

Factores explicativos de la presencia de Bisfenol A y Ftalatos en el agua embotellada comercializada en Bogotá

Andrés Mauricio Enriquez Hidalgo^{1*}
Jaime Andrés Lara Borrero^{1†}
Andrés Eduardo Torres Abello^{1‡}

Resumen

El objetivo fue identificar la influencia de factores (empaquetado, origen y gas), entre los cuales, el factor empaque se divide en botellas de tereftalato, de polietileno y vidrio; el factor gas dividido en agua con gas y agua sin gas; y el factor origen dividido en aguas internacionales y colombianas, en la presencia y cuantificación de disruptores endocrinos (DE) en agua embotellada comercializada en Bogotá. Con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) se descubrió la presencia de DE y se cuantificó las concentraciones. En este sentido, se aplicó conceptos de análisis de componentes principales, análisis de correspondencia múltiple, pruebas de Wilcoxon, Kruskal Wallis, información mutua promedio y modelos basados en árboles, con el fin de encontrar los factores más importantes de DE. Se encontraron ftalatos como dimetil ftalato, dietil ftalato, di-iso-butil ftalato, dibutil ftalato, bis-2-etil-hexil ftalato y di-n-octil ftalato y bisfenol A (BPA) en 173 muestras de agua embotellada. Factores como la botella de vidrio y el agua con gas, son importantes en la detección y cuantificación de los DE encontrados; sin embargo, se debe considerar que las aguas de origen internacional tuvieron concentraciones mucho más altas en la mayoría de

los DE que en las aguas colombianas, lo que sugiere que la combinación de estos factores puede causar el sobrepaso del umbral, dado por el índice de toxicidad proporcionado por el Programa de Asesoramiento de Salud.

Palabras clave: agua embotellada, análisis estadísticos lineales, bisfenol A, cuantificación, detección, ftalatos, grado de toxicidad, modelos basados en árboles, promedio de información mutua.

Explanatory Factors of the presence of Bisphenol A and Ftalatos in bottled water commercialized in Bogotá

Abstract

The objective of the work was to identify the presence and quantification of endocrine disruptors (ED) in bottled water that is commercialized in Bogotá and how the packing, origin and gas factors influence this process. The packing factor is divided into terephthalate, polyethylene and glass bottles; the origin factor, in international and Colombian waters; and the gas factor, in water with gas and water without gas. With gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), the presence of ED was discovered, and the concentrations were quantified. In this sense, concepts of principal component analysis, multiple correspondence analysis, Wilcoxon tests, Kruskal Wallis, average mutual information and tree-based models were applied, in order to find the most important factors of ED. In 173 samples of bottled water, phthalates such as dimethyl phthalate, diethyl phthalate, di-iso-butyl phthalate, dibutyl phthalate, bis-2-ethyl-hexyl phthalate and

di-n-octyl phthalate and bisphenol A (BPA) were found. Factors such as the glass bottle and sparkling water are important in the detection and quantification of the DE found. However, it should be considered that waters of international origin had much higher concentrations in most ED than in Colombian waters, suggesting that the combination of these factors may cause the excess of threshold, given by the index of toxicity provided by the Health Advisory Program.

Key words: bottled water, linear statistical analysis, bisphenol A, quantification, detection, phthalates, degree of toxicity, tree-based models, mutual information average.

Fatores explicativos da presença de Bisfenol A e Ftalatos em água engarrafada comercializada em Bogotá

Resumo

O objetivo do trabalho foi identificar a presença e quantificação de disruptores endócrinos (DE) na água engarrafada comercializada em Bogotá e como os fatores de embalagem, origem e gás influenciam esse processo. O fator de embalagem é dividido em garrafas de tereftalato, polietileno e vidro; o fator de origem, nas águas internacionais e colombianas; e o fator gás, na água com gás e água sem gás. Com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), foi descoberta a presença de ED e quantificadas as concentrações. Nesse sentido, foram aplicados conceitos de análise de componentes principais, análise de correspondência múltipla, testes de Wilcoxon, Kruskal Wallis, informação mútua média e modelos baseados em árvores, a fim de encontrar os fatores mais importantes da DE. Em 173 amostras de água engarrafada, foram encontrados ftalatos como dimetil ftalato, dietil ftalato, di-iso-butil-ftalato, dibutil-ftalato, bis-2-etil-hexil-ftalato e di-n-octil-ftalato e bisfenol A (BPA). Fatores como a garrafa de vidro e a água com gás são importantes na detecção e quantificação do DE encontrado. No entanto, deve-se considerar que as águas de origem internacional apresentaram concentrações muito mais altas na maior parte do DE do que nas águas colombianas, sugerindo que a combinação desses fatores pode causar excesso de limiar, dado pelo índice de toxicidade fornecido pelo Programa Consultivo de Saúde.

Palavras-chave: água engarrafada, análise estatística linear, bisfenol A, quantificação, detecção, ftalatos, grau de toxicidade, modelos baseados em árvores, média de informação mútua.

Introducción

Compuestos como el bisfenol A (BPA: 4, 4'-dihidroxí-2, 2-difenilpropano) y los ftalatos son los químicos de mayor producción en todo el mundo: la producción anual global de BPA se estima en más de cinco millones de toneladas (Rhombert & Goodman, 2012). Este es un componente básico de policarbonato (PC) de plástico, es un monómero de resinas epoxi utilizado en el recubrimiento de latas de aluminio, envolturas de alimentos, papeles, cartones, recubos de cajas registradoras y filtros de cigarrillos (Rubin, 2011; Li, Ying, Su, Yanf & Wang, 2010; Muhamad et al., 2016). El BPA y los ftalatos son utilizados a menudo en los envases de alimentos y de bebidas, incluyendo botellas de agua potable y biberones (Jeddi, Rastkari, Ahmadihani & Yunesian, 2015) especialmente considerando el steady growth of the consumption of bottled water and the toxicological effects of phthalates. In this regard, special attention should be paid to children's consumption because of their particular susceptibility to the effects of phthalates. The aim of this study was to determine the concentrations of phthalates, including dibutyl phthalate (DBP). Teniendo en cuenta que estos son buenos indicadores de la exposición de disruptores endocrinos (DE), son considerados como sustancias de la representación de la toxicidad en el agua. Dicho esto, se han registrado pérdidas humanas, debido a la exposición al BPA (Li et al., 2010). En efecto, se ha establecido y documentado la exposición al BPA como resultado de la migración de este compuesto a los alimentos y al agua potable. Un análisis de la Unidad Nacional de Salud y Encuesta de Nutrición (NHANES) de EE.UU. reveló una exposición de más de 90 % de la población general a BPA (Li et al., 2010).

Vandenberg (2011) reveló que la exposición al BPA se encuentra en ascenso actualmente a nivel mundial, estos datos apoyan la hipótesis de que los materiales de envasado PET son una fuente de generación de DE. Sin embargo, sobre la base de esos estudios, la exposición al BPA por el agua potable constituye un riesgo mínimo para la salud humana (Li et al., 2010;

*¹ Maestría en Hidrosistemas, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia. Correo electrónico: enriquez_andres@javeriana.edu.co

†¹ Maestría en Hidrosistemas, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.

‡¹ Maestría en Hidrosistemas, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.

Nam, Seo y Kim, 2010; Cooper, Kendig y Belcher, 2011; Wagner y Oehlmann, 2011) bisphenol A (BPA). Por otra parte, el Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos (INVIMA) (2017) tiene 789 registros vigentes de empresas fabricantes de agua embotellada. Bogotá presenta 165 empresas registradas, destacando que el agua del grifo es percibida por el público en general como no apta para el consumo, debido a las prácticas inadecuadas de potabilización, el abuso de fertilizantes y plaguicidas, y la falta general de vigilancia del medio ambiente en la aplicación de la ley en el país.

Por lo tanto, este estudio propone tratar de identificar los factores incidentes sobre la presencia de estos compuestos en agua embotellada que se distribuye en Bogotá, en función del tipo de embotellado, país de origen y si tiene gas o no. Lo anterior se justifica debido a la falta de elementos que permitan predecir el comportamiento de los DE en función de factores explicativos que den respuesta a preguntas como: ¿El envase del agua embotellada influye en la presencia de los DE?, ¿el agua embotellada de importación es mejor que la nacional?, ¿el gas en el agua embotellada influye en la detección de estos?, cuyo fin engloba el objetivo de identificar factores que tienen mayor grado de influencia sobre la presencia de los compuestos indicadores, como Bisfenol A y Ftalatos en el agua embotellada que se comercializa en Bogotá.

Materiales y Métodos

Se consiguió 59 marcas de agua embotellada comercializada en Bogotá y se compraron tres repeticiones de cada marca, teniendo en cuenta que en Bogotá hay 165 empresas comercializadoras de agua embotellada registradas (INVIMA, 2017). Con el fin de conocer si este número de muestras (173, debido a que de todas las marcas no se obtuvo las tres repeticiones por cuestiones de mercado) es representativo, se realizó un diseño experimental que dé respuesta a esta incógnita. Para la elaboración del diseño experimental se hizo uso de la librería "Agricolae" para el software R Statistical. Este paquete ofrece una amplia funcionalidad de diseños experimentales, especialmente para experimentos de agricultura, sin embargo, puede ser utilizado con diferentes propósitos (Mendiburu, 2016).

Para la cuantificación de resultados se utilizó el laboratorio de Calidad de Agua del departamento de Ingeniería Civil de la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ) de Bogotá, en donde se aplicó el método multiresiduo de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, lo cual permitió detectar los compuestos de interés, además de la concentración en la que están presentes. Los análisis fueron realizados utilizando un Cromatógrafo de Gases GC _MS 2010 Shimadzu (sistema GC-MS) en modo de ionización por impacto electrónico (EI 70eV). Las condiciones experimentales fueron las siguientes: columna capilar MS-5 (5 % fenil, 95 %-dimetil-polisiloxano) (30 m x0.25 mm d.i., 0.25 µm espesor de fase); gas carrier, He (1,0 ml min-1); volumen de inyección, 1 µl; modo de inyección, split; radio de split, 1:12. La temperatura del MS Quadrupolo y de la Fuente fueron 150 y 230 °C. El programa de temperatura utilizado fue 80 °C (durante 3 min), luego a 10 °C/min hasta 295 °C, donde se mantiene 10 minutos (Shimadzu Excellence in Science, 2017; Gómez et al. 2007).

En este sentido, las botellas de agua fueron filtradas con el fin de llevar un volumen de 500 ml a 1 ml para el análisis cromatográfico. Para la filtración de las muestras de agua embotellada es necesario preparar 500 ml (volumen de saturación de cartuchos C18 de cada una y medir su pH), si este está por debajo de 8 es necesario ajustarlo con hidróxido de amonio (NH₄OH) hasta un rango de 8 a 8.5, este rango, garantiza que se van a retener las especies químicas de interés y que las especies químicas presentes no cambien debido a procesos químicos que ocurren a pH ácido o básico (Muñoz, 2015; Gómez et al. 2007). Después se filtra el agua a través de filtros de celulosa de 0,45µm con el fin de retener sustancias y minerales que afecten el paso por los cartuchos de sílica C18 (cadena de 18 carbonos) de extracción que tiene como fin retener los DE presentes en el agua embotellada (Gómez et al., 2007).

Para el análisis cromatográfico se hace necesario agregar un solvente al cartucho C18 completamente saturado con los 500 ml de la muestra; en este caso se utiliza un solvente de acetato de etilo (C₄H₈O₂) que filtra los DE presentes en el cartucho hacia un tubo de ensayo. Después se evapora la muestra contenida en el tubo de ensayo con el fin de obtener el precipitado de la muestra [no dejar evaporar completamente]. Posterior a

esto, se reconstruye el precipitado de la muestra con 1 ml de trifeníl fosfato (C₁₈H₁₅O₃P) para transportarlo a un vial de 1 ml, que es colocado en el cromatógrafo a una temperatura de 40 a 350 °C, transportando la muestra a través de una columna capilar de 30 m BMS (5 % de poliloxano "polaridad baja"), que identifica primero los compuestos de mayor polaridad a menor polaridad. Los compuestos que se encuentran en el agua embotellada y por ende los de prioridad para esta investigación fueron analizados a partir de unos patrones de calibración de la marca RESKEL CORPORATION, los cuales se dividen en 2 patrones (ver Tabla 1).

Tabla 4. Patrones Utilizados en Análisis Cromatográfico

Método	No. Catálogo
EPA Method 8061A Phthalate Esters Mixture	33227
EPA Method Steroids and Mixed Pharmaceuticals Mix	31117

Detectados y cuantificados los DE, se procedió a hallar el grado de toxicidad de cada compuesto. En este sentido, se utilizó la metodología de comparación de niveles que sobrepasan un índice de toxicidad proporcionado por el Programa de Asesoramiento en Salud (HA: *Health Advisory Program*), patrocinado por la Oficina de Agua (OW: *EPA's Office of Water*) que da las concentraciones de contaminantes del agua potable en el nivel de riesgo específico de cáncer (10⁻⁶ Riesgo de cáncer) y concentraciones de contaminantes del agua potable, en los que no se prevé que los efectos adversos no cancerosos sobre la salud se produzcan sobre una exposición de por vida en los Estándares de Agua Potable y Salud (DWSHA: *Drinking Water Standards and Health Advisories*, 2015).

La HA de por vida se parametrizó para un adulto de 70 kg, que toma una cantidad de agua de 2 l/día, que el Nivel Máximo de Contaminante de por vida (MCL) para un compuesto en el agua potable se calcula a partir de su nivel equivalente de agua potable (DWEL: *Drinking Water Equivalent Level*), obtenido de su dosis de referencia (RfD: *reference dose*), definida como una estimación (con incertidumbre que abarca un orden de magnitud) de una exposición oral diaria a la población humana (incluidos subgrupos

sensibles) que es probable que no presente riesgo apreciable de efectos deletéreos durante la vida (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2015).

Cabe destacar que esta metodología incorpora una fuente de contribución relativa de agua potable (RSC: *Relative Source Contribution*), contenida de datos específicos de contaminantes o en su defecto del 20 % de la exposición total de todas las fuentes (EPA 2015), que fue la que se tomó por defecto, debido a la particularidad de cada componente analizado en el análisis cromatográfico. Después de esto, se procedió a realizar el análisis de estos datos a través de procedimientos estadísticos, en donde el análisis de componentes principales (PCA: *Principal Component Analysis*), definida como una técnica estadística de síntesis de la información o reducción de la dimensión (número de variables), sirvió para encontrar los compuestos que representaban la mayor variabilidad del sistema. Es decir, ante un banco de datos con muchas variables (compuestos), el objetivo fue reducirlas a un menor número, perdiendo la menor cantidad de información posible. Por lo tanto, los nuevos componentes principales o factores son una combinación lineal de las variables originales y, además, son independientes entre sí (Térraz, s.f.). Para la realización de este análisis estadístico se utilizó la librería "ade4" del software R que ofrece diversas herramientas para el análisis de datos multivariado, utilizando la función "dudi.pca" (Dray y Dufour, 2007; Chessel y Dufour, 2017).

Debido a que el PCA hace el análisis de la variabilidad de los compuestos respecto a los factores individualmente, se realizó una extensión de esta herramienta denominada la MCA, la cual es una técnica de análisis de datos para variables categóricas nominales, que se utiliza para detectar y representar estructuras subyacentes en un conjunto de datos (factores que influyen). Lo hace representando los datos como puntos en un espacio euclidiano de baja dimensión (Siberrhico, 2017). Con el fin de conocer si existe diferencia estadística significativa entre estos porcentajes se desarrolló el test no paramétrico de Wilcoxon, definido como una prueba no paramétrica para comparar el rango medio de dos muestras relacionadas y determinar si existen diferencias entre ellas. Se utilizó como alternativa

a la prueba t de Studen, ya que no se puede suponer la normalidad de las muestras dentro de la matriz de agua (Whitley & Ball, 2002).

Luego se desarrolló la prueba de Kruskal Wallis, que sirvió para determinar qué factores influyen significativamente en la variabilidad de los valores de cada compuesto, pero no se refiere a ninguna de las otras condiciones adicionales de homocedasticidad y normalidad necesarias para la aplicación de la prueba paramétrica ANOVA. (Theodorsson-Norheim 1986). Para encontrar relaciones no lineales entre los factores elegidos (empaquetado, gas, origen) y la presencia y concentración de los componentes, donde el análisis estadístico clásico no puede inferir resultados, se aplicó el concepto de entropía de información e información mutua (m) para encontrar la influencia de factores categóricos con respecto a la detección y no detección de los compuestos analizados. En este sentido, la entropía conjunta es la representación de la incertidumbre y la información de todas las combinaciones posibles de las variables analizadas (cuanto mayor sea este valor mayor será la incertidumbre de los factores con respecto al compuesto, y cuanto menor sea este número más información, un factor de participación para el compuesto analizado) (Hernández, Obregón y Torres, 2016). Para el desarrollo de AMI, los valores de concentración de cada compuesto se transformaron en variables categóricas que consideran "Detección" cuando la concentración es mayor que cero, y "No detección" cuando esta concentración es cero. A esta nueva matriz de compuestos se aplicó el concepto de entropía de información e información mutua.

Finalmente, los algoritmos de aprendizaje basados en árboles fueron definidos como métodos de aprendizaje supervisados que, a diferencia de los modelos lineales, mapean bastante bien las relaciones no lineales y pueden adaptarse para resolver cualquier tipo de problema (clasificación para detección o regresión de contaminantes para la cuantificación de concentraciones) (Analytics Vidhya, 2016). Entre los métodos de estos modelos están los árboles de decisión, árboles de regresión, bosque aleatorio y algoritmo Xgboost, que se usa popularmente en todo tipo de problemas de ciencia de datos, desarrollando la partición recursiva considerada como una herramienta fundamental en la gestión de datos que identifica la es-

tructura de las variables y las reglas principales dentro de las matrices de datos (Kabacoff, 2017).

Resultados

Se obtuvieron 8 posibles combinaciones de respuesta, clasificados en Familias o "Tratamientos", cada una con características diferentes de agua embotellada. El diseño experimental arrojó un parámetro lambda de tres, lo cual significa que un par de factores está junto en tres oportunidades y un factor de eficiencia igual a 0.86, que está definido como la relación existente entre la eficiencia del diseño de bloques incompletos frente al diseño de bloques completos (Mendiburu, 2016), dando un tamaño mínimo de muestra de 56 botellas de agua. Dicho esto, se compraron 173 muestras de agua embotellada, que es un número tres veces superior a las sugeridas por el diseño experimental, por lo cual, se tiene la certeza de que se trabajó con un número de muestras representativo para el conocimiento de los factores explicativos que se requieren evaluar.

En este sentido, es necesario explicar las características principales en torno a la toxicidad de los compuestos analizados, con el fin de saber cuáles son los que están por encima de este factor. La Tabla 2 indica los valores del grado de toxicidad para los compuestos analizados.

Tabla 5. MCL, RfD's y DWEL's para compuestos analizados (MCL: nivel máximo contaminante; DWEL: nivel equivalente de agua potable; RfD: dosis de referencia)

Compuesto	MCL (ug/L)	DWEL (ug/L)	RfD (ug/kg día)
Dimetiltalato	7000	35000	1000
Dietiltalato	5600	28000	800
Diisobutiltalato	700	3500	100
Di-n-butiltalato	700	3500	100
Bis(2-etilhexil) talato	0	700	20
Di-n-Octiltalato	280	1400	40
Bisfenol A	35	175	5

Fuente. Adaptado de Gonzales, Lopera y Arango, 2014; US EPA, 2015; Katsikantami et al., 2016.

Realizado este proceso, se cuantifico el porcentaje de la magnitud de las concentraciones de los compuestos respecto a los MCL respectivos, con el fin de conocer que compuestos son los que pueden presentar efectos adversos a la salud de un individuo y en qué porcentaje se dan (ver Tabla 3).

Tabla 6. Porcentaje de muestras con concentraciones de compuestos mayores a MCL (MCL: nivel máximo contaminante)

Compuesto	%>MCL (ug/L)	%<MCL (ug/L)
Bis-2-etil-hexiltalato (DEPH)	45.4	54.6
Bisfenol A (BPA)	8.7	91.3

Como se puede observar, solo dos compuestos de los 7 presentan en algunas muestras de agua niveles mayores a los MCL, lo cual es preocupante, en especial por DEPH que está en un 45,4 % del total de las muestras. La presencia de estos dos compuestos da una clara señal de la migración de estos al agua, esto se presenta particularmente por las propiedades que poseen (Li et al., 2010). En la Tabla 4 se indica el porcentaje de detección para cada compuesto, así como el mínimo valor que se cuantificó y el máximo que alcanzaron.

Tabla 7. Porcentaje de detección, mínimos y máximos de compuestos analizados por cromatografía de masas. No muestras = 174

Compuesto	Detectado (%)	No detectado (%)	min (ug/l)	max (ug/l)
Dimetiltalato	66.1	33.9	0.00023	0.011
Dietiltalato	97.1	2.9	0.00021	0.0006
Diisobutiltalato	57.5	42.5	0.00021	0.033
Diibutiltalato	85.1	14.9	0.00020	0.001

Bis 2 etil hexy ltalato	54.6	45.4	0.00033	0.032
Di n octiltalato	96.6	3.4	0.00034	0.001
Bisfenol A	30.5	69.5	0.206	221.145

En el PCA se escogió dos componentes de las siete posibles, que representaron el 58 % de la variancia del sistema, y se graficó esto en función de las muestras, la Figura 1 indica que componente representa la mayor variabilidad del sistema.

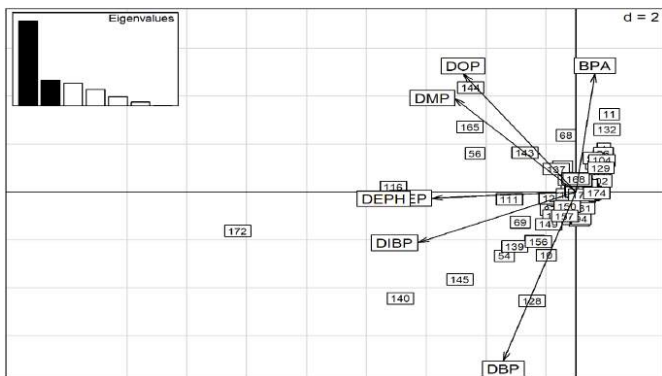


Figura 6. Análisis de componentes principales para la matriz de agua de los compuestos y muestras.

Respecto al componente uno (eje horizontal) los compuestos que recogen la mayor proporción de variabilidad original es el DEP, DIBP y DEHP, por lo cual, se puede notar que los ftalatos mencionados tienen alguna similitud entre los datos encontrados; por otra parte, el componente dos recoge

la máxima variabilidad negativa posible que no fue recogida por el primero (eje vertical), se puede notar que el BPA y el DBP tienen mayor correlación entre sí. En ese sentido, se aplicó el MCA que indicó diferencias de los DEP respecto a los factores, por ello se aplicó la prueba de Wilcoxon, la cual

señaló que pese a que existen diferencias, estas no son lo suficientemente significativas para concluir que un factor es más importante que otro en la cuantificación y detección de los compuestos encontrados.

Con el fin de complementar estos análisis se aplicó la prueba de Kruskal Wallis (KW), que indicó que hay diferencias significativas de las concentraciones de DMP cuando el agua está en botella de vidrio y tiene gas con respecto a la que no tiene gas; además, cuando el agua es carbonatada también existen diferencias en las concentraciones de DMP, cuando el agua está envasada en plástico o vidrio; en este sentido, se aplicó también la técnica de datos atípicos multivariados, en donde al aplicar el KW se presentaron diferencias significativas de las concentraciones de DIBP y DEHP respecto a una agua carbonatada y a una agua sin gas. Realizados estos análisis clásicos con pocas respuestas de factores que expliquen por qué se da la presencia de estos compuestos, se investigaron otras herramientas

posibles que den explicación a esta pregunta, en este sentido se realizó un análisis de información promedio mutua (AMI: *mutual average information*) y modelos basados en árboles, como los árboles de decisión (Decision Trees), árboles de regresión (Regression Trees) y bosques aleatorios (Random Forest).

Para el desarrollo de AMI se convirtieron los valores de concentración de cada compuesto en variables categóricas, teniendo en cuenta la "No Detección" cuando el valor de la concentración es mayor a cero y la "Detección" cuando la concentración es cero. A esta nueva matriz de compuestos se aplicó el concepto de la entropía de la información y de información mutua (IM). En este sentido la Figura 2 indica la entropía conjunta de cada factor con DMP; la Figura 3 indica la información mutua que tiene cada factor con DMP y la Figura 4 indica el porcentaje de redundancia que tiene cada factor con DMP, que en un fin engloban el concepto de AMI.

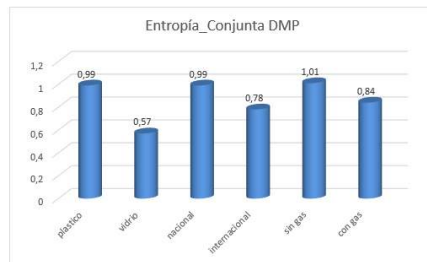
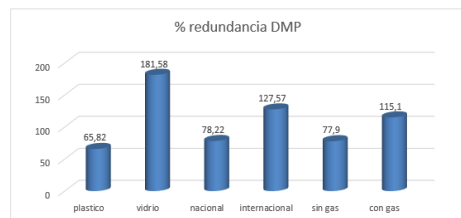
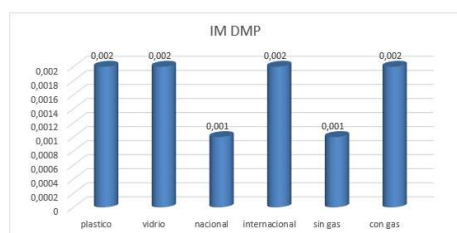
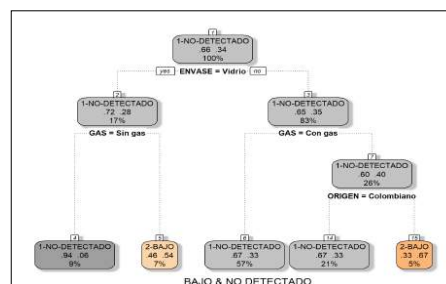


Figura 7. Entropía conjunta de cada factor con DMP.



La representación de la incertidumbre e información de todas las posibles combinaciones de las variables analizadas está expresada por la entropía (ver Figura 2), entre menor cantidad las variables relacionadas compartan más información (envase de vidrio comparte más información con DMP). Los valores más altos de IM indican mayor dependencia respecto a DMP (ver Figura 3), por último, el % de redundancia se expresa como la capacidad de predicción que tiene cada factor respecto a la detección de DMP, por lo cual, se puede observar que el factor que tiene la mayor capacidad de predicción de la detección de DMP es el vidrio (ver Figura 4). En este sentido, se repitió este procedimiento para cada compuesto, observando que todos tienen menor incertidumbre, comparten más información, y tienen mayor capacidad predictiva con el factor "envase de vidrio".

Con el fin de extraer mayores y mejores resultados se aplicó modelos basados en árboles para identificar las reglas escondidas dentro de la matriz de agua. Para DMP se puede deducir que, si se tiene una muestra con un envase de vidrio y agua carbonatada, este se detectará en concentraciones bajas (ver Figura 5) con un error relativo de uno y un error en el nodo raíz de 0.34, lo cual representa un buen ajuste.



En este sentido, se plotearon los árboles de decisión de los compuestos restantes, donde para DIBP se detectaron concentraciones bajas cuando el agua procede de un origen internacional y que no tenga gas, y concentraciones altas de DEHP cuando se tiene agua embotellada en vidrio y sin gas. Res-

pecto a los arboles de regresión, la Figura 6 indica la **técnica aplicada para DMP**. Esta técnica tiene interpretación similar a la de los arboles categóricos, donde en la parte superior de cada nodo indica la importancia de este (1= nodo raíz), además de la media de los datos para cada nodo; n que es igual al número de muestras, y al final se indica el porcentaje de desviación estándar para cada nodo. Dicho esto, se puede inferir que al tener un origen colombiano y un envase de vidrio, la media de los datos de DMP se verá representada por estos dos factores que tienen los porcentajes más altos del total de las muestras, con un error en el nodo raíz de 2.94e-06.

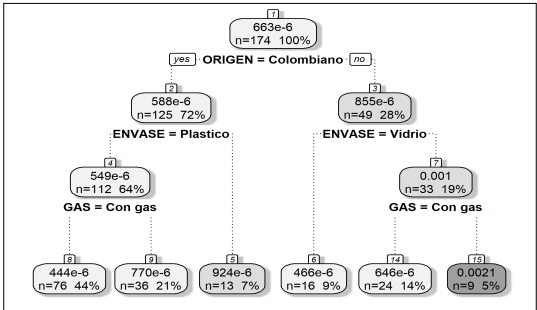


Figura 11. Árbol de regresión para DMP.

Los árboles de regresión para cada compuesto se ven resumidos en la Figura 7.

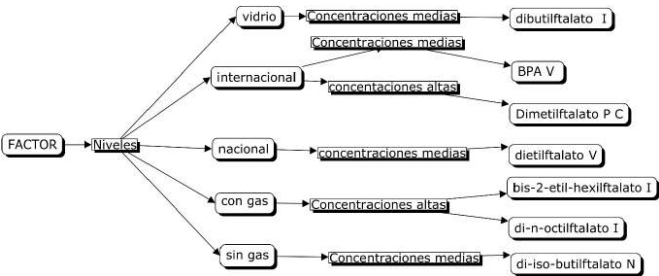


Figura 12. Resumen Árboles de regresión.

Por último, se realizó el análisis de bosques aleatorios en donde se hizo unas tablas para cada bosque de decisión, las cuales contienen la importancia de los factores respecto a cada compuesto. En la tabla 5 se indica la importancia de los factores para DMP y en la Figura 8 se muestra el resumen de cada bosque aleatorio.

Tabla 8. Importancia de factores para DMP con Random Forest

Factor	I detectado	I No detectado	MeanDecreaseAccuracy	MeanDecreaseGini	obb estimate
Envase	25.616	17.961	29.119	2.203	17,24 %
Origen	22.485	8.016	21.042	2.882	
Gas	16.549	31.95	36.103	3.658	

I detectado es la importancia de un factor a ser detectado (el número mayor es el más importante); *I no detectado* es la importancia de un factor a no ser detectado (el número mayor es el más importante); *Mean Decrease Accuracy* (disminución media en la precisión) es la cantidad o proporción de observaciones que se clasifican incorrectamente; *Mean Decrease Gini* mide la ganancia promedio de pureza por divisiones del compuesto dado (entre mayor sea este valor la pureza del nodo es mayor); *OB estimate* (out-of-bag) es el porcentaje de error del modelo de las muestras, definido como el promedio de la exactitud del modelo que predice la variable de respuesta (entre mayor sea este porcentaje menos exacto es el bosque aleatorio).

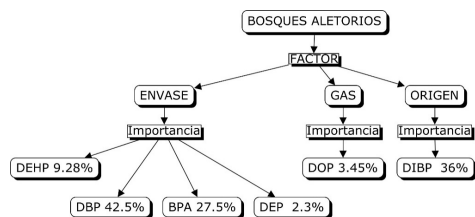


Figura 13. Resumen bosques aleatorios.

Respecto al algoritmo Xgboosts, la Figura 9 describe qué compuestos son más importantes en torno al factor envase, origen y gas; se puede observar que el factor gas es más importante respecto a la cuantificación de los dos compuestos origen y envase, como lo rectifican los árboles de regresión.

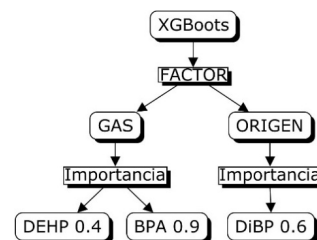


Figura 14. Resumen algoritmo xgboosts.

Análisis de resultados

Como se puede observar, todos los análisis concuerdan en que la mayoría de los casos el factor principal es el envase de vidrio. En este sentido, cabe destacar que se han realizado estudios en donde se caracteriza la calidad del agua en torno a los ftalatos y al 4-tercetilfenol, teniendo en cuenta factores como el envase, la forma, agua carbonatada y el tiempo de almacenamiento. Por su parte, Guart, Bono-Blay, Borrell & Lacorte (2014) determinaron que la forma del contenedor no afecta la calidad del agua, tampoco el tiempo de almacenamiento, ya que los constituyentes detectados en las muestras recién embotelladas fueron congruentes. Asimismo, concluyeron que solo el agua carbonatada puede aumentar ligeramente los procesos de migración, que en general están relacionados con el tipo de monómero o material plástico utilizado para fabricar el envase.

El análisis de Guart et al. (2014), además, revela que las botellas de plástico de polietileno tereftalato (PET) con una tapa de polietileno de alta den-

sidad, que son la mayoría de las botellas de agua en el mercado español y también en el mercado colombiano, tienen bajos niveles de plastificantes y que solo el vidrio con tapas metálicas, como plástico, indican un aumento general en el número de muestras.

Del mismo modo, el estudio en mención indica los porcentajes de detección de los compuestos, donde se detectó BPA en 10,9 % de las muestras vs un 30,5 % de esta investigación, seguido de DEHP (10,2 % vs 54,6 %), DEP (7,7 % vs 97,1 %), benzil-butil-ftalato (BBP=1,6 % vs 0 %), DMP (0,9 % vs 66,1 %) y DBP (0,1 % vs 85,1 %). Lo anterior, supone que la regulación de estos aditivos a la hora de fabricación y procesamiento del envase juega un papel muy importante, ya que se puede observar un aumento muy grande en los porcentajes de detección de las aguas españolas con respecto a las aguas colombianas; en este sentido, mediante la Resolución 683 del 2012 y 12186 de 1991, se pueden controlar estas sustancias siguiendo los procedimientos a la hora del envasado del agua (Ministerio de Salud, 1991; Ministerio de Salud y Protección Social, 2012).

Una cuestión preocupante fue el valor máximo de concentración de BPA, ya que las botellas comercializadas en España tienen valores mucho más pequeños que los encontrados en este estudio. El valor máximo de concentraciones de BPA encontrados en el presente estudio fue de 221 µg/L, mientras que en el estudio de Guart et al. (2014) es de 24,2 µg/L, valor 9 veces mayor, que fue encontrado en un agua de envase de plástico sin gas y de origen internacional, lo cual hace pensar que, los aditivos utilizados en el empaquetamiento de las botellas en Colombia respecto a BPA están bien controlados, en comparación con las aguas internacionales, en donde se encontraron las concentraciones más altas de BPA.

Por otra parte, la asociación de los factores respecto a los contaminantes evaluados concuerda en que DEHP se detecta en botellas de vidrio, adicionando un factor que es la tapa (metal o plástico). Igualmente, DEP se asocian con botellas de vidrio con una tapa de metálica. BPA se detectó principalmente en botellas de polycarbonato, pero también en botellas de vidrio con una tapa metálica (Guart et al., 2014), lo cual apoya los resultados obtenidos en esta investigación, donde la detección de estos com-

puestos depende principalmente del envase de vidrio, ya sean con tapas metálicas o de plástico.

Conclusiones

El polietileno de alta densidad (PEAD) presente en las tapas de las botellas de agua está asociado con la migración de plastificantes encontrados en muestras de vidrio, por lo cual, la dependencia de la detección del BPA y los ftalatos con respecto a la botella de vidrio está condicionada por PEAD y no por las botellas de PET.

Las muestras de agua colombiana en botellas de plástico y agua sin gas son las menos influyentes en la detección y cuantificación de los compuestos encontrados.

El dimetiltalato está condicionado por la botella de vidrio, pero además por el agua carbonatada; esto significa que estos factores no son independientes y cuando se asocian generan una mayor probabilidad de detectar este compuesto. Por otro lado, esto implica que las aguas sin gas están asociadas con la no detección, y el factor menos importante es el origen.

El dibutiltalato y el bis-2-etil-hexiltalato así como el dimetiltalato están condicionados por el envase de vidrio, pero a diferencia de este último, el origen internacional también es de gran importancia; Dicho esto, se puede decir que los ftalatos de bajo peso molecular, como el dimetiltalato, son diferentes de los de alto peso molecular, ya que mientras que uno depende del vidrio y el gas, los otros no están condicionados por el gas; así mismo, que el origen colombiano no condiciona la detección del compuesto.

El di-iso-butiltalato a pesar de tener la misma composición de dibutiltalato, depende principalmente de las aguas de vidrio de origen internacional y no a agua con gas, por ello, un cambio en la estructura de los radicales también condicionará un factor para la predicción de la detección de este compuesto.

El di-n-octiltalato así como el di-iso-butiltalato dependen de los tres factores, con la diferencia de que si tiene agua con gas de origen internacional, las posibilidades de que aparezca este compuesto serán mayores.

Los ftalatos en combinación con dos o tres factores indican que, un agua internacional en la mayoría de los casos tiene una mayor capacidad de detección predictiva que un agua colombiana; prueba de ello es el BPA, donde las concentraciones más altas fueron alrededor de las de origen internacional.

Referencias

- Analytics Vidhya. (12 de abril de 2016). A Complete Tutorial on Tree Based Modeling from Scratch (in R & Python). [Página en Internet]. Recuperado de <https://www.analyticsvidhya.com/blog/2016/04/complete-tutorial-tree-based-modeling-scratch-in-python/>
- Chessel, D. & Dufour, A. (2017). Principal Component Analysis. R Documentation. Package ade4 version 1.7-4.
- Cooper, J., Kendig, E. & Belcher, S. (2011). Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless steel water bottles. *Chemosphere*, 85(6), 943–947. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.060
- Dray, S. & Dufour, A. (2007). The ade4 Package: Implementing the Duality Diagram for Ecologists. *Journal of Statistical Software*, 22(4). doi: 10.18637/jss.v022.i04
- Gómez, M., Martínez, M., Lacorte, S., Fernández, A., Amadeo, R. y Agüera, A. (2007). Pilot Survey Monitoring Pharmaceuticals and Related Compounds in a Sewage Treatment Plant Located on the Mediterranean Coast. *Chemosphere*, 66(6), 993–1.002. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.051
- González, M., Lopera, W. y Arango, Á. (2014). *Manual de Terapéutica 2014-2015* (16.ª ed.). Medellín, Colombia: CIB Fondo Editorial.
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A. & Lacorte, S. (2014). Effect of bottling and storage on the migration of plastic constituents in Spanish bottled waters. *Food Chemistry*, 156, 73–80. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.01.075
- Hernández, N., Obregón, N. y Torres, A. (2016). Identificación de factores de tipo categórico relacionados con la condición estructural de tuberías de al-

cantarrillado en Bogotá a partir de conceptos de entropía de la información. *Ingeniería Solidaria*, 12(19), 63–71. doi: 10.16925/ins.v12i19.1194

Instituto Nacional de Vigilancia de Medicamentos y Alimentos (INVIMA). (2017). Trámites en Línea. Recuperado de <https://www.invima.gov.co/tr%C3%A1mites-en-l%C3%ADnea>

Jeddi, M., Rastkari, N., Ahmadkhaniha, R. & Yunesian, M. (2015). Concentrations of phthalates in bottled water under common storage conditions: Do they pose a health risk to children? *Food Research International*, 69, 256–265. doi: 10.1016/j.foodres.2014.11.057

Kabacoff, R. (2017). Quick-R: Tree-Based Models. Recuperado de <https://www.statmethods.net/advstats/cart.html>

Katsikantami, I., Sifakis, S., Tzatzarakis, M., Vakonaki, E., Kalantzi, O., Tsatsakis, A. & Rizzo, A. (2016). A Global Assessment of Phthalates Burden and Related Links to Health Effects. *Environment International*, 97, 212–36. doi: 10.1016/j.envint.2016.09.013

Li, X., Ying, G., Su, H., Yang, X. & Wang, L. (2010). Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International*, 36(6), 557–62. doi:10.1016/j.envint.2010.04.009

Mendiburo, F. (2009). *Una herramienta de análisis estadístico para la investigación agrícola* (tesis de maestría). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú. Recuperado de <http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/14814>

Mendiburo, F. (2016). Agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research (versión 1.2-4). Recuperado de <https://cran.r-project.org/web/packages/agricolae/index.html>

Ministerio de Salud y Protección Social. (2012). Resolución 683 de 2012. Por medio de la cual se expide el Reglamento Técnico sobre los requisitos sanitarios que deben cumplir los materiales, objetos, envases y equipamientos destinados a entrar en contacto con alimentos y be-

bidas. Recuperado de https://paginaweb.invima.gov.co/images/pdf/normatividad/alimentos/resoluciones/resoluciones/2012/2RESOLUCION_683_De_2012_reglamento_general_envases.pdf

Ministerio de Salud. (1991). Resolución No. 12186 de 1991. Por la cual se fijan las condiciones para los procesos de obtención, envasado y comercialización de agua potable tratada con destino al consumo humano. Recuperado de http://biblioteca.saludcapital.gov.co/img_upload/03d591f205ab80e521292987c313699c/resolucion-12186-de-1991.pdf

Muñoz, Y. (11 de septiembre de 2015). Influencia del pH en la absorción de los fármacos [Diapositivas]. Recuperado de <https://es.slideshare.net/Yaninin/influencia-del-ph-en-la-absorcin-de-los-farmacos>

Nam, S., Seo, Y. & Kim, M. (2010). Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use. *Chemosphere*, 79(9), 949–952. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.02.049

Rhomberg, L. & Goodman, J. (2012). Low-dose effects and nonmonotonic dose-responses of endocrine disrupting chemicals: Has the case been made? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 64(1), 130–133. doi:10.1016/j.yrtph.2012.06.015

Rubin, B. (2011). Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127(1–2), 27–34. doi: 10.1016/j.jsbmb.2011.05.002

Shimadzu Excellence in Science. (2017). GCMS-QP2010 SE. Standard Gas Chromatograph-Mass Spectrometer. Recuperado de <http://www.shimadzu.com/an/gcms/qp2010se.html>

Siberchicot, A. (2017). Multiple Correspondence Analysis: dudi.acm function [R Documentation]. Recuperado de <https://www.rdocumentation.org/packages/ade4/versions/1.7-8/topics/dudi.acm>

Terráñez, M. (s.f.). Análisis de componentes principales. Recuperado de https://www.academia.edu/5228558/An%C3%A1lisis_de_componentes_principales_AN%C3%81LISIS_DE_COMPONENTES_PRINCIPALES_

ESQUEMA_DE CONTENIDOS_An%C3%A1lisis_de componentes_principales_Modelo_factorial

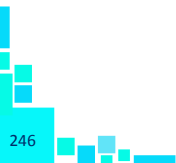
Theodorsson-Norheim, E. (1986). Kruskal-Wallis Test: BASIC Computer Program to Perform Nonparametric One-Way Analysis of Variance and Multiple Comparisons on Ranks of Several Independent Samples. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 23(1), 57–62. doi: 10.1016/0169-2607(86)90081-7

United States Environmental Protection Agency (EPA). (2015). How EPA Regulates Drinking Water Contaminants. Recuperado de <https://www.epa.gov/dwregdev/how-epa-regulates-drinking-water-contaminants>

Vandenberg, L. (2011). Exposure to bisphenol A in Canada: invoking the precautionary principle. *CMAJ : Canadian Medical Association Journal*, 183(11), 1.265–1.270. doi: 10.1503/cmaj.101408.

Wagner, M. & Oehlmann, J. (2011). Endocrine disruptors in bottled mineral water: Estrogenic activity in the E-Screen. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127(1–2), 128–35. doi: 10.1016/j.jsmb.2010.10.007

Whitley, E. & Ball, J. (2002). Statistics review 6: Nonparametric methods. *Critical Care*, 6(6), 509–513. doi: 10.1186/cc1820



Modelación numérica de la calidad del agua en el río Gallinas, San Luis Potosí, México

Claudia Villota López ⁷⁰
Clemente Rodríguez Cuevas ⁷¹
Franklin Torres Bejarano ⁷²
Rodolfo Cisneros Almazán ⁷³

Resumen

El río Gallinas, localizado en San Luis Potosí (México), dentro de la Región Hidrológica 26 Pánuco, abarca una longitud de 101 km, con un caudal promedio anual de 39,8 m³/s. El río ofrece diversidad de servicios ecosistémicos, agua para consumo humano, riego agrícola, pesca y recreación; sin embargo, estos servicios se han visto afectados por las descargas de aguas residuales provenientes de actividades antropogénicas. De ahí que resultó necesario evaluar la influencia de los tributarios en la calidad del agua para establecer la capacidad de recuperación. Se hizo dos campañas de medición y muestreo, tiempo de secas y lluvias, donde se midió parámetros de campo relacionados con el comportamiento hidráulico del río y la calidad del agua. Así mismo, se colectó muestras de agua para determinar parámetros ex situ, finalmente, se implementó el modelo numérico EFDC Explorer. Los resultados muestran que el modelo es una herramienta eficaz al incluir

la modelación hidrodinámica y de calidad del agua, generar la malla para una mejor aproximación espacial y realizar simulaciones en distintos escenarios, determinando el comportamiento de las variables ambientales estudiadas. Adicionalmente, el modelo predice otros vertimientos o aumenta la concentración de las cargas contaminantes para definir si el río puede depurarlas.

Palabras clave: capacidad de recuperación, EFDC Explorer, modelación y calidad del agua.

Numerical Modeling of Water Quality in the Gallinas River, San Luis Potosí, Mexico

Abstract

The Gallinas River, located in San Luis Potosí (Mexico), within the 26 Pánuco Hydrological Region, covers a length of 101 km, with an average annual flow of 39.8 m³ / s. The river offers a diversity of ecosystem services, water for human consumption, agricultural irrigation, fishing and recreation; however, these services have been affected by wastewater discharges from anthropogenic activities. Hence, it was necessary to evaluate the influence of tributaries on water quality, to establish the capacity for recovery. Two campaigns of measurement and sampling, dry and rainy season were carried out, where field parameters related to the hydraulic behavior of

⁷⁰ Facultad de Ingeniería, Universidad de Córdoba. Montería, Colombia. Correo electrónico: claudiavillota@gmail.com

⁷¹ Posgrado Tecnología y Gestión del Agua, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México. Correo electrónico: clemente.rodriguez@uaslp.mx

⁷² Facultad de Ingeniería, Universidad de Córdoba. Montería, Colombia. Correo electrónico: Franklin.torres@correo.unicordoba.edu.co

⁷³ Posgrado Tecnología y Gestión del Agua, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México. Correo electrónico: cisneros@uaslp.mx

