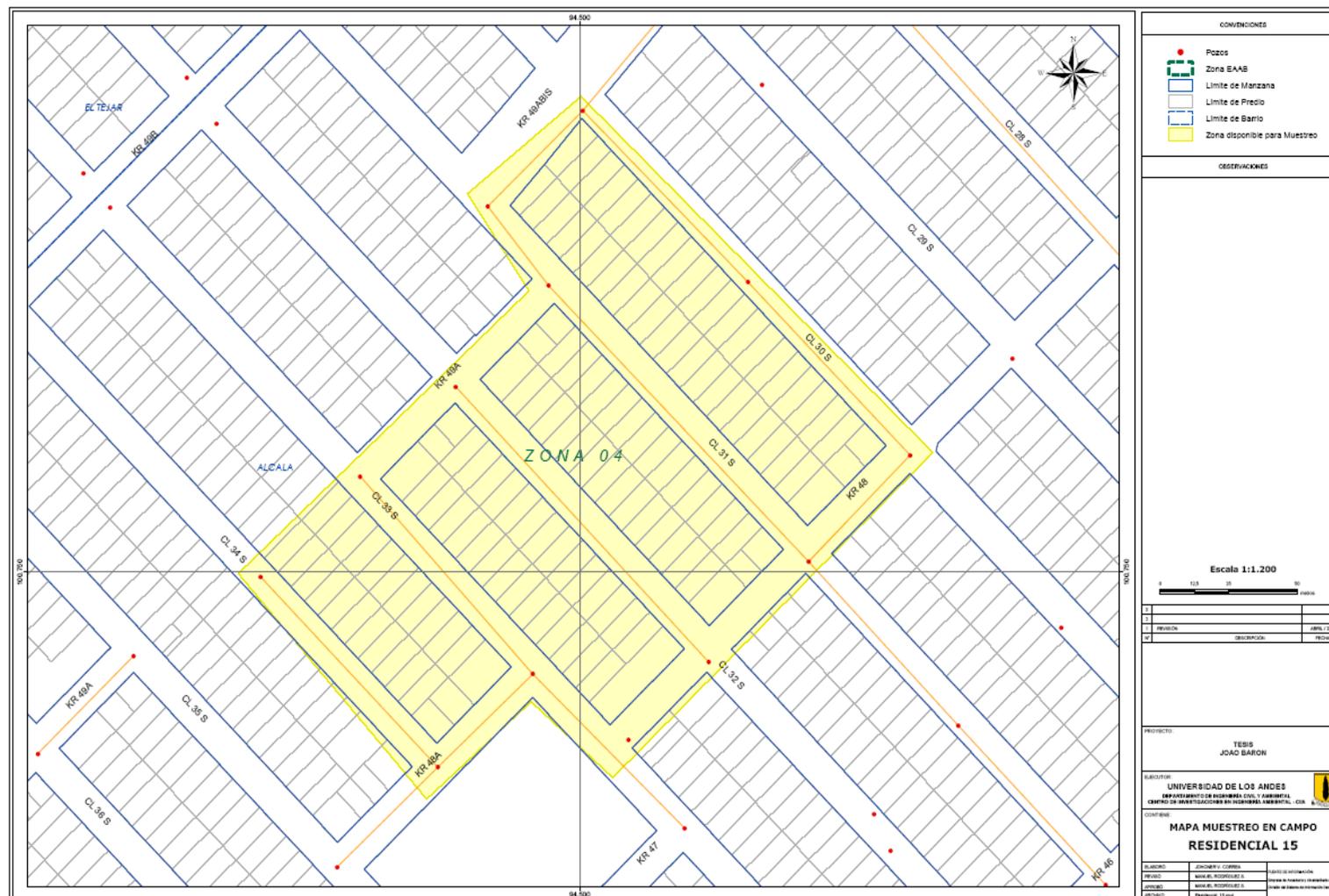
ANEXO 9 (m) – DETALLE DE SUB-ZONA 13 UBICADA EN ZONA 3 DE USO RESIDENCIAL



ANEXO 9 (n) – DETALLE DE SUB-ZONA 14 UBICADA EN ZONA 3 DE USO RESIDENCIAL

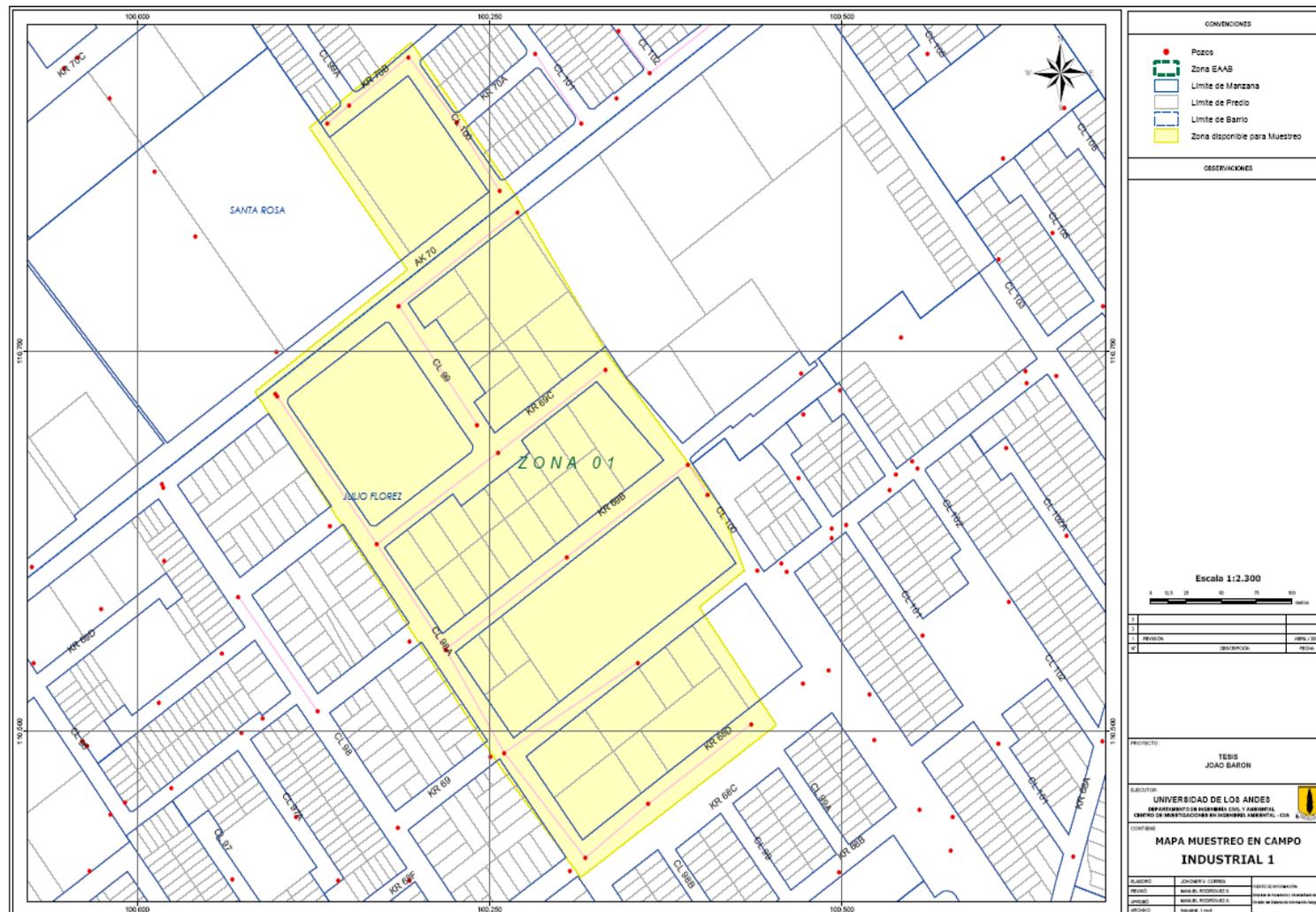


ANEXO 9 (o) – DETALLE DE SUB-ZONA 15 UBICADA EN ZONA 3 DE USO RESIDENCIAL

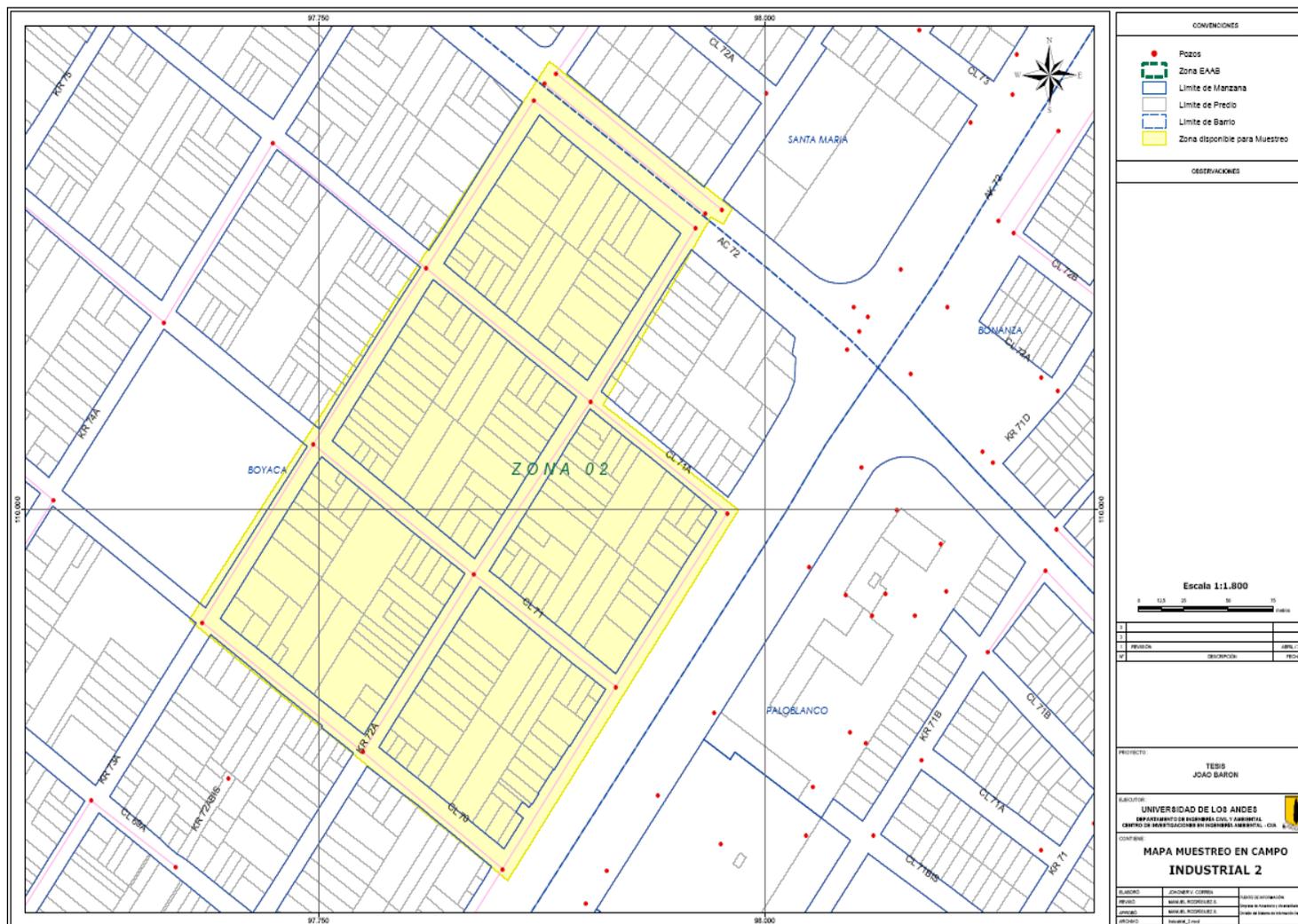


ANEXO 10 – DETALLES DE SUB-ZONAS UBICADAS EN ZONAS DE USO INDUSTRIAL

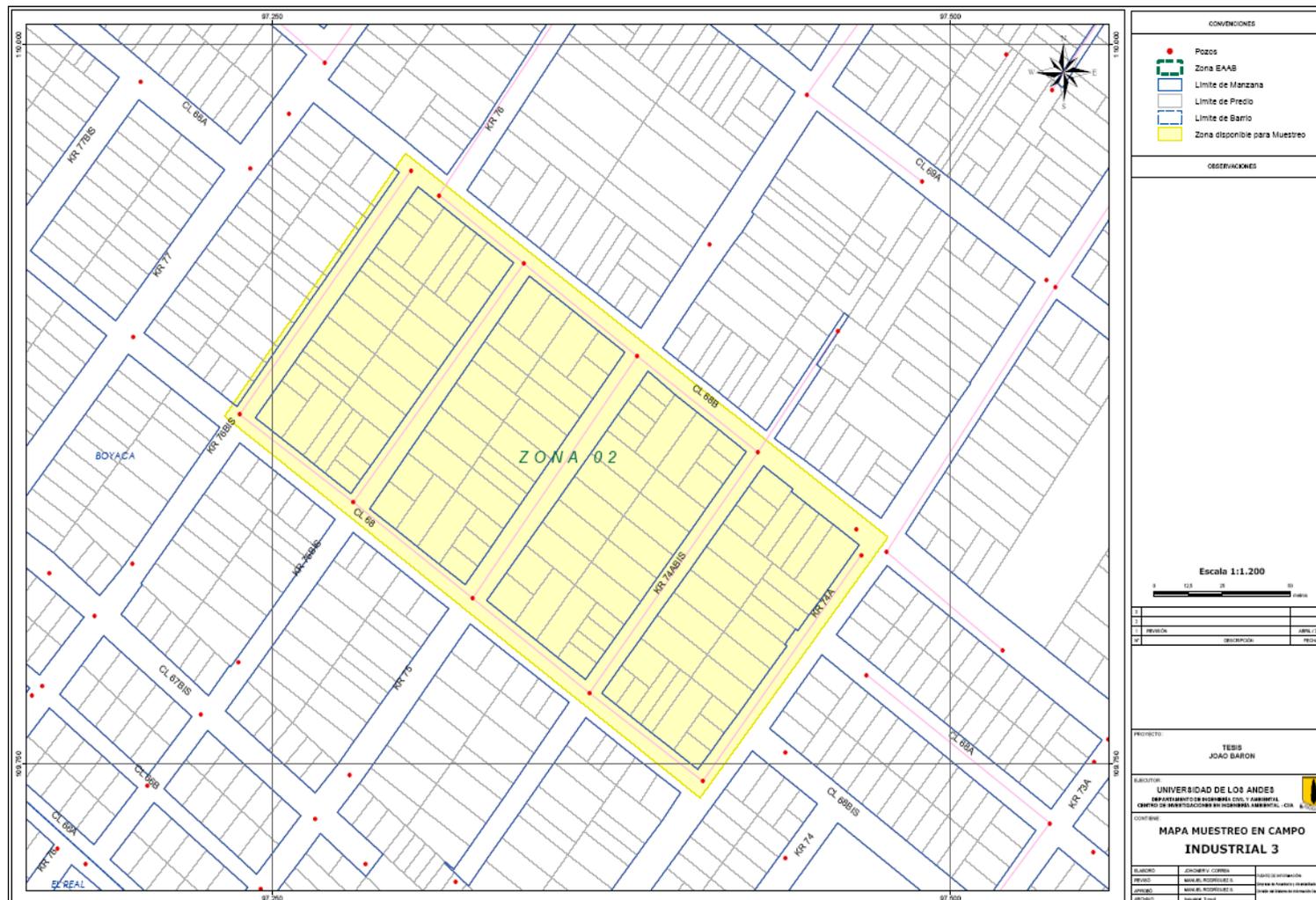
ANEXO 10 (a) – DETALLE DE SUB-ZONA 16 UBICADA EN ZONA 4 DE USO INDUSTRIAL



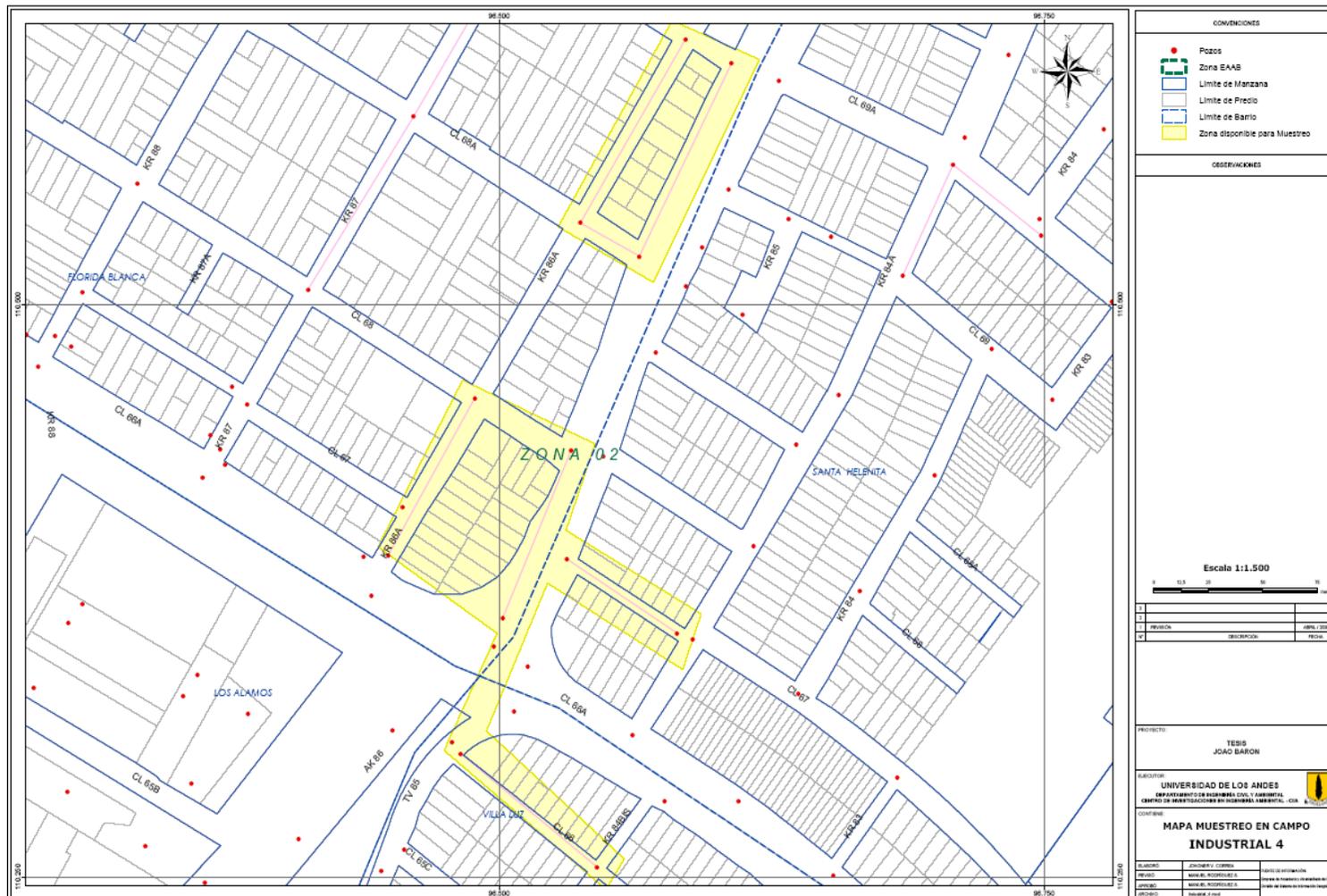
ANEXO 10 (b) – DETALLE DE SUB-ZONA 17 UBICADA EN ZONA 4 DE USO INDUSTRIAL



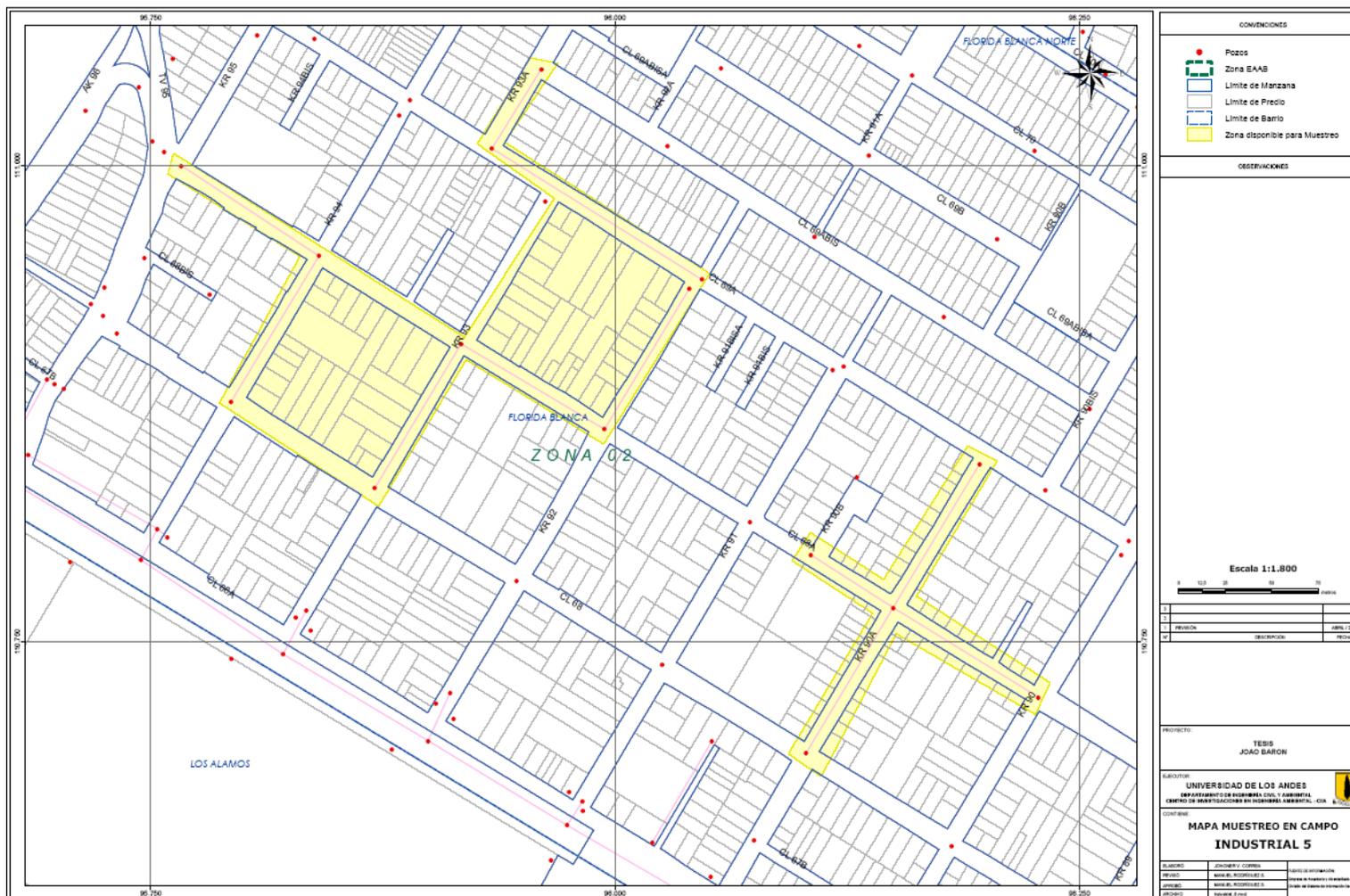
ANEXO 10 (c) – DETALLE DE SUB-ZONA 18 UBICADA EN ZONA 4 DE USO INDUSTRIAL



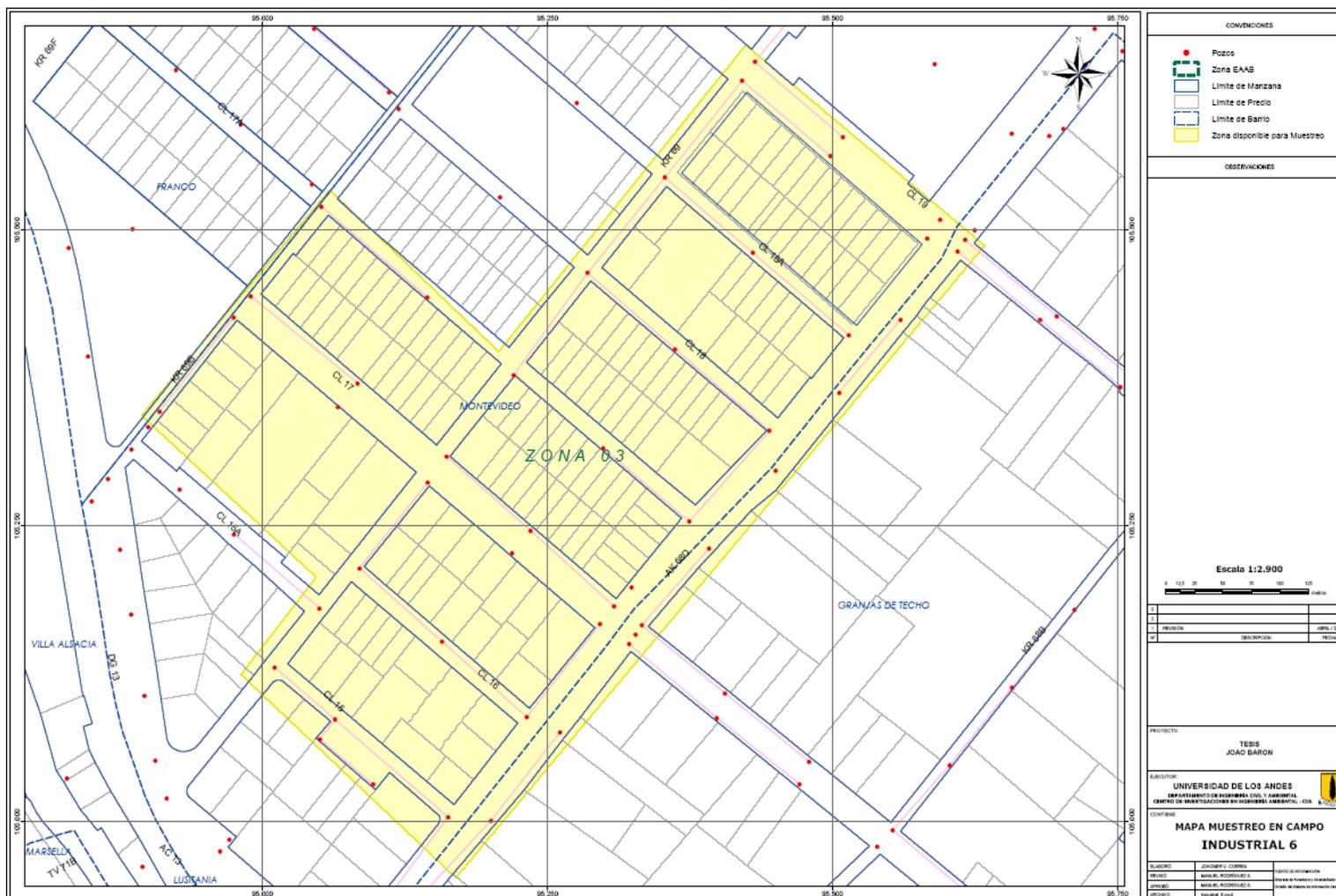
ANEXO 10 (d) – DETALLE DE SUB-ZONA 19 UBICADA EN ZONA 4 DE USO INDUSTRIAL



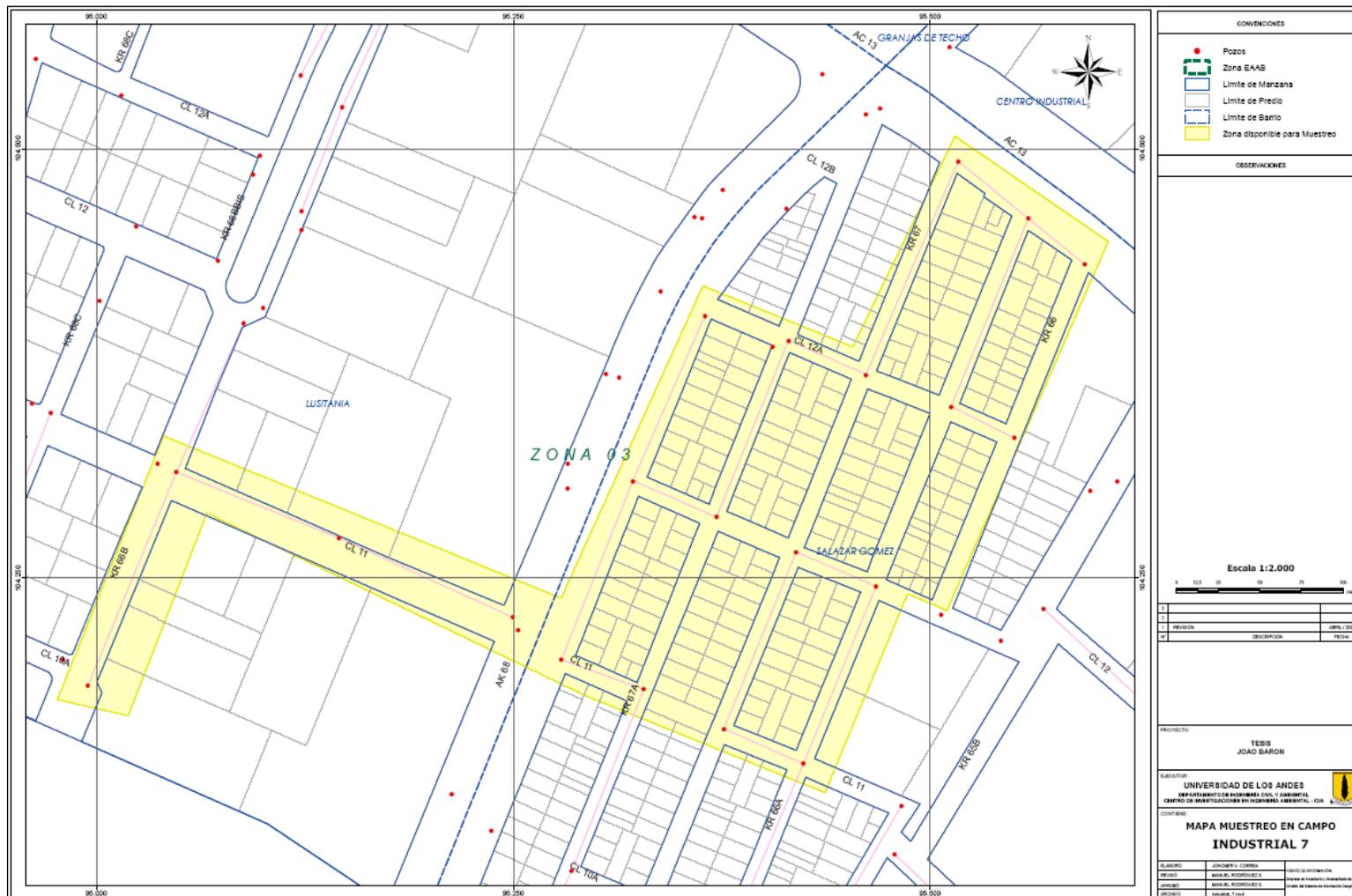
ANEXO 10 (e) – DETALLE DE SUB-ZONA 20 UBICADA EN ZONA 4 DE USO INDUSTRIAL



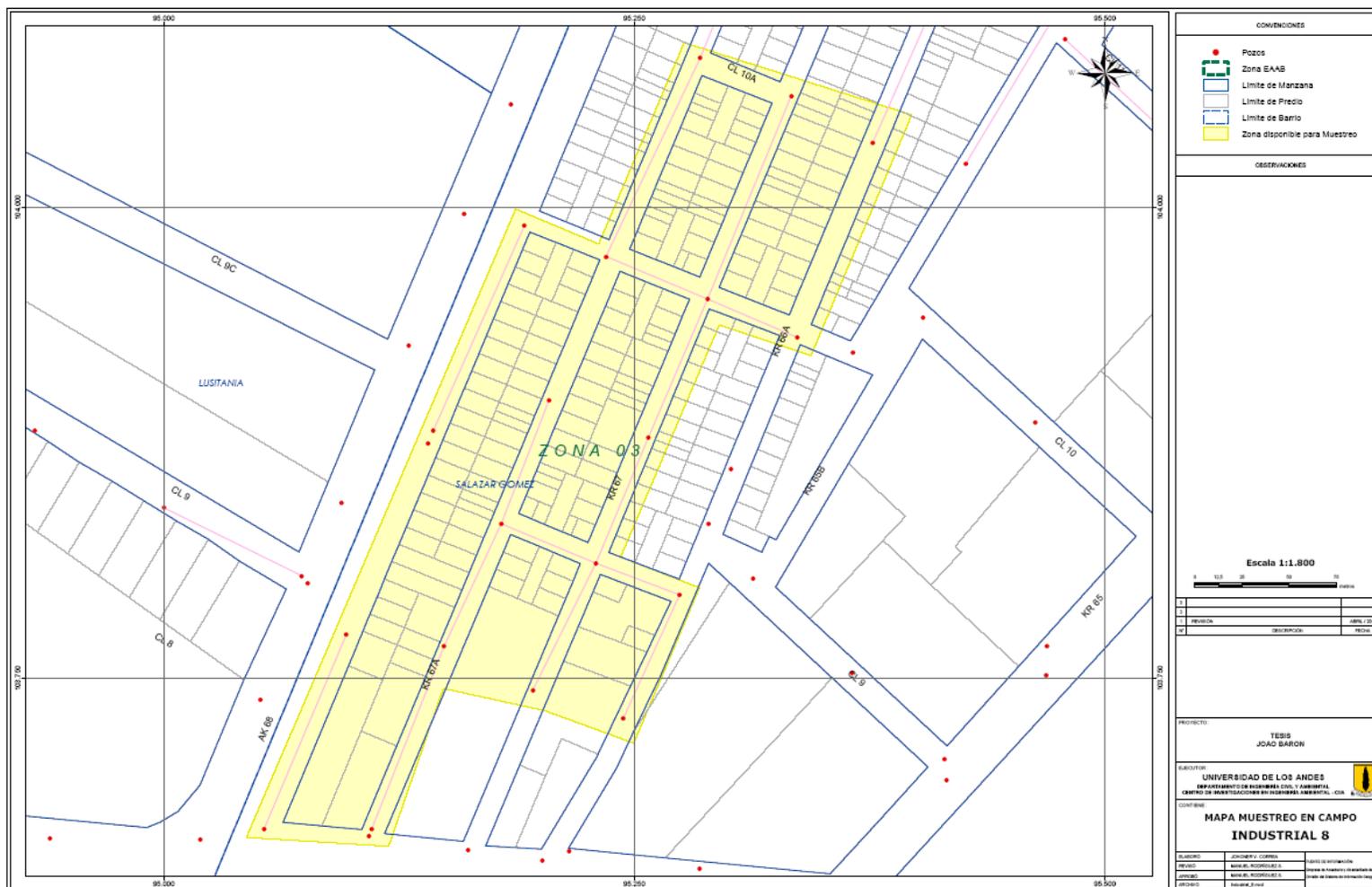
ANEXO 10 (f) – DETALLE DE SUB-ZONA 21 UBICADA EN ZONA 5 DE USO INDUSTRIAL



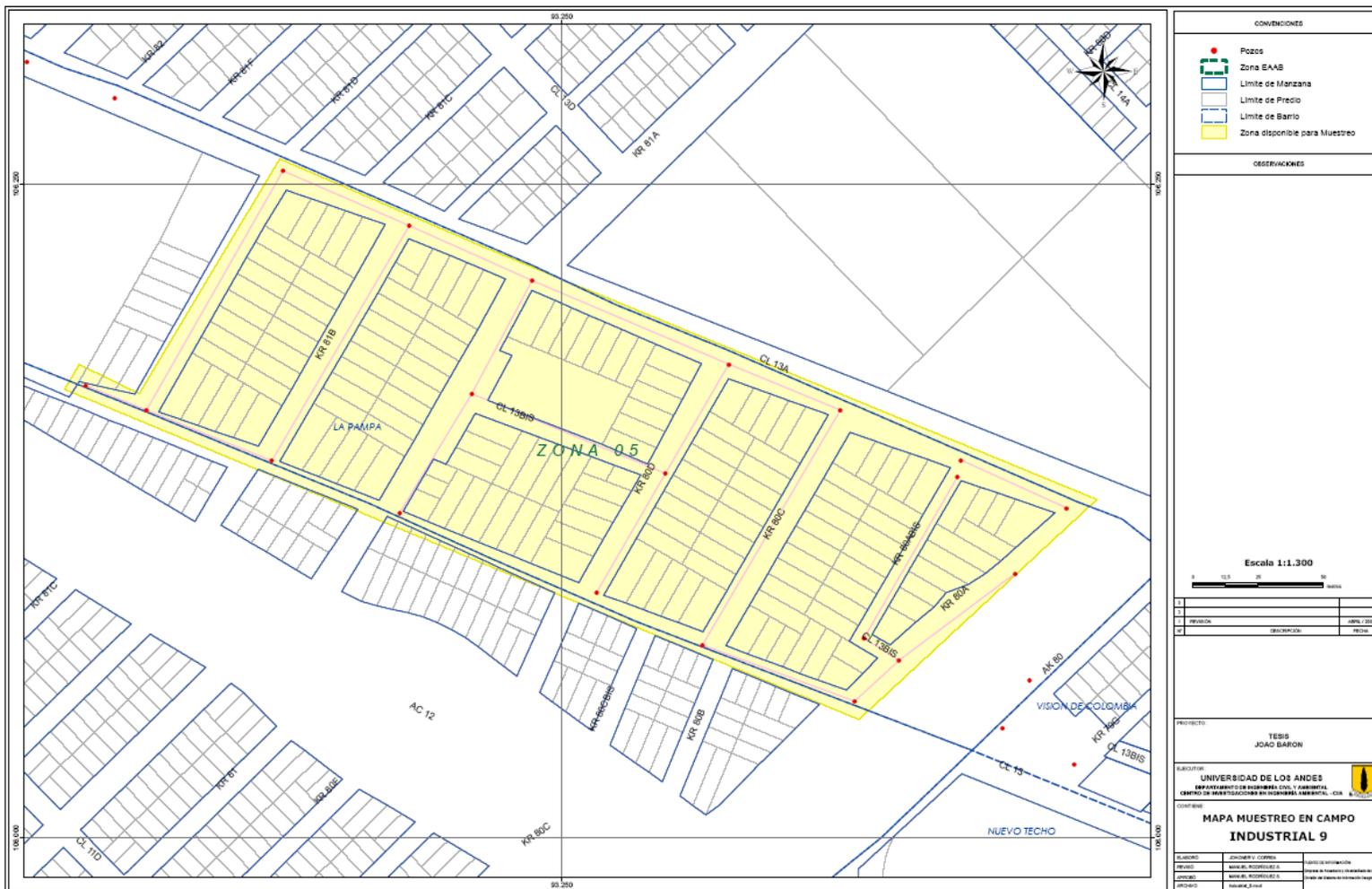
ANEXO 10 (g) – DETALLE DE SUB-ZONA 22 UBICADA EN ZONA 5 DE USO INDUSTRIAL



ANEXO 10 (g) – DETALLE DE SUB-ZONA 23 UBICADA EN ZONA 5 DE USO INDUSTRIAL



ANEXO 10 (h) – DETALLE DE SUB-ZONA 24 UBICADA EN ZONA 5 DE USO INDUSTRIAL



ANEXO 10 (i) – DETALLE DE SUB-ZONA 25 UBICADA EN ZONA 5 DE USO INDUSTRIAL

