



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**CUANTIFICACIÓN DE DOCE CONTAMINANTES
EMERGENTES, PROVENIENTES DEL AGUA RESIDUAL
EMPLEADA PARA RIEGO, EN SUELOS DEL DISTRITO
DE RIEGO 03 "TULA", HIDALGO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A :

JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ

TUTORA:

DRA. BLANCA E. JIMÉNEZ CISNEROS

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	M. en C. Santiago Capella Vizcaino
Secretario:	Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros
Vocal:	Dr. Richard Gibson
Primer suplente:	Dra. Christina Siebe Grabach
Segundo suplente	M. en I. Ana Elisa Silva Martínez

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTORA DE TESIS

Dra. BLANA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS

Con amor dedico esta tesis

A mis padres Irma Álvarez y Armando Durán por darme la vida, la oportunidad de estudiar, todo su amor y confianza. Gracias mamita por tu apoyo, tus consejos, tus mimos y por tu viaje de pánico en julio del 2007. Gracias papá por tu ejemplo con el que me formaste como una persona de bien, por tu comprensión y aceptación, los amo con todo mi corazón.

A mi hermano Mario, con todo mi cariño, te quiero mucho.

A mis abuelitos Carlos y Petra que me cuidan desde arriba.

A Arturo, las cuatas, Ruth, Jorge y Ángel por ser mi nueva familia en la que encuentro alegría, confort, apoyo, comprensión y mucho amor. Gracias Nancy por los mensajes que me mandabas para saber como estaba.

A Myriam Paco y Jesús, su amor incondicional es lo que me ayudó a salir adelante en los momentos difíciles.

A mis amigos de Chihuahua, especialmente a Rebeca, Alehlí, Mónica y Arlett, las quiero mucho.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Ingeniería por permitirme seguir adelante con mi desarrollo profesional y personal.

Al Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado, el cual hizo posible mi estancia y total dedicación al proyecto de investigación.

A la doctora Blanca Jiménez Cisneros por su apoyo, enseñanzas y consejos, los cuales han sido parte clave para el desarrollo de mi carácter, visión y criterio durante los últimos dos años. Doctora ha sido un honor y una experiencia sumamente gratificante el trabajar con usted.

A los miembros de mi jurado: Dra. Christina Siebe, M. en I. Santiago Capella Vizcaino, M. en I. Ana Elisa Silva Martínez por sus valiosas aportaciones para enriquecer este trabajo. Y muy especialmente al Doctor Richard Gibson, al que le extiendo un entrañable agradecimiento por su dedicación, accesibilidad y sencillez inigualables, pero sobre todo por su nobleza, paciencia y amistad. Richard, sin ti este trabajo no hubiera llegado a término de manera tan exitosa y muchas gracias por incluirme en las publicaciones del modo en que lo hiciste.

A la doctora Lucy Mora, responsable del Laboratorio de Edafología Ambiental por su apoyo entusiasta en la realización de este trabajo, así como por sus consejos y enseñanzas siempre adecuadas y prácticas. Muchas gracias Lucy por todo lo que compartimos, seguiremos en contacto para ir por más tacos. A mi amiga la Dra. Guillermina Pérez Coronel por todo el apoyo que me brindó a lo largo de este trabajo, gracias Guille por el material prestado, tus conocimientos y sabios consejos y por tu compañía y amistad.

A los integrantes del grupo Tratamiento y Reúso: Dra. Alma Chávez, M. en I. Elías Becerril Bravo, M. en C. Catalina Maya Rendón por su apoyo y comprensión, a la Ing. Carolina Reyes por todas las pláticas tan amenas y elocuentes así como por su impresionante eficiencia que tanto me facilitó las cosas, muchas gracias Carito. A la Ing. Lucila Mendoza Sánchez por su amistad y todos los bonitos momentos en que la pasamos riéndonos de la vida.

A mis amigos Myriam y Jesús: gracias por su amistad, compañía, consejos y su amor. Aunque la vida nos lleve por caminos diferentes, siempre los llevaré conmigo y atesoraré tantos hermosos recuerdos que tenemos juntos.

A mis compañeros del cubículo y de otros grupos: Andrés, Paulina, Karla, Vanessa, Said, Anemir, Maru, Laura, Oriana, Karina, Vianey, Miguel, Marlen, Evelia, Tania, Rosario, Juan Antonio, Alejandro, Erikita, Víctor, Arnold, Fabián, Oswaldo, Thalia, Kitzia, Eloína, Judith, Mariana, Karinita, Poncho, Pierre y Adrián por su amena compañía, los consejos de varios y en especial por su amistad.

A Paco y su familia: gracias por estar en mi vida.

A las doctoras María de Lourdes Ballinas y Victoria Nevárez por su apoyo para llegar a donde he llegado y más allá.

Y a todas las personas que de manera directa o indirecta han colaborado en la realización de este trabajo, así como en mi desarrollo personal y profesional les agradezco con todo mi corazón.

Índice

Índice

Resumen	ix
Introducción	xi
Hipótesis	xiv
Objetivo general	xiv
Metas	xiv
Alcances	xv
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	16
1.1 Definición de contaminantes emergentes.....	16
1.2 Fuentes de contaminantes emergentes	18
1.2.1 Fármacos	18
1.2.2 Disruptores endócrinos	21
1.3 Presencia de los contaminantes emergentes en el ambiente.....	23
1.3.1 Fármacos	23
1.3.2 Disruptores endócrinos	25
1.4 Destino de los contaminantes emergentes en el medio ambiente	27
1.4.1 Distribución en el ambiente.....	27
1.4.1.1 Agua	27
1.4.1.2 Suelo	28
1.4.2 Degradación	30
1.4.2.1 Biodegradación	30
1.4.2.2 Fotodegradación	32
1.5 Cuantificación de los contaminantes emergentes en matrices ambientales	35
1.5.1 Preparación de la muestra.....	35
1.5.2 Análisis cromatográfico	37
1.5.3 Efecto de la matriz	38
CAPÍTULO II PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	40
2.1 Reúso del agua residual para la agricultura en México	40
2.2 Descripción del área de estudio: Valle de Tula	40
2.3 El suelo del Valle de Tula.....	41
2.3.1 Génesis	41
2.3.2 Diversidad de los suelos en la zona de estudio	42

Índice

2.3.3 Características fisicoquímicas de los suelos del Valle de Tula.....	43
2.4 El riego con agua residual en el Valle de Tula	43
2.5 Prácticas agrícolas	45
2.6 Calidad del agua de riego	46
2.7 Afectación del suelo por el riego con agua residual.....	46
2.8 El Valle de Tula como un sistema de tratamiento natural.....	47
2.9 Estudios previos	48
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	50
3.1 Selección de los contaminantes emergentes analizados	50
3.2 Diseño del experimento	51
3.3 Ubicación de los sitios de muestreo	52
3.4 Caracterización del suelo.....	52
3.4.1 Caracterización del suelo <i>in situ</i>	53
3.4.2 Caracterización del suelo en laboratorio	55
3.5 Muestreo del suelo	55
3.6 Montaje y validación del método analítico	56
3.6.1 Descripción del método analítico.....	57
3.6.1.1 Preparación de las muestras	57
3.6.1.2 Extracción.....	58
3.6.1.3 Extracción en fase sólida	59
3.6.1.4 Extracción.....	60
3.6.1.5 Elución	60
3.6.1.6 Concentración y derivatización	60
3.6.1.7 Análisis cromatográfico	61
3.6.1.8 Tiempos de retención e iones característicos	62
3.7 Validación del método analítico	64
3.7.1 Linealidad del sistema.....	65
3.7.2 Recuperación	65
3.7.3 Repetibilidad.....	65
3.7.4 Especificidad	66
3.7.5 Límite de detección y límite de cuantificación	66
3.7.6 Robustez	66
3.8 Cuantificación de los compuestos de interés en suelo	66

Índice

3.9 Análisis estadístico.....	67
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
4.1 Caracterización del suelo.....	68
4.1.1 Caracterización <i>in situ</i>	68
4.1.2 Caracterización en el laboratorio.....	68
4.1.3 Caracterización de los sitios prístinos.....	71
4.1.4 Distribución espacial y temporal de la materia orgánica.....	71
4.1.4.1 Distribución de la materia orgánica en los terrenos.....	72
4.1.4.2 Distribución de la materia orgánica entre condiciones.....	73
4.1.4.3 Distribución de la materia orgánica a través del perfil.....	74
4.1.4.4 Control de calidad.....	75
4.2 Validación del método analítico.....	76
4.2.1 Recuperación.....	77
4.2.1.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina.....	77
4.2.1.2 Disruptores endócrinos.....	78
4.2.1.3 Estándares de recuperación.....	80
4.2.1.4 Concentración de los analitos en los blancos.....	81
4.2.2 Linealidad del sistema y repetibilidad.....	82
4.2.3 Límite de detección (LDD).....	83
4.2.4 Especificidad.....	84
4.3 Análisis de contaminantes emergentes en suelos.....	87
4.3.1 Distribución de los contaminantes emergentes en los terrenos.....	87
4.3.1.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina.....	87
4.3.1.2 Fenoles.....	91
4.3.1.3 Ftalatos.....	94
4.3.1.4 Hormonas.....	96
4.3.2 Concentración de los contaminantes emergentes en los suelos prístinos.....	97
4.3.3 Balance de materia en el sistema.....	98
4.3.4 Distribución de los contaminantes emergentes a través del perfil de suelo.....	101
4.3.4.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina.....	101
4.3.4.2 Fenoles.....	104
4.3.4.3 Ftalatos.....	106

Índice

4.4 Esquema general del suelo como sistema de tratamiento natural para los contaminantes emergentes.....	109
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	110
5.1 Caracterización del suelo.....	110
5.2 Validación del método analítico	110
5.3 Análisis del horizonte superficial de los suelos.....	110
5.3.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina	110
5.3.2 Disruptores endócrinos	111
5.4 Balance de materia de los contaminantes.....	111
5.5 Cuantificación de los compuestos a través de los perfiles de suelo.....	112
5.5.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina	112
5.5.2 Disruptores endócrinos	112
RECOMENDACIONES	113
BIBLIOGRAFÍA.....	114
ANEXOS	128

Índice

Índice de tablas

Tabla 1.1 Categorías de los contaminantes emergentes y algunos ejemplos.....	17
Tabla 1.1 Ejemplos de fármacos excretados en su forma inalterada y como conjugados hidrolizables y los metabolitos producidos	19
Tabla 1.2 Fuentes puntuales y no puntuales de disruptores endócrinos y sus receptores en el ambiente.....	22
Tabla 1.3 Presencia de fármacos en el ambiente reportada por varios autores.....	24
Tabla 1.4 Presencia de disruptores endócrinos en el ambiente reportada por varios autores.....	26
Tabla 1.5 Estabilidad de algunos fármacos en agua.....	33
Tabla 2.1 Grupos mayores y unidades de suelo predominantes en la zona del Valle de Tula	42
Tabla 3.1 Compuestos seleccionados para el análisis en suelo.....	51
Tabla 3.2 Diseño experimental bifactorial con dos niveles para evaluar la retención de contaminantes emergentes en dos clases de suelo con dos antigüedades bajo riego en el Valle de Tula.....	51
Tabla 3.3 Localización y características de los sitios de muestreo en el Valle de Tula.....	52
Tabla 3.4 Parámetros fisicoquímicos evaluados <i>in situ</i>	54
Tabla 3.5 Parámetros para la caracterización del suelo en el laboratorio.....	55
Tabla 3.6 Estándares de recuperación empleados, tiempos de retención e iones característicos (ion característico subrayado).....	58
Tabla 3.7 Condiciones de extracción empleadas para el equipo ASE.....	59
Tabla 3.8 Estándares internos empleados, tiempos de retención e iones característicos (ion característico subrayado).....	61
Tabla 3.9 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases HP 6890 acoplado al detector de masas HP 5973N.....	61
Tabla 3.10 Tiempos de retención e iones característicos de los compuestos analizados (ion característico subrayado).....	63
Tabla 3.11 Niveles de fortificación de las muestras de suelo.....	64
Tabla 3.12 Soluciones empleadas para medir linealidad del sistema.....	65
Tabla 4.1 Características fisicoquímicas de los suelos de la clase Phaeozem.....	69
Tabla 4.2 Características fisicoquímicas de los suelos de la clase Leptosol.....	70

Índice

Tabla 4.3 Propiedades fisicoquímicas de los suelos prístinos.....	71
Tabla 4.4 Comparación de los valores de materia orgánica con un suelo patrón.....	76
Tabla 4.5 Porcentajes de recuperación y desviación estándar de los fármacos ácidos y Carbamazepina en suelos de las clases Leptosol y Phaeozem.....	77
Tabla 4.6 Porcentajes de recuperación y desviación estándar de los disruptores endócrinos en suelos de las clases Leptosol y Phaeozem.....	79
Tabla 4.7 Cantidades de los analitos encontradas en los blancos.....	82
Tabla 4.8 Coeficientes de correlación lineal (R^2) y coeficientes de variabilidad promedio de los fármacos ácidos y Carbamazepina.....	83
Tabla 4.9 Coeficientes de correlación lineal (R^2) y coeficientes de variabilidad promedio de los disruptores endócrinos.....	83
Tabla 4.10 Límites de detección del instrumento (IN) y de la matriz (S) de los analitos.....	84
Tabla 4.11 Concentración de los contaminantes emergentes en los suelos prístinos.....	97
Tabla 4.12 Balance de materia de los contaminantes emergentes presentes en el agua residual.....	98

Índice de figuras

Figura 1.1 Fuentes y destino de los fármacos en el ambiente.....	21
Figura 1.2 Destino de los contaminantes emergentes en el ambiente	34
Figura 2.1 Ubicación del Valle de Tula.....	41
Figura 2.2 Distribución del agua de riego en el Distrito de Riego 03.....	45
Figura 3.1 Ubicación de los sitios de muestreo.....	53
Figura 3.2 Caracterización <i>in situ</i> del suelo y toma de muestras.....	54
Figura 3.3 Toma de muestra para cuantificación de contaminantes emergentes.....	56
Figura 3.4 Diagrama de flujo del método analítico empleado.....	57
Figura 3.5 Equipo de Extracción Acelerada con Disolventes.....	59
Figura 3.6 Equipo de cromatografía de gases acoplado a un detector selectivo de masas empleado en este trabajo.....	62
Figura 3.7 Tiempos de retención para el fármaco Carbamazepina y el estándar de recuperación 10,11-Dihidrocarbamazepina.....	63
Figura 4.1 Distribución espacial de la materia orgánica en las parcelas con suelo de la clase Leptosol (n=8).....	72
Figura 4.2 Distribución espacial de la materia orgánica en las parcelas con suelo de la clase Leptosol (n=8).....	73
Figura 4.3 Comparación de medias entre los cuatro tratamientos.....	74
Figura 4.4 Distribución de la materia orgánica a través del perfil de los suelos de la clase Leptosol.....	74
Figura 4.5 Distribución de la materia orgánica a través del perfil de los suelos de la clase Phaeozem.....	75
Figura 4.6 Recuperaciones de los estándares surrogados en ambas clases de suelo.....	81
Figura 4.7 Especificidad del método para los fármacos ácidos y Carbamazepina.....	85
Figura 4.8 Especificidad del método para disruptores endócrinos.....	86
Figura 4.9 Distribución espacial de los fármacos ácidos y Carbamazepina en los suelos de la clase Phaeozem.....	88

Índice

Figura 4.10 Distribución espacial de los fármacos ácidos y Carbamazepina en los suelos de la clase Leptosol.....	89
Figura 4.11 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina en los suelos analizados (zona alta) y su relación con la materia orgánica.....	90
Figura 4.12 Distribución espacial de los fenoles en suelos de la clase Phaeozem.....	91
Figura 4.13 Distribución espacial de los fenoles en suelos de la clase Leptosol.....	92
Figura 4.14 Concentraciones de los fenoles en los suelos analizados (zona alta) y su relación con la materia orgánica.....	93
Figura 4.15 Distribución espacial de los ftalatos en suelos de la clase Phaeozem.....	94
Figura 4.16 Distribución espacial de los ftalatos en suelos de la clase Leptosol.....	95
Figura 4.17 Concentraciones de los ftalatos en los suelos analizados (zona alta) y su relación con la materia orgánica.....	96
Figura 4.18 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina a través del perfil en los suelos Phaeozem.....	102
Figura 4.19 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina a través del perfil en los suelos Leptosol.....	103
Figura 4.20 Concentraciones de los fenoles a través del perfil en los suelos Phaeozem.....	104
Figura 4.21 Concentraciones de los fenoles a través del perfil en los suelos Leptosol.....	105
Figura 4.22 Concentraciones de los ftalatos a través del perfil en los suelos Phaeozem.....	107
Figura 4.23 Concentraciones de los ftalatos a través del perfil en los suelos Leptosol.....	108

Resumen

Las aguas residuales domésticas, industriales y pluviales de la Ciudad de México son recolectadas por el Sistema General de Drenaje y conducidas hacia el Valle de Tula en el estado de Hidalgo, en donde se han empleado, sin tratamiento previo, para el riego de una extensa área agrícola desde 1912. El crecimiento paulatino de la zona agrícola ha ocasionado que existan sitios con diferentes edades bajo riego. Esta práctica ha mejorado la productividad del suelo, incrementando el contenido de materia orgánica y mejorando la calidad de la biomasa microbiana en el mismo. Sin embargo, este reuso no planeado ha propiciado la contaminación del suelo y la infiltración del agua residual hacia el acuífero, el cual representa la única fuente de abastecimiento de agua de consumo para cerca de medio millón de personas. Entre los compuestos que han incrementado su concentración en el suelo a causa del riego con agua residual se pueden mencionar metales pesados, compuestos orgánicos, sales iónicas así como patógenos. Recientemente, se ha manifestado el interés en una serie de contaminantes no legislados provenientes de productos de uso común y presentes en el agua residual conocidos como contaminantes emergentes. Éstos han demostrado tener efectos nocivos en organismos acuáticos y posiblemente en seres humanos.

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la presencia y distribución de doce contaminantes emergentes (Ibuprofeno, Naproxeno, Diclofenaco, Carbamazepina, 4-nonlfenoles, Triclosán, Bisfenol A, Di-n-butil ftalato, Butilbencil ftalato, Di-2(etilhexil) ftalato, Estrona y 17β Estradiol) en dos clases de suelo (Phaeozem y Leptosol) con dos edades bajo riego (10 y 90 años). Para tal propósito se montó y validó un método analítico basado en la cromatografía de gases con detección de masas para la determinación simultánea de los contaminantes emergentes en suelo, el cual mostró recuperaciones, en muestras reales en las dos clases de suelo, de entre 77 y 118% para los fármacos y entre 68 y 120% para los compuestos fenólicos, ftalatos y hormonas, con desviaciones estándar menores al 20%. Al mismo tiempo, en la zona de estudio se ubicaron cuatro parcelas que se caracterizan por contar con suelos de la clase y edad bajo riego deseada. En cada parcela, el suelo fue caracterizado, encontrando variaciones espaciales en el contenido de materia orgánica, así mismo, los niveles más altos de este parámetro estuvieron presentes en los suelos con 90 años bajo riego. Los contaminantes de interés se cuantificaron en la parte superficial de los suelos estudiados, del mismo modo se analizó

Resumen

la concentración de los contaminantes emergentes en diferentes profundidades a través del perfil del suelo.

Los fármacos Ibuprofeno, Naproxeno y Carbamazepina; los fenoles Triclosán, Bisfenol A y 4-nonilfenoles; y los ftalatos Di-n-butil ftalato, Butilbencil ftalato y Di-2(etilhexil) ftalato fueron detectados en los suelos analizados en concentraciones por encima del límite de detección del método. Por su parte, las concentraciones de Diclofenaco, Estrona y 17 β Estradiol se mantuvieron por debajo del límite de detección del método en todos los casos. En las cuatro parcelas estudiadas las concentraciones más altas de los contaminantes fueron encontradas en la zona cercana al canal de riego, en donde se registra el mayor contenido de materia orgánica; mientras que en la zona alejada al canal de riego, con bajo contenido de materia orgánica, las concentraciones de los contaminantes son significativamente menores. También se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de fármacos y fenoles entre los suelos con diferentes edades bajo riego, sin embargo, no hubo diferencias significativas entre las clases de suelo *per se*. Los ftalatos, por su parte, no mostraron un patrón de distribución en las parcelas en función del contenido de materia orgánica, ello se debe a que estos compuestos son ubicuos en el ambiente. Finalmente, el análisis de los perfiles en las cuatro parcelas estudiadas mostró acumulación de los fármacos a través de los horizontes de cada perfil, con excepción del antiepiléptico Carbamazepina en el suelo Leptosol con 90 años bajo riego. Por su parte, los compuestos fenólicos Triclosán y Bisfenol A tuvieron mayor acumulación a través del perfil de suelo en contraste a los 4-nonilfenoles, los cuales parecen migrar fácilmente hacia el acuífero subyacente. Por último, los ftalatos mostraron un comportamiento errático a lo largo del perfil de suelo, disminuyendo y aumentando su concentración a través del mismo. Butilbencil ftalato fue el mayormente acumulado en el suelo, excepto en el Leptosol con 90 años bajo riego. Por otro lado, Di-2(etilhexil) ftalato y Di-n-butil ftalato tuvieron las menores acumulaciones, entre 0 y 61% de la concentración encontrada en el horizonte superficial. De los resultados obtenidos se concluyó que los contaminantes emergentes presentes en el agua residual que se emplea para riego en el Valle de Tula se encuentran en el suelo que las recibe, estos compuestos se distribuyen en el suelo en función de su contenido de materia orgánica. Así mismo, dichos contaminantes pueden ser degradados rápidamente en el horizonte superficial de los suelos y en menor medida migrar hacia los acuíferos a través del perfil del suelo.

Introducción

El Valle de Tula se caracteriza por recibir las aguas residuales crudas de la Ciudad de México y emplearlas para riego agrícola desde hace ya 100 años. Esta práctica ha permitido disponer de manera económica las aguas residuales de una de las ciudades más grandes del mundo, así como mejorar la calidad de los suelos agrícolas en la zona de riego, haciéndolos más productivos (Siebe, 1998). Sin embargo, el reúso no planeado del agua residual en el Valle de Tula ha traído consigo efectos nocivos en la salud de la población local y del ecosistema en general. Por un lado, tanto los agricultores como sus familias, así como los consumidores, quedan expuestos a enfermedades gastrointestinales producidas por los microorganismos presentes del agua de riego (Blumenthal *et al.*, 2001), además se ha detectado la presencia de metales pesados en el suelo agrícola (Herre *et al.*, 2004, Mireles *et al.*, 2004). Así mismo, el agua residual se infiltra a través del suelo, llegando al acuífero subyacente, comprometiendo así la calidad de la única fuente de suministro de agua para cerca de medio millón de habitantes. Sin embargo, se ha encontrado que el suelo es capaz de funcionar como un filtro y amortiguador de los contaminantes a través de fenómenos de filtración, sorción, absorción, fotólisis, volatilización y biodegradación (Downs *et al.*, 2000). La mayoría de los estudios de monitoreo ambiental en la zona se han enfocado en metales pesados, patógenos y algunos compuestos orgánicos prioritarios.

Recientemente se ha puesto atención a un grupo de compuestos orgánicos de uso común, no legislados y que han sido detectados en diversas matrices ambientales. Los efectos en la salud de las personas, animales y el ambiente causados por estas sustancias han sido escasamente estudiados. Dichos compuestos son conocidos como contaminantes emergentes (Barceló, 2003). La principal vía de disposición de estos compuestos es el agua residual y por tal motivo preocupa su presencia en la zona del Valle de Tula. Gibson *et al.*, 2007, determinaron y cuantificaron una serie de contaminantes emergentes en el agua residual empleada para riego en esta zona a niveles de $\mu\text{g/L}$, entre éstos se pueden mencionar fármacos, hormonas, plastificantes, agentes antisépticos, herbicidas, plaguicidas y sus secedáneos, así como algunos metabolitos de detergentes. No obstante su presencia en el agua residual, el autor no detectó dichos contaminantes emergentes en el agua de los pozos y manantiales de la zona, lo que da pie a pensar que son retenidos en el suelo. Por esta razón el objetivo de esta tesis es detectar y cuantificar

Introducción

algunos de los contaminantes emergentes provenientes del agua residual usada para riego en los suelos del Valle de Tula.

Para poder abordar esta problemática el primer capítulo de este documento establece los antecedentes en materia de contaminantes emergentes, sus fuentes y destino en el medio ambiente. Por otro lado, se muestra un resumen de las concentraciones encontradas por otros autores en diversas matrices (sedimentos, agua residual, subterránea y superficial), estableciendo la importancia de su análisis en suelo. Finalmente se presenta una revisión bibliográfica acerca de las metodologías analíticas empleadas para la detección y cuantificación de los contaminantes emergentes en varias matrices. En el segundo capítulo se plantea la problemática particular del caso de estudio, Valle de Tula, en donde se ha regado con agua residual cruda durante casi 100 años, situación que ha propiciado cambios en las propiedades fisicoquímicas, biológicas y estructurales del suelo, finalmente se incluye un resumen de los estudios realizados previos a este trabajo.

El tercer capítulo muestra de manera detallada la metodología seguida en esta investigación. Iniciando por la ubicación de los sitios de muestreo y la caracterización de los suelos de cada sitio, así como la ubicación y caracterización de suelos prístinos usados como blancos. Posteriormente, se establece el montaje y validación del método analítico empleado para la determinación y cuantificación de los contaminantes emergentes en suelo. Por último se describe el procesamiento de las muestras de suelo y el análisis estadístico de los datos.

En el cuarto capítulo se incluyen los resultados obtenidos de la caracterización de los suelos regados con agua residual y los suelos prístinos, mostrando que la materia orgánica en los mismos tiene una tendencia en su distribución al concentrarse en la zona del terreno más cercana al canal de riego y en los suelos con mayor edad bajo riego. Por otra parte, se muestran los resultados obtenidos de la validación del método analítico, el cual demostró ser robusto, lineal, repetible y específico con límites de detección entre 0.1 y 25 ng/g. Por último, se analizan y discuten los resultados obtenidos de las concentraciones de contaminantes emergentes en suelo, encontrando la mayor concentración de éstos en los suelos con alto contenido de materia orgánica. También se muestran los resultados del análisis de perfiles de suelos y la retención de los contaminantes en los mismos.

Introducción

Finalmente, en el quinto capítulo se muestran las conclusiones emitidas a partir de los resultados obtenidos, así como las recomendaciones hechas para estudios posteriores. En este estudio se concluyó que el suelo actúa como un buen filtro y amortiguador de los contaminantes emergentes estudiados y que su capacidad como tal no parece estar excediendo debido a la continua degradación de estos compuestos en dicha matriz. Así mismo, se recomienda seguir con esta línea de investigación para conocer los mecanismos de retención y degradación de los contaminantes emergentes en el ambiente, estableciendo al Valle de Tula como el caso del peor escenario posible.

Hipótesis

Dada la presencia de contaminantes emergentes en el agua residual proveniente de la Ciudad de México, la cual se emplea para riego agrícola en el Valle de Tula y la ausencia de los mismos en el agua del acuífero subyacente, es posible encontrar estos compuestos retenidos en el suelo.

Objetivo general

Cuantificar algunos contaminantes emergentes provenientes del agua de riego en las clases de suelo predominantes del Valle de Tula con antigüedades bajo riego contrastantes así como determinar su distribución en los mismos suelos.

Metas

- I. Ubicar y caracterizar los suelos que cumplan con las características requeridas para este experimento.
- II. Desarrollar y validar un método analítico robusto y confiable, capaz de cuantificar de manera simultánea a los contaminantes emergentes seleccionados en el suelo.
- III. Cuantificar las concentraciones de los contaminantes emergentes seleccionados en el horizonte superficial de los suelos estudiados.
- IV. Establecer el patrón de distribución para dichos compuestos en los suelos regados con agua residual en función del contenido de materia orgánica en los horizontes superficiales de cada parcela y hacer una comparación entre las parcelas.
- V. Comparar las concentraciones encontradas de los contaminantes emergentes en los suelos regados con agua residual con aquellas encontradas en suelos prístinos (regados con agua de una fuente distinta al agua residual o agua residual infiltrada).
- VI. Determinar la acumulación de los compuestos estudiados a través del perfil del suelo en las dos clases de suelo con las dos edades bajo riego.

Hipótesis, Objetivos y Alcances

- VII. Elaborar un diagnóstico acerca de la situación actual del suelo como filtro y amortiguador de contaminantes emergentes, así como sus posibilidades futuras.

Alcances

Los contaminantes seleccionados para este trabajo son aquellos estudiados por Gibson *et al.*, en el 2007, así como Carbamazepina, de los cuales se ha demostrado su presencia en el agua residual empleada para riego y su ausencia en el agua del acuífero subyacente.

Este estudio se enfocó en las clases de suelo mayoritarias de la zona: Leptosol y Phaeozem con antigüedades bajo riego contrastantes de 10 y 90 años para cada uno.

En cada parcela estudiada, se analizaron únicamente la zona más cercana y la más alejada al canal de riego, en donde se ven contenidos contrastantes de materia orgánica.

En el caso de los perfiles de suelo únicamente se analizaron los tres primeros horizontes en cada uno.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

Desde la década de 1970 el impacto de la contaminación ambiental por sustancias químicas se ha enfocado primordialmente en los llamados contaminantes prioritarios. Estos contaminantes son, sin embargo, sólo parte de una larga lista de contaminantes potenciales que han comenzado a estudiarse en años recientes. Tales sustancias no son necesariamente compuestos químicos nuevos e incluso algunos de ellos han estado presentes en el ambiente por mucho tiempo, pero su presencia y significancia ambiental apenas han comenzado a ser elucidadas. La información acerca de los contaminantes emergentes es, por lo general, difícil de obtener y los métodos usados para su determinación en el ambiente requieren varias etapas de investigación y desarrollo, las cuales no siempre son las más adecuadas, lo que hace difícil la interpretación y comparación de estos datos para los tomadores de decisiones. En este capítulo se presenta la información bibliográfica más relevante acerca de las fuentes, presencia y distribución en el ambiente de los llamados contaminantes emergentes, así como los métodos analíticos empleados para su determinación en las diferentes matrices ambientales.

1.1 Definición de contaminantes emergentes

Los llamados contaminantes emergentes corresponden, en la mayoría de los casos, a contaminantes no regulados, los cuales pueden ser candidatos a futuras regulaciones con base en su presencia en el ambiente y sus efectos en la salud. Estas sustancias no necesitan persistir en el ambiente para producir efectos nocivos, ya que sus elevadas tasas de transformación/remoción pueden ser compensadas con su continua introducción al ambiente. Los datos acerca de la presencia, ecotoxicidad y destino en el ambiente, así como las evaluaciones de riesgo para todos estos contaminantes emergentes no están disponibles, haciendo difícil predecir los efectos en los seres humanos y organismos acuáticos (Barceló, 2003). Las metodologías analíticas para la detección y cuantificación de los contaminantes emergentes en el ambiente se enfocan principalmente al análisis de matrices líquidas y son aún escasas aquellas para el análisis de matrices sólidas como suelos y sedimentos. Si bien existen métodos para determinar de manera individual algunos contaminantes emergentes, es necesario desarrollar métodos para el análisis simultáneo de las mezclas de estos compuestos en muestras ambientales. La Tabla 1.1

Antecedentes

presenta una lista de las categorías en las que se dividen los contaminantes emergentes, así como algunos ejemplos de los mismos.

Tabla 1.1 Categorías de los contaminantes emergentes y algunos ejemplos

Categoría	Ejemplos
Fármacos	
Antibióticos de uso humano y veterinario	Trimetoprim, Eritromicina, Lincomicina, Sulfametoxasol
Analgésicos y anti-inflamatorios	Codeína, Ibuprofeno, Acetaminofen, Ácido acetilsalicílico, Diclofenaco, Fenoprofeno
Fármacos de uso psiquiátrico	Diazepam
Reguladores lipídicos	Benzafibrato, Ácido clofíbrico, Ácido fenofíbrico
β -bloqueadores	Metoprolol, Propranolol, Timolol
Medios de contraste para rayos X	Iopromida, Iopomidol, Diatrizoato
Hormonas y Esteroides	
Anticonceptivos	Estrona, 17β Estradiol, Estriol, 17α Etinilestradiol
Productos de aseo personal	
Fragancias	Almizcles nitro, policíclicos y macrocíclicos
Bloqueadores de sol	Benzofenona, Alcanfor metilbencilidano
Repelentes de insectos	N,N-dimetitoluoamida
Antisépticos	Triclosán, Clorofeno
Surfactantes y sus metabolitos	Alquilfenol polietoxilatos, 4- <i>n</i> -nonilfenoles, Octilfenoles, Alquilfenol carboxilatos
Retardantes de flama	Éteres de difenilos polibromados, Tetrabromo Bisfenol A, Tris(2-cloroetil)fosfato
Agentes industriales y aditivos	Agentes quelantes, EDTA, Sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolina	Dialquil éteres, Metil <i>ter</i> butil éter
Subproductos de la desinfección	Trihalometanos, Bromoácidos, Bromoaldehidos, Bromoacetonitrilos, Cianobromaldehido, Bromatos

Antecedentes

Dentro de los contaminantes emergentes se distinguen dos grupos. Por un lado están los llamados fármacos y productos de aseo personal, los cuales están clasificados de acuerdo con el uso para el cual son fabricados (antibióticos, antiinflamatorios, repelentes de insectos, antibacteriales, fragancias, etc.) Si bien estos compuestos están diseñados para tener un modo específico de acción, pueden tener efectos desconocidos en otros organismos para los cuales no fueron diseñados (Daughton *et al.*, 1999). Por otra parte, se encuentran los disruptores endócrinos, los cuales se definen como sustancias o mezclas de sustancias exógenas capaces de alterar la estructura o función del sistema endócrino al mimetizar o antagonizar las funciones hormonales en el organismo. Los disruptores endócrinos son clasificados en función del efecto biológico generado en los organismos, así como por su mecanismo de acción. Estas dos clasificaciones de compuestos pueden intersectarse en cierto grado (algunos fármacos y productos de cuidado personal son disruptores endócrinos y viceversa) (Daughton, 2004).

1.2 Fuentes de contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes están presentes en el ambiente desde que el ser humano comenzó a emplearlos como productos de uso común. Los primeros en ser detectados fueron los fármacos, tales como antibióticos y antiinflamatorios, seguidos por los fármacos de uso psiquiátrico, antisépticos, reguladores lipídicos y medios de contraste para rayos X. Por otro lado, los productos industriales como retardantes de flama, surfactantes y aditivos se han hecho presentes en el ambiente en función del desarrollo tecnológico y el poder adquisitivo de las personas. Es así como la presencia de contaminantes emergentes muestra la conexión inmediata entre las acciones y actividades de los individuos con el ambiente.

1.2.1 Fármacos

Las sustancias farmacéuticamente activas llegan al ambiente a través de varias rutas las cuales son: a) el consumo por los animales y seres humanos; b) la inadecuada disposición de los fármacos caducos; c) los efluentes de aguas residuales en los procesos manufactureros y d) los derrames accidentales.

Antecedentes

Tabla 1.2 Ejemplos de fármacos excretados en su forma inalterada y como conjugados hidrolizables y los metabolitos producidos (Khan *et al.*, 2004)

Compuesto	Compuesto original	Conjugados hidrolizables	Metabolitos
Ibuprofeno	10 %	5 %	1-hidroxi Ibuprofeno
			2-hidroxi Ibuprofeno
			2-carboxi Ibuprofeno
			2 hidroximetil Ibuprofeno
			Acil glucoronido
Diclofenaco	22 %	15 %	3-hidroxi Diclofenaco
			4-hidroxi Diclofenaco
			5-hidroxi Diclofenaco
			Diclofenaco-O-glucoronido
Naproxeno	10 %	60 %	O-desmetil Naproxeno,
			O-desmetil Naproxeno glucoronido
			Acil glucoronido
Ácido acetil salicílico	8 %	85 %	Ácido salicílico
			Ácido salicílico
			Ácido gentísico
			Acil glucoronido
Ketoprofeno	10 %	70 %	Ácido (3-hidroxi carboximetil) hidratópico
			Acil glucoronido
Carbamazepina	31 %	2 %	2-hidroxi Carbamazepina
			3-hidroxi Carbamazepina
			10,11-dihidro Carbamazepina
			10,11-dihidro-10,11 epoxy Carbamazepina
			10,11-dihidro-10,11 dihidri Carbamazepina
Trimetoprim	43 %	2 %	α -hidroxi Trimetoprim
Sulfametoxazol	30 %	1 %	N ₄ -acetil Sulfametoxazol
Acetaminofen	3 %	93 %	Acetofenitidina

Antecedentes

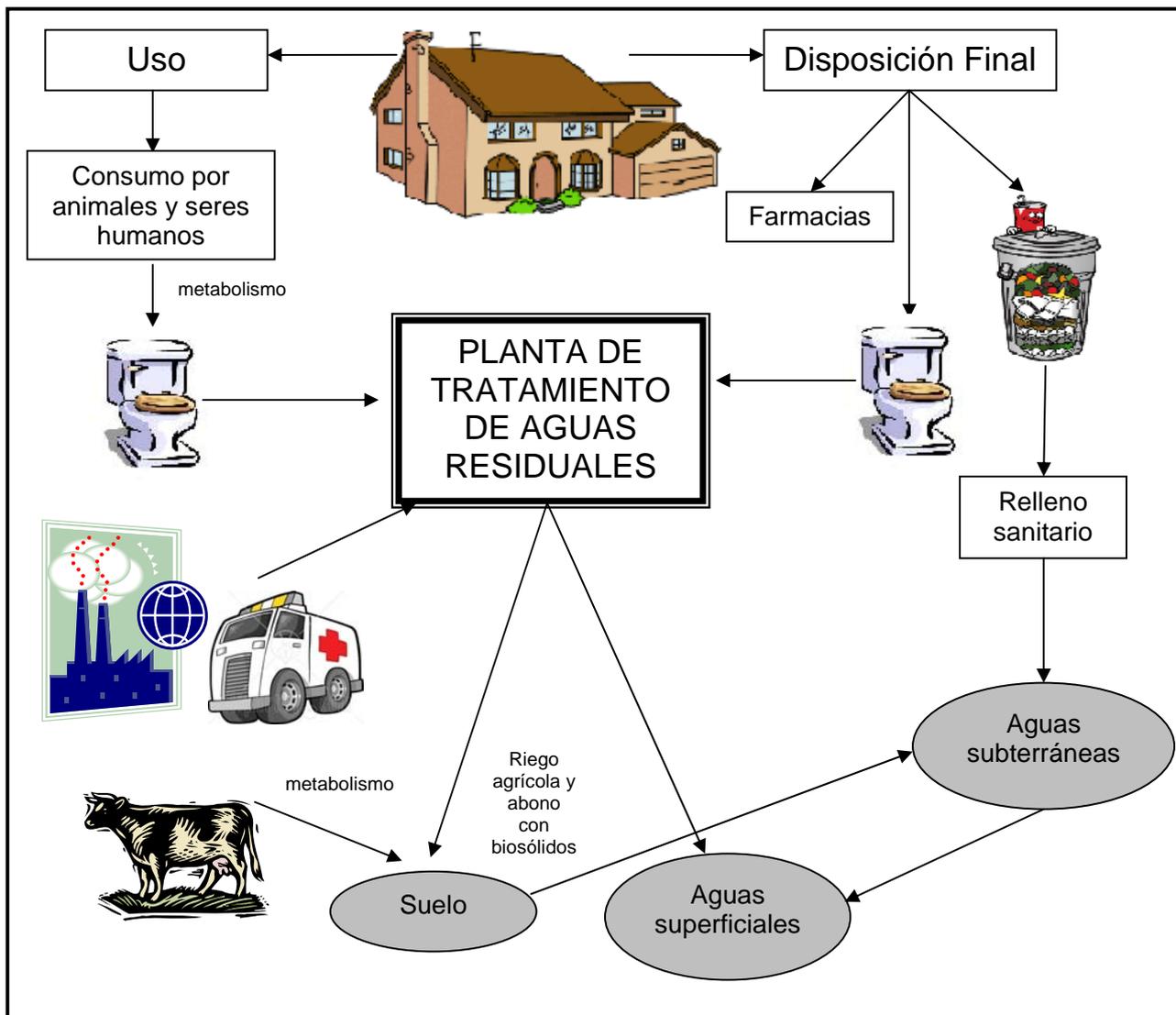
Una vez que los fármacos son ingeridos ya sea por animales o el ser humano sufren una serie de transformaciones y conjugaciones a su paso por el cuerpo, hasta finalmente ser excretados por la orina y heces fecales. Además de los subproductos metabólicos de estos compuestos, generalmente se encuentra también una fracción de la sustancia madre inalterada en las excretas. El grado de transformación que sufren los fármacos en el cuerpo depende de los procesos de adsorción, distribución y metabolismo del compuesto en el organismo, así como la salud del paciente (Daughton y Ternes, 1999; Halling-Sorensen *et al.*, 1998; Petrovic *et al.*, 2003).

La Tabla 1.2 muestra algunos ejemplos de fármacos encontrados en el ambiente, así como las fracciones de compuesto inalterado y conjugados hidrolizables de la sustancia madre excretados por orina y heces fecales, así como algunos de los metabolitos producidos. Los conjugados hidrolizables son tomados en cuenta debido a que existe evidencia que sugiere que algunos de ellos, como los glucorónidos y sulfatos, pueden ser parcialmente hidrolizados en el agua residual incrementando con ello la cantidad de fármaco inalterado liberado al ambiente (Siemens *et al.*, 2008; Kostopoulou *et al.*, 2008; Gentili, 2007; Ternes, 1998; Henschel *et al.*, 1997).

La Figura 1.1 muestra de manera esquemática las fuentes y destino de las sustancias farmacéuticamente activas en el ambiente. En los hogares y hospitales, los fármacos son ingeridos para contrarrestar los efectos de las enfermedades. Una vez consumidas y metabolizadas estas sustancias son excretadas por el organismo, junto con una fracción de la sustancia inalterada. Por otra parte, las medicinas caducas son desechadas a la basura, al sistema de drenaje, o dispuestas por las industrias farmacéuticas, en el mejor de los casos. Independientemente de las transformaciones a las que son sujetos en el cuerpo o las rutas que recorren estos compuestos, su principal entrada al ambiente son las plantas de tratamiento de aguas residuales. En estas plantas los fármacos son parcialmente removidos y el efluente aún contiene concentraciones remanentes que son liberadas al agua superficial, al suelo o, en casos muy específicos, reinyectadas al acuífero. Así mismo, la medicación del ganado representa una importante entrada de antibióticos y antiinflamatorios al suelo y a los acuíferos por medio del uso de estiércol. Es importante notar que en el caso de los países en vías de desarrollo como México, el agua residual rara vez es tratada, siendo el drenaje municipal la ruta de entrada directa de los fármacos al ambiente.

Antecedentes

Figura 1.1 Fuentes y destino de los fármacos en el ambiente



1.2.2 Disruptores endócrinos

Estos compuestos pueden entrar al ambiente por medio de una amplia variedad de fuentes. Las hormonas sexuales, algunas fragancias y productos de aseo personal tienen la misma ruta de entrada al ambiente que los fármacos (Figura 1.2). Por otra parte, las sustancias químicas de uso industrial, como los surfactantes, llegan al ambiente a través de efluentes industriales en los cuales sufren una serie de transformaciones que los convierten en compuestos más sencillos (P ej. Nonilfenoles y Octilfenoles).

Por otro lado, los ésteres de ftalatos que forman parte de los productos plásticos (cerca del 30% de la masa total) lixivian fácilmente de la matriz que los contiene y son liberados

Antecedentes

directamente al ambiente en el lugar donde se disponen (suelo, cuerpos de agua superficiales, drenajes, océano). Estos compuestos son ampliamente usados como plastificantes en productos de uso común e incluso como agentes no plastificantes en aceites lubricantes, partes de automóvil, pinturas, pegamentos, repelentes de insectos, películas fotográficas, empaques de alimentos. Con una producción promedio de 6 millones de toneladas al año, el uso generalizado de productos que contienen a estas sustancias las convierte en contaminantes ubicuos en el ambiente (Cai *et al.*, 2008; Fromme *et al.*, 2002; Staples *et al.*, 1997).

Tabla 1.3 Fuentes puntuales y no puntuales de disruptores endócrinos y sus receptores en el ambiente

Fuente	Receptor	Tipo de fuente	Disruptores endócrinos presentes
Efluentes de agua residual doméstica	Agua superficial, agua marina y suelo	Puntual	Hormonas estrogénicas, surfactantes, ésteres de ftalatos, Bisfenol A
Efluentes de agua residual industrial	Agua superficial, agua marina y suelo	Puntual	Surfactantes, HPAs, PCBs, TBBA, ésteres de ftalatos, pesticidas, Bisfenol A
Derrames industriales	Agua superficial y suelo	Puntual	Dioxinas, TBBA, ésteres de ftalatos, HPAs, PCBs, PBDEs, Bisfenol A, pesticidas
Pinturas aplicadas a botes	Agua superficial y suelo	Puntual	TBT
Escorrentía de origen agrícola (cultivos)	Suelo y agua superficial	No puntual	Pesticidas, AP, APE, PBDEs
Escorrentía de origen agrícola (animal)	Suelo y agua superficial	No puntual	Hormonas estrogénicas
Escorrentía de origen urbano y recreacional	Suelo y agua superficial	No puntual	Pesticidas, HPAs
Lixiviados de basureros	Agua subterránea	No puntual	PBDEs, TBBA, HPAs, ésteres de ftalatos, Bisfenol A, pesticidas
Deposición del aire	Suelo ,agua superficial y agua marina	No puntual	PCBs, PCDDs, PCDFs

Fuente: Birkett y Lester, 2003 *HPA: Hidrocarburos poliaromáticos; PCBs: Bifenilos policlorados; PBDEs: ésteres bifenil polibromados; TBBA: Tetrabromo Bisfenol A; TBT: Tributilitin; AP: Alquilfenoles; APE: Alquilfenol etoxilados; PCDDs: *p*-dibenzodioxinas cloradas; PCDFs: Dibenzofuranos policlorados

Birkett y Lester, 2003, clasifican a las fuentes de disruptores endócrinos como puntuales y no puntuales. La primera se refiere a una entrada definida y localizada de los contaminantes al ambiente, como una descarga de efluentes de aguas residuales, una

Antecedentes

crecida de lluvia o algún punto conocido en donde el agua es vertida constantemente. Mientras que la segunda hace referencia a una fuente que no tiene sitio de entrada definido como puede ser la deposición atmosférica o el agua de escorrentía. El punto exacto en el que los contaminantes entran al cuerpo receptor depende del tipo de fuente y de su localización así como de las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes. En la Tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos de fuentes puntuales y no puntuales de disruptores endócrinos, así como los cuerpos receptores de estos compuestos en el ambiente.

1.3 Presencia de los contaminantes emergentes en el ambiente

1.3.1 Fármacos

El primer estudio acerca de la presencia de los fármacos en el medio ambiente fue publicado en 1977 por Hignite *et al.*, En 1985 Richardson *et al.*, investigaron la ocurrencia y destino de estas sustancias en ambientes acuáticos. Sin embargo, la presencia de las sustancias farmacéuticamente activas en el ambiente no captó la atención hasta la década pasada, cuando fueron presentadas revisiones bibliográficas publicadas por Halling-Sorenson *et al.*, Raloff, y Daughton *et al.*, 1999, entre otros. En éstas se pone de manifiesto el potencial de dichas sustancias para persistir en el ambiente. Posteriormente, la presencia de varios fármacos fue confirmada en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales en Holanda (Brelfoid *et al.*, 1999), Brasil (Stumpf *et al.*, 1999), Suiza (Golet *et al.*, 2001), Reino Unido (Johnson *et al.*, 2001), Estados Unidos (Kolpin *et al.*, 2002; Huggett *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2004), Francia, Suecia y Grecia (Andreozzi *et al.*, 2003), Canadá (Metcalf *et al.*, 2003), España (Carballa *et al.*, 2004) y Australia (Braga *et al.*, 2004). En la Tabla 1.4 se muestran las concentraciones de fármacos encontradas por varios autores en diversas matrices ambientales.

Antecedentes

Tabla 1.4 Presencia de fármacos en el ambiente reportada por varios autores

Compuesto	Matriz	Concentración
Carbamazepina	Suelo regado con agua residual	^a 0.9 ng/g
Eritromicina		^a 1.05 ng/g
Trimetoprim		^l 200 ng/L
Carbamazepina	Escorrentía de campos agrícolas regados con agua residual	^h 320-440 ng/L
Ibuprofeno		^b < 1300 ng/L
Ibuprofeno	Sedimentos	^e < LDD
Naproxeno		^e 60 ng/g
Carbamazepina	Agua residual	^g 291 ng/L
Ibuprofeno		^g 350 ng/L
Naproxeno		^c 500 ng/L
Diclofenaco		^b 2000 ng/L
Trimetoprim		^l 660 ng/L
Eritromicina	Agua residual tratada	^k 886 ng/L
Carbamazepina	Agua superficial	^c 40 ng/L
Ibuprofeno		^l < LDD
Naproxeno		^f 266 ng/L
Diclofenaco		^c 10 ng/L
Eritromicina		¹ 700 ng/L
Trimetoprim		^l 200 ng/L
Naproxeno	Agua subterránea	^c 40 ng/L
Diclofenaco		^l < LDD
Eritromicina		^l n.d.
Carbamazepina	Agua subterránea (reinyectada)	^l 530 ng/L
Diclofenaco		^f 195 ng/L

^aKinney *et al.*, 2006; ^bTernes *et al.*, 2007; ^cTixier *et al.*, 2003; ^dGibson *et al.*, 2007; ^eAntonic *et al.*, 2007; ^fAshton *et al.*, 2004; ^gStumpf *et al.*, 1999; ^hPedersen *et al.*, 2005; ⁱZuccato *et al.*, 2005; ^jKreuzinger *et al.*, 2004; ^kNakata *et al.*, 2005; ^lHirsch *et al.*, 2000; n.d. : no detectado; < LDD: debajo del límite de detección

Antecedentes

°La presencia de los fármacos en el ambiente es función de: a) la cantidad manufacturada de estas sustancias; b) la cantidad ingerida y frecuencia de la dosis de los pacientes; c) la eficiencia de excreción del compuesto madre y sus metabolitos; d) la propensión de estas sustancias a adsorberse en los sólidos suspendidos del agua residual y e) las transformaciones metabólicas sufridas en los sistemas de tratamiento del agua residual.

En el caso de la Ciudad de México, Siemens *et al.*, 2008, hicieron un estimado de las concentraciones de fármacos introducidas al Valle de Tula a través del agua residual empleada para riego, con base en las ventas registradas y el flujo de aguas negras dirigido a esa zona. Los autores encontraron que el consumo de fármacos en la Ciudad de México (4 gramos *per cápita* al año) es comparable con el de países de la Unión Europea (entre 4 y 6 gramos *per cápita* al año). Las concentraciones de 11 fármacos, antibióticos y antiinflamatorios, introducidas al ambiente por medio del agua residual fueron calculadas en cerca de 1 µg/L, valor que resulta ser el límite para el requerimiento de una evaluación de riesgo ambiental en los Estados Unidos.

En la Tabla 1.4 se puede apreciar como las sustancias farmacéuticamente activas están presentes en todas las matrices del medio ambiente una vez que estos son liberados de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

1.3.2 Disruptores endócrinos

Alrededor de cien mil sustancias químicas sintéticas de uso cotidiano son eliminadas a través de los sistemas de drenaje, cuyas aguas después de un tratamiento son dispuestas en ríos, lagos, suelo y en el mismo océano. Sin embargo, la mayoría de estas sustancias no son totalmente removidas durante el tratamiento convencional y es así como los compuestos originales y sus metabolitos entran al ambiente, originando diferentes efectos (P. ej. estrogénicos o antiandrogénicos) en los organismos expuestos a ellos (Sumpter, 2005).

Desde la década de 1930 se sabe que un grupo de sustancias exógenas es capaz de interferir con el óptimo funcionamiento del sistema endócrino. Ello ha generado un creciente interés científico, político y público por los efectos adversos asociados (Matthiessen, 2000). En 1993 Colborn *et al.*, encontraron que una gran cantidad de estas sustancias con potencial de disrupción endócrina han sido liberadas al ambiente desde la segunda guerra mundial e hipotetizaron que la exposición prenatal y postnatal a éstas

Antecedentes

puede resultar en daños irreversibles al sistema hormonal de seres humanos y de la vida silvestre. A partir de este año, numerosos estudios se han llevado a cabo para determinar las concentraciones ambientales de dichos contaminantes.

Tabla 1.5 Presencia de disruptores endócrinos en el ambiente reportada por varios autores

Compuesto	Matriz	Concentración	Compuesto	Matriz	Concentración
NPEO	Agua superficial	^f 100-310 ng/L	Triclosán	Agua residual	^c 520 ng/g
	Sedimentos	^d 610 ng/g		Lodo residual	^c 580 ng/g
	Agua residual	^a 500 ng/L		Sedimentos	^c 53 ng/g
	Lodo residual	^a 20 ng/g		Agua superficial	^c 20 ng/L
4- <i>n</i> -nonilfenoles	Agua residual	^a 100 ng/L	Bisfenol A	Agua residual	^g 790 ng/L
	Lodo residual	^b 20 000 ng/g		Lodo residual	^b 120 000 ng/g
	Sedimentos	^d 18 ng/g		Sedimentos	^h 9 ng/g
	Suelo mejorado con biosólidos	^e 1053 ng/g		Agua subterránea	^h 50 ng/L
17β Estradiol	Agua residual	^j 15.6 ng/L	Estrona	Agua residual	^j 49 ng/L
	Agua superficial	^k n.d.		Agua superficial	^k n.d.
	Sedimentos	^j 3 ng/g		Sedimentos	^j 5 ng/g
Di-2-(etilhexil) ftalato	Agua residual	^l 49 000 ng/L	Di- <i>n</i> -butil ftalato	Agua residual	^l 2 300 ng/L
	Agua superficial	^m 330 ng/L		Agua superficial	^m 210 ng/L
	Sedimentos	^m 65.4 ng/g		Sedimentos	^m 25.3 ng/g
	Sólidos suspendidos (agua superficial)	^m 4311 ng/g		Sólidos suspendidos (agua superficial)	^m 88 ng/g

NPEO: Nonilfenoles polietoxilados

a Jeannot *et al.*, 2002; b Roland *et al.*, 2002; c Singer *et al.*, 2002; d Shang *et al.*, 1999; e Gibson *et al.*, 2003; f Petrovic *et al.*, 2002; g Gatidou *et al.*, 2007; h Latorre *et al.*, 2003; i Liu *et al.*, 2004; j Servos *et al.*, 2005; k Ternes *et al.*, 1999; l Nasu *et al.*, 2001; m Peijnenburg *et al.*, 2006

Los compuestos estrogénicos (Estrona, 17β Estradiol y 17α Etinilestradiol) han sido investigados prioritariamente desde que fueron determinados en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales en países de la Unión Europea y debido a que han causado la feminización de algunas especies acuáticas (Desbrow *et al.*, 1998). Aunque la mayoría de los estudios realizados hasta hoy se ha enfocado en los estrógenos, existe fuerte evidencia indicando que existen otros compuestos con actividades androgénica y antiandrogénica presentes en ambientes acuáticos. Tal es el caso del Fitosterol presente

Antecedentes

en efluentes de aguas residuales de plantas papeleras, el cual ha ocasionado la masculinización de especies de peces que habitan en las aguas receptoras de dichos efluentes (Howell *et al.*, 1980; Durhan *et al.*, 2002).

Así mismo, una gran variedad de sustancias químicas sintéticas de uso común han demostrado tener efectos de disrupción endócrina. Estas sustancias incluyen pesticidas clorados (DDT, lindano), fungicidas, herbicidas y varios plastificantes a base de ftalatos (Sumpter, 2005). La Tabla 1.5 muestra las concentraciones de disruptores endócrinos encontradas por varios autores en el medio ambiente.

1.4 Destino de los contaminantes emergentes en el medio ambiente

Los contaminantes emergentes se distribuyen, una vez liberados, en los diferentes compartimientos ambientales (agua, suelo, aire, sedimentos y biota) en los cuales serán transformados, degradados o retenidos. En esta sección se hace una descripción general del destino de los contaminantes emergentes en el ambiente.

1.4.1 Distribución en el ambiente

1.4.1.1 Agua

Los fenómenos de dispersión y dilución en los cuerpos de agua pueden disminuir de manera significativa las concentraciones de los contaminantes emergentes de forma tal que los organismos expuestos no presenten respuesta enzimática o biológica. Estos fenómenos se presentan en regiones húmedas en donde las grandes precipitaciones diluyen de manera importante la carga orgánica de los efluentes en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Loraine *et al.*, 2006).

En el ambiente acuático, la sorción representa el principal fenómeno de retención de los contaminantes emergentes. Este fenómeno ocurre por mecanismos de adsorción y absorción, siendo el primero causado por las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de los compuestos y la matriz, mientras que el segundo ocurre por las interacciones hidrofóbicas entre las moléculas del compuesto y la matriz (Cirja *et al.*, 2006).

Los compuestos orgánicos neutros tienden a sorberse en el material particulado y sedimentos vía interacciones hidrofóbicas, en tanto que los compuestos polares tienden a sorberse en menor grado que los compuestos hidrofóbicos por mecanismos de atracción

Antecedentes

electrostática, puentes de Hidrógeno o fuerzas de van der Waals (Tolls, 2001). Para los compuestos hidrofílicos las características fisicoquímicas del agua (pH, fuerza iónica, contenido de óxidos metálicos) son importantes en los fenómenos de sorción (Ter Laak *et al.*, 2006).

La sorción al material suspendido del agua y a los sedimentos presenta resultados ambientales diferentes. La sorción de los contaminantes en los sedimentos impide la rápida degradación aerobia y la distribución en el cuerpo de agua de los mismos, aprisionándolos en el fondo de estos cuerpos por varias décadas (Shang *et al.*, 1999). Por otra parte, la sorción de los contaminantes en el material suspendido permite la dispersión de los mismos en el cuerpo de agua así como su transporte mediante los flujos turbulentos del agua que propician la aireación necesaria para su rápida degradación (Cirja *et al.*, 2006).

Muchas sustancias orgánicas son transferidas de los sistemas acuáticos a la atmósfera por medio de la volatilización. La volatilidad de una sustancia está relacionada con su solubilidad en el agua y la presión de vapor. La constante de la ley de Henry puede describir el comportamiento de los contaminantes orgánicos en varios tipos de agua (residual, superficial, destilada). Por ejemplo compuestos con un valor de la constante superiores a $1 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ son capaces de volatilizarse en agua superficial, mientras que se requieren valores superiores a $10 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ para que estos compuestos se volatilicen de aguas más profundas. La mayoría de los contaminantes emergentes poseen valores de esta constante menores a $1 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ (Howard *et al.*, 1996), haciendo de la volatilización un fenómeno despreciable en la distribución de los contaminantes en el ambiente (Xie *et al.*, 2006).

1.4.1.2 Suelo

Los contaminantes emergentes llegan al suelo a través del riego con agua residual tratada (o cruda, como en el caso del Valle de Tula), o bien, por el uso de estiércol o biosólidos empleados como mejoradores de suelo. Estos compuestos pueden ser retenidos por el suelo o traspasar esta barrera llegando al acuífero y comprometiendo la calidad del agua.

El principal fenómeno de retención de estos compuestos en el suelo es la sorción a la materia orgánica y a los coloides, la cual se presenta en mayor medida para compuestos hidrofóbicos como los ésteres ftalatos, hormonas y surfactantes. En el caso de

Antecedentes

compuestos polares como los antiinflamatorios y algunos antibióticos, la eficiencia de este mecanismo dependerá de otras propiedades del suelo como pH, capacidad de intercambio catiónico, textura y densidad, entre otros. El comportamiento de sorción de un compuesto es descrito mediante el coeficiente de distribución (K_d) o el coeficiente de sorción al carbono orgánico (K_{oc}), el cual depende de la fracción de carbono orgánico en el suelo. Estos parámetros pueden ser determinados en el laboratorio mediante estudios por lote o en columnas (Ternes *et al.*, 2004). Los compuestos con valores del logaritmo de K_{oc} menores a 3 son pobremente sorbidos en la matriz del suelo, sin embargo, aquellos compuestos con valores por encima de 3 son altamente retenidos en el mismo. Chefetz *et al.*, y Lapen *et al.*, 2008, estudiaron el comportamiento de sustancias farmacéuticamente activas en suelos regados con agua residual y mejorados con biosólidos, encontrando que éstas son sorbidas en mayor medida en los suelos con altos contenidos de materia orgánica y lo contrario ocurrió en suelos con bajos contenidos de materia orgánica. Así mismo, los autores encontraron que la calidad de la materia orgánica es determinante en los fenómenos de sorción, compuestos con anillos aromáticos en su molécula como, Naproxeno, Ibuprofeno y Diclofenaco tienen mayor afinidad por la materia orgánica humificada, con la cual puede establecer enlaces π - π . Del mismo modo, Williams *et al.*, 2006, han encontrado que fármacos tan recalcitrantes en los sistemas de tratamiento de agua residual como Carbamazepina son retenidos de manera efectiva en el suelo por fenómenos de sorción a la materia orgánica. Más aún, la salinidad del agua residual empleada para el riego y del suelo receptor puede favorecer este fenómeno, al incrementar el potencial eléctrico en la solución. Por otra parte, se han encontrado elevadas retenciones de contaminantes emergentes como hormonas estrogénicas, Triclosán, Bisfenol A y ésteres de ftalato en suelos regados con agua residual y mejorados con biosólidos (Yang *et al.*, 2005a).

Oppel *et al.*, 2004, encontraron que compuestos como iopromida y ácido clofíbrico son pobremente sorbidos en el suelo y pueden llegar al acuífero comprometiendo la calidad del agua. Por lo anterior, es importante generar estudios acerca del destino de los contaminantes emergentes en el suelo así como su capacidad para llegar a los acuíferos.

1.4.2 Degradación

1.4.2.1 Biodegradación

La principal vía de degradación de los contaminantes emergentes en el ambiente es la biodegradación por los microorganismos nativos del suelo y del agua residual. Las plantas de tratamiento de aguas residuales con sistemas de tratamiento biológico son capaces de remover parcialmente algunos contaminantes emergentes. Carballa *et al.*, 2004, encontraron remociones en sistemas de tratamiento biológico de entre 40 y 60% para antiinflamatorios, 67% para Sulfametoxazol, 40% para las fragancias Galaxolide y Tonalide, 47% para 17 β Estradiol, así como un incremento en la concentración de Estrona, ya que éste es un subproducto de la degradación aerobia de 17 β Estradiol. Por otro lado, varios autores han reportado remociones de disruptores endócrinos en sistemas biológicos de tratamiento que oscilan entre 75% para Bisfenol A, 90% para la mezcla de Nonilfenoles, 75% para las *p*-dibenzodioxinas cloradas, 62% para los dibenzofuranos policlorados, 78% para el anticonceptivo 17 α Etinilestradiol y entre 80 y 99% para la hormona estrogénica Estriol (Onda *et al.*, 2003; Behnish *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2000).

No obstante, compuestos como Iopromida y Carbamazepina son pobremente degradados en los sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales (Carballa *et al.*, 2004; Heberer, 2002). Kümmerer *et al.*, 1997, emplearon la prueba de Zahn-Wellens para evaluar la biodegradabilidad de los agentes antitumorales 5-fluorouracil, Cytarabina y Gemcitabina, encontrando que Gemcitabina y Cytarabina fueron degradados únicamente entre un 42 y 50%, respectivamente, mientras que 5-fluorouracil no mostró degradación después de 28 días. Henschel *et al.*, 1997, investigaron la biodegradación de Paracetamol y Metotrexato, así como los metabolitos ácido salicílico y ácido clofíbrico, encontrando que el ácido salicílico y en menor grado Paracetamol son biodegradables, mientras que ácido clofíbrico y Metotrexato no son biodegradables en el agua residual. Kümmerer *et al.*, 2000, concluyó que los antibióticos Ciprofloxacina, Ofloxacina y Metronidazol no son biodegradables en las plantas de tratamiento de aguas residuales debido a que la genotoxicidad de estos compuestos permanece inalterada a lo largo de los trenes de tratamiento. Por otra parte, la presencia y degradación de cuatro medios de contraste iodados para rayos X fue estudiada por Ternes *et al.*, 2000, encontrando que estos compuestos no son degradados por los microorganismos ni sorbidos en los lodos

Antecedentes

residuales de manera significativa, siendo liberados al medio ambiente en concentraciones máximas de 15 µg/L.

Finalmente, es probable que la biota presente en la plantas de tratamiento de aguas residuales pueda aclimatarse, de manera gradual, a las concentraciones de contaminantes emergentes presentes en las mismas degradándolos de manera más eficiente (Zwiener *et al.*, 2003). En el caso del Valle de Tula, en el que el agua residual no recibe ningún tratamiento, la biodegradación de los contaminantes orgánicos se lleva a cabo en los emisores que conducen el agua residual desde la Ciudad de México hasta su entrada al Distrito de Riego 03 y, posteriormente, en los canales de riego (Siemens *et al.*, 2008; Gibson *et al.*, 2007; Downs *et al.*, 2000).

En el suelo, la biodegradación es el principal mecanismo de transformación de los contaminantes emergentes. Ying *et al.*, 2005a, han encontrado periodos de vida media de los disruptores endócrinos 17β Estradiol, 17α Etinilestradiol, Bisfenol A, 4-*ter*-Octilfenol y 4-*n*-nonilfenol de 3, 4.5, 7, 5 y 4.6 días, respectivamente, en suelos aerobios siguiendo una cinética de biodegradación de primer orden. Por el contrario, en suelos bajo condiciones anaerobias los autores no observaron biodegradación después de 70 días de incubación. Por su parte, Stasinakis *et al.*, 2008, midieron la biodegradabilidad de varios disruptores endócrinos en suelo mediante la prueba respirométrica OECD 301F, encontrando remociones de 61.5 % de la mezcla de Nonilfenoles después de 28 días, clasificándolos como medianamente biodegradables. En contraste, los Nonilfenoles etoxilados mostraron remociones de 26 % después de 28 días, lo que los clasifica como débilmente biodegradables. Por otro lado, los autores establecieron tiempos de vida media en suelo para Triclosán y Di 2(etilhexil) ftalato de 1.8 y 7 días respectivamente, lo que los hace fácilmente biodegradables, aunque el primero es un agente antibacterial. Los autores no encontraron biodegradación de Perfluorooctanoato y Perfluoronanoato en suelo. Xu *et al.*, 2008, encontraron que los plastificantes Di 2(etilhexil) ftalato y Butilbencil ftalato son rápidamente biodegradados en suelos agrícolas de China, así mismo, los autores concluyen que factores como el contenido de materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico son determinantes para el proceso de biodegradación de estos compuestos.

1.4.2.2 Fotodegradación

Así como la biodegradación, existen procesos abióticos capaces de degradar a los contaminantes emergentes en el ambiente. El proceso más importante es la fotodegradación, a partir de la cual se generan rompimientos de los enlaces en las moléculas de los contaminantes por la acción de los rayos ultravioleta del sol. Varias sustancias farmacéuticamente activas han demostrado ser fotosensibles (Packer *et al.*, 2003), siendo la más extensamente estudiada el antiinflamatorio Diclofenaco, seguido por los productos de aseo personal como los antimicóticos Naftifina, Sulbentina, Cloxiquina, Tolnaftato y Clorfenesina (Thoma *et al.*, 1997). El agente antibacterial Triclosán ha mostrado una velocidad de degradación por acción de la luz ultravioleta de 0.03 d^{-1} en agua del lago Greifensee, Alemania (Singer *et al.*, 2002). Andreozzi *et al.*, 2003, encontraron que los fármacos Carbamazepina y Ácido clofíbrico son fotodegradados lentamente en el agua residual, con periodos de vida media de hasta 100 días, en contraste Sulfametoxazol, Diclofenaco, Ofloxacina y Propanolol cuentan con periodos de vida media de 2.4, 5.0, 10.6 y 16.8 días, respectivamente, bajo las mismas condiciones. Por su parte, Latch *et al.*, 2003a, estudiaron la fotodegradación de Ranitidina y Cimetidina mostrando el primero un tiempo de vida media de 35 minutos bajo la luz del medio día en verano a 45° de Latitud, mientras que Cimetidina presentó resistencia a la fotólisis. Así pues, el grado de fotodegradación de los contaminantes emergentes puede variar dependiendo del compuesto sometido a la luz ultravioleta, la intensidad de la misma, así como de los componentes de la solución acuosa (ácidos húmicos y fúlvicos, nitratos) y las características fisicoquímicas de la misma (pH, carbono orgánico total) (Doll *et al.*, 2003). En el agua residual y en el suelo el nivel de penetración de la luz solar es muy bajo, en el mejor de los casos, no obstante se ha demostrado que la fotólisis puede llevarse a cabo de manera eficiente en la parte superficial del cuerpo de agua residual y en los primeros milímetros del suelo (Xia *et al.*, 2004). La Tabla 1.6 muestra las velocidades de degradación de algunos fármacos en el medio acuático reportadas en la literatura, se puede observar en la misma que algunas moléculas cuentan con cortos periodos de vida media siendo rápidamente degradados, mientras que otras son reportadas como estables en aguas superficiales permaneciendo durante periodos considerables en el ambiente.

Antecedentes

Tabla 1.6 Estabilidad de algunos fármacos en agua (Zuccato *et al.*, 2005)

Categoría	Compuesto	Estabilidad	Categoría	Compuesto	Estabilidad
Baja estabilidad	Amoxicilina	$t_{90} < 2$ días	Estabilidad moderada	Ciprofloxacina	t_{50} 1.6-2.5 días en PTAR
	Benzafibrato	83% degradado en 6 días es una PTAR		Ofloxacina	t_{50} 10.6 días
	Ceftriaxona	t_{50} 250 horas pH 6, 25°C	Estabilidad prolongada	Carbamazepina	t_{50} 100 días
	Ibuprofeno	t_{50} 1 día >90% degradado en PTAR		Enalapril	Estable 56 días (25°C)
	Omeprazol	73% en 6 días pH 7, 26% en 14 días pH 7.8, 70% 1-2 días pH 5.9-7		Eritromicina	t_{50} 1 año t_{50} 3 seg. pH 1.4
	Sulfametoxazol	t_{50} 2.4 días		Furosemida	Estable 90 días pH 5.2
Estabilidad moderada	Atenolol	Estable por 40 días (5-25°C), t_{50} 42.5 h pH 7.4	Ranitidina	Estable 160 días pH 6.18	

PTAR: Planta de Tratamiento de Aguas Residuales

Finalmente, Ternes *et al.*, 2003 y Nakagawa *et al.*, 2002, proponen a la oxidación avanzada como el mejor sistema para la remoción de contaminantes emergentes en el medio acuático. Los autores encontraron remociones de hormonas estrogénicas de entre 80 y 95% con dosis de 5 mg O₃/L durante 15 minutos y cerca del 100% de estas hormonas en tratamientos de oxidación con TiO₂.

En la Figura 1.2 se muestran las fuentes y el destino de los contaminantes emergentes en el ambiente.

Antecedentes

Figura 1.2 Destino de los contaminantes emergentes en el ambiente



LEYENDAS

1 Uso por los individuos y disposición de medicinas caducas (1a). Uso por los animales (1b): excreción metabólica (fármaco inalterado, conjugados del compuesto madre y metabolitos bioactivos) por sudor, heces, orina y vómito: Disposición de medicamentos en los cadáveres de animales y fuente de alimento de especies carroñeras (1c)

2 Disposición de fármacos en centros de salud y hospitales

3 Fugas en las fosas sépticas domésticas y en el sistema general de drenaje (3a) Efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales descargados en aguas superficiales, reinyectado a los acuíferos o reusado (3b). Sobreflujo en el drenaje ocasionado por eventos extremos de lluvia descargados en aguas superficiales y fallas en el sistema hidráulico (3b)

4 Uso de biosólidos como mejorador de suelos

5 Liberación directa en las aguas superficiales por contacto directo durante actividades de higiene y recreativas

6 Descargas reguladas/controladas de aguas residuales industriales, disposición de fármacos por parte de laboratorios clandestinos y uso ilícito de drogas

7 Lixiviación de los contaminantes emergentes en rellenos sanitarios mal diseñados y cementerios.

8 Liberación de contaminantes emergentes en las aguas superficiales a partir de actividades agrícolas y ganaderas (alimentos medicados y la excreta resultante), posible contaminación de los cultivos

9 Uso de fármacos como agentes de control de plagas. P.ej. Warfarina (anticoagulante) es usado como veneno para ratas

10 Destino final de los contaminantes emergentes en el ambiente (fotólisis, alteración fisicoquímica, degradación y mineralización, volatilización (principalmente anestésicos), sorción al suelo y material del acuífero).

1.5 Cuantificación de los contaminantes emergentes en matrices ambientales

La cuantificación de contaminantes emergentes en muestras ambientales representa un reto debido a la complejidad de las matrices con las que se trabaja. La mayoría de las investigaciones para el desarrollo de metodologías analíticas se ha enfocado al análisis de agua y muy poco a matrices sólidas, como son suelo y sedimentos. En años recientes se han presentado avances sustanciales en la ciencia analítica, lo cual ha beneficiado sobremanera el estudio de los contaminantes emergentes en el ambiente. La importancia de desarrollar y validar métodos analíticos para aislar y analizar contaminantes en matrices sólidas ha sido reconocida como pieza clave para realizar evaluaciones de riesgo y con ello preparar futuras políticas de regulación ambiental.

1.5.1 Preparación de la muestra

Las concentraciones ambientales de los contaminantes emergentes oscilan en el rango de ng/L a µg/L en el caso de agua y de pg/g a ng/g si se trata de suelo, sólidos suspendidos o sedimentos. Los analitos contenidos en las muestras deben de ser primero extraídos de la matriz para ser concentrados antes del análisis instrumental. Para el caso de matrices acuosas, la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) ha reemplazado a la tradicional extracción líquido-líquido y se ha convertido en la técnica de preparación de muestras de mayor uso debido a que permite hacer la extracción de los analitos y la limpieza de la muestra al mismo tiempo. Los cartuchos para la extracción en fase sólida están empacados con diferentes sorbentes o fases estacionarias (P. ej. fase no polar C₁₈, fase de intercambio iónico y fase polimérica) (Batt *et al.*, 2008; Rodríguez-Mozaz *et al.*, 2004; Stolker *et al.*, 2004). Por su parte, los cartuchos OASIS HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balanced*) de la marca WATERS han sido los cartuchos por excelencia para preconcentrar compuestos polares y no polares bajo las mismas condiciones de extracción, lo cual es un requisito para el análisis multicompuestos de contaminantes emergentes. Nuevos polímeros han sido empleados como sorbentes para la micro extracción en fase sólida (SPME, por sus siglas en inglés) en la cual se usan menores volúmenes de muestra y más reducidos tiempos de extracción (Rodríguez *et al.*, 2004).

La extracción y microextracción en fase sólida acoplada al sistema cromatográfico han sido muy útiles para determinar sustancias farmacéuticamente activas en agua superficial y agua residual, incrementando con ello la calidad de los datos y la eficiencia de

Antecedentes

recuperación. Este método se basa en la adaptación de una interfase entre un sistema automatizado de extracción en fase sólida y el equipo cromatográfico y ha sido empleado en el análisis de antibióticos como Sulfonamidas, Fluoroquinonas y Penicilinas en aguas superficiales a niveles de ng/L. Además, un nuevo sistema de extracción en fase sólida acoplada a un cromatógrafo de líquidos con doble detector selectivo de masas se ha empleado para detectar y cuantificar hormonas estrogénicas en aguas superficiales a niveles de ng/L. Este sistema disminuye el tiempo de análisis y el costo que implican los sistemas por separado. Así mismo, elimina el contacto del analista con la muestra, reduciendo con ello el margen de error y produciendo datos consistentes y de alta calidad (Pozo *et al.*, 2006; Stoob *et al.*, 2005).

Para el caso de matrices sólidas como suelo, sedimentos sólidos suspendidos o tejidos, los antibióticos son los compuestos más analizados hasta ahora. Desafortunadamente existen pocos estudios relacionados con la determinación de otros fármacos y disruptores endócrinos en estas matrices. Varios métodos han sido desarrollados para la extracción de contaminantes emergentes en matrices sólidas, entre los cuales destacan la extracción tradicional sólido-líquido (Jeannot *et al.*, 2002), la extracción acelerada con disolventes (ASE, por sus siglas en inglés) (Yang *et al.*, 2006), la extracción asistida por ultrasonidos (USE, por sus siglas en inglés) (Göbel *et al.*, 2005) y la extracción asistida por microondas (MAE, por sus siglas en inglés) (Morales *et al.*, 2005). La extracción acelerada con disolventes tiene ventajas importantes sobre otras técnicas de extracción de matrices sólidas, ya que consume menos tiempo y requiere menor cantidad de disolvente que la extracción tradicional Soxhlet. Además, al ser una técnica automatizable disminuye el contacto del analista con la muestra, lo que se refleja en un menor error experimental.

Los extractos obtenidos de las muestras sólidas cuentan, en la mayoría de las veces, con sustancias húmicas y fúlvicas co-extraídas, las cuales interfieren con el análisis cromatográfico. En estos casos la extracción en fase sólida es la mejor opción para la limpieza de las muestras (Jacobsen *et al.*, 2006).

Excepto por algunos fármacos neutros y algunas fragancias, la mayoría de los fármacos y productos de aseo personal y algunos disruptores endócrinos son polares, no volátiles y termolábiles, por lo que la cromatografía de gases no es adecuada para su análisis cuantitativo. Es por tal razón que la derivatización de los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo de los compuestos antes del análisis por cromatografía de gases, se ha

Antecedentes

convertido en un paso necesario. En tanto para el análisis por cromatografía de líquidos este paso no es necesario para alcanzar una buena separación en la columna. El proceso de derivatización se lleva a cabo mediante reacciones orgánicas (metilación, sililación y acetilación) a elevadas temperaturas. La reacción de derivatización puede ser afectada por diversos factores (temperatura, tiempo de reacción, así como los agentes derivatizantes empleados). Los agentes derivatizantes son usualmente elegidos con base en la reactividad que estos tienen con los analitos así como la estabilidad de los productos generados. En general los grupos hidroxilo aromáticos son los de más alta reactividad, seguidos por los grupos hidroxilo alifáticos. De este modo, los grupos hidroxilo en la posición 17 de las hormonas estrogénicas Mestranol y 17 α Etinilestradiol tendrán la menor reactividad debido a su impedimento estérico. En este caso el reactivo N,O-Bis(trimetilsilil) trifluoracetamida (BSTFA) es el único capaz de reaccionar con estas dos especies para el análisis cuantitativo por cromatografía de gases (Carpinteiro *et al.*, 2004).

1.5.2 Análisis cromatográfico

El análisis por cromatografía de gases acoplado a un detector selectivo de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) fue el primero en ser empleado para contaminantes emergentes. Hasta la fecha, GC-MS y GC-MS² continúan siendo las técnicas más empleadas para el análisis de estos compuestos en el ambiente debido a su amplia disponibilidad en los laboratorios, así como su alta sensibilidad. Con la apropiada técnica de derivatización, la cromatografía de gases es una técnica sensible y costo-efectiva apropiada para análisis de rutina. Es también importante notar que la cromatografía de gases sufre menos por el efecto de la matriz que la cromatografía de líquidos (Reddersen *et al.*, 2003).

Las columnas cromatográficas DB5, DB5 MS y HP5 MS o sus equivalentes son comúnmente empleadas en la separación cromatográfica de los contaminantes emergentes. Las dimensiones de la columna son usualmente de 30 metros de longitud por 0.25 milímetros de ancho y 0.25 μ m de grosor de la fase estacionaria (Kuch *et al.*, 2001). El Helio es el gas acarreador más empleado y un volumen de muestra de 1 a 3 μ L es inyectado usando un inyector *on column* o *splits/splitless*. La temperatura del equipo cromatográfico es generalmente programada para variar entre 50 y 300°C, con un tiempo de corrida típico de entre 20 y 45 minutos. La fuente de electrones del detector selectivo de masas se maneja entre 200 y 250°C con una energía de ionización estándar de -70

Antecedentes

eV. Con esta energía de ionización los electrones son constantemente emitidos del filamento caliente y colisionan con los compuestos objetivo, eluidos de la columna cromatográfica en su estado gaseoso, produciendo iones moleculares y de manera más importante los iones característicos de cada molécula.

En general el análisis de cromatografía de gases genera datos en los modos SCAN y SIM para propósitos de identificación y cuantificación, respectivamente. El análisis por GC-MS en el modo SIM proporciona buena selectividad y sensibilidad para el análisis de los contaminantes emergentes, siempre y cuando se seleccionen de manera correcta los iones característicos de cada compuesto. Pero cuando se trata con matrices complejas como agua residual, suelo y sedimentos, los compuestos co-extraídos de la matriz pueden causar dificultades para el análisis cuantitativo por GC-MS, y es entonces que se prefiere el análisis con doble detector de masas (GC-MS²) (Koutsouba *et al.*, 2003).

En general la técnica de cromatografía de gases ha demostrado capacidad para la cuantificación de contaminantes emergentes en muestras ambientales. Sin embargo, los compuestos identificados no pueden proveer toda la información acerca de la muestra, ya que existen aún compuestos no objetivo que pueden representar un riesgo a la salud. A través de la base de datos del detector selectivo de masas, el equipo cromatográfico puede ser usado en modo SCAN para identificar los compuestos no objetivo en la matriz o los productos de degradación a partir de la sustancia madre (Agüera *et al.*, 2005).

1.5.3 Efecto de la matriz

El efecto de la matriz se presenta en el análisis por cromatografía de gases y cromatografía de líquidos afectando la calidad del análisis de los compuestos objetivo. Este efecto puede ser causado por aquellos compuestos co-extraídos que pueden tener iones similares en el detector selectivo de masas. El efecto puede ser aumentado por la interacción entre los analitos y los compuestos co-extraídos tanto en la preparación de la muestra como en la cámara de ionización. El efecto de la matriz se observa frecuentemente en el análisis por cromatografía de líquidos y muy raramente en el análisis por cromatografía de gases. Este efecto puede ser resuelto usando un ion característico no interferido o mejorando la separación cromatográfica en el equipo de gases o líquidos, según sea el caso (Hao *et al.*, 2007).

Antecedentes

La validación inicial del método provee datos acerca del desempeño del mismo, tales como recuperación y precisión, así como los límites de detección y cuantificación del mismo. El uso continuo de muestras para el control de calidad (blancos, muestras fortificadas y estándares de referencia) sirve no sólo para monitorear la eficiencia de los análisis de rutina lote a lote, sino también para asegurar que el efecto de la matriz sea mínimo en las muestras analizadas. Considerando la naturaleza impredecible del efecto de la matriz en el análisis cromatográfico así como la falta de una estrategia efectiva para lidiar con éste, es imprescindible el uso de controles de calidad adecuados para cualificar y documentar el grado del efecto matriz encontrado durante el análisis de las muestras. El control de calidad en el análisis de las muestras es usado para asegurarse que no se introduce contaminación procedente del laboratorio durante la complicada preparación de la muestra para el análisis cromatográfico y que el desempeño del método se mantiene para un lote específico.

CAPÍTULO II PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

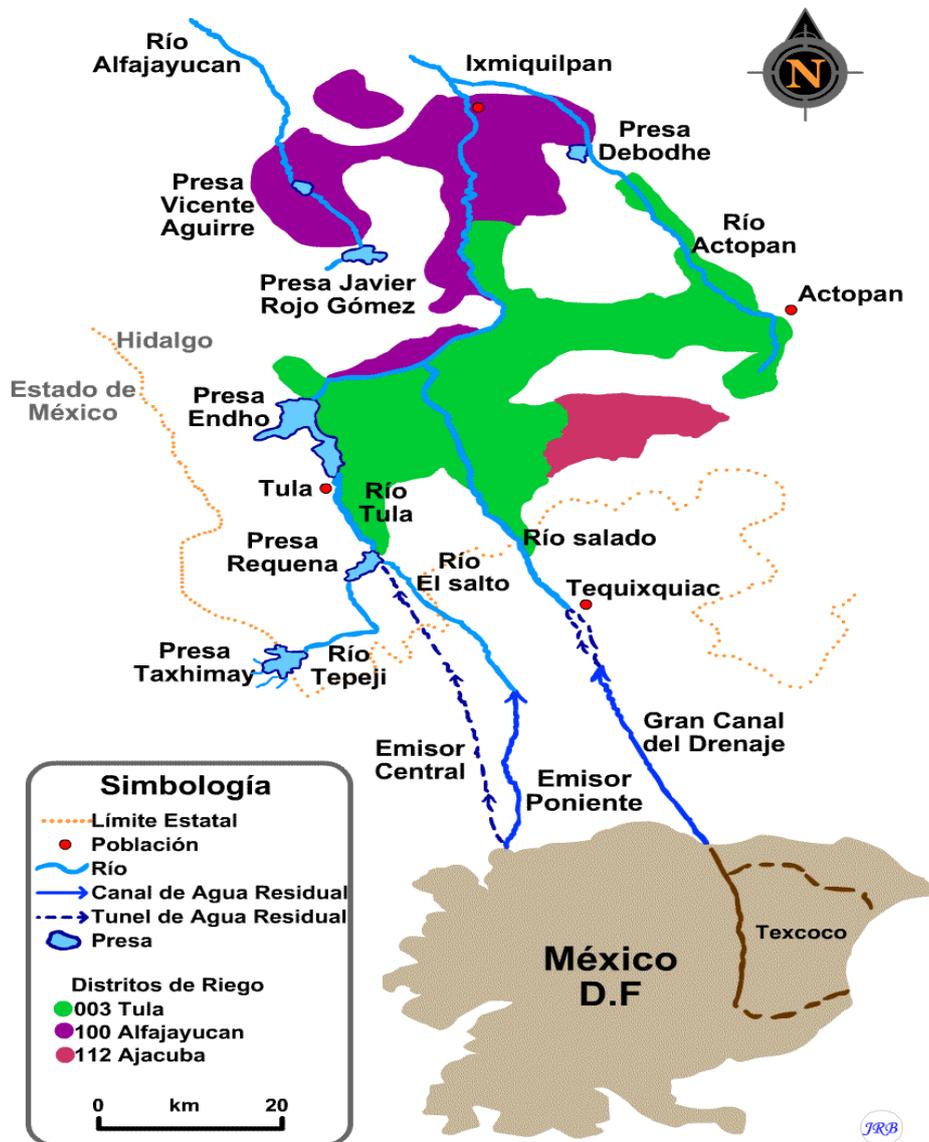
2.1 Reúso del agua residual para la agricultura en México

México es un país líder en el reúso del agua residual para irrigación a nivel Latinoamérica y mundial (Peassey, 2000). En nuestro país, cerca de 350 000 hectáreas son regadas con agua residual, las cuales se distribuyen en 30 Distritos de Riego a lo largo del territorio nacional. De estos Distritos de Riego destacan los emplazados en el Valle de Tula, Hidalgo (03 Tula, 100 Alfajayucan y 112 Ajacuba), los cuales representan cerca del 43% de la demanda total de agua residual para riego, y el 33% del área total irrigada en el país (CONAGUA, 2007).

2.2 Descripción del área de estudio: Valle de Tula

El Valle de Tula se localiza al suroeste del estado de Hidalgo, aproximadamente a 80 kilómetros de la ciudad de México (Figura 2.1), entre los 19°54' y 20°30' de latitud norte; y los 99°22' y 98°56' longitud oeste, a una altitud promedio de 1900 metros sobre el nivel del mar. Limita hacia el norte con el valle de Ixmiquilpan, al este con el valle y la sierra de Actopan, al oeste con la sierra de Xinthé y al sur con el estado de México. La zona de riego abarca cerca de 85 000 hectáreas y catorce municipios, está compuesta de los Distritos de Riego 03 (Tula), 100 (Alfajayucan) y 112 (Ajacuba). El clima en la zona es BS₁kw(i)gw, es decir, representa el más húmedo de los climas áridos, es templado, con una temperatura media anual de 16.7°C, y un verano cálido con 19.8°C en promedio. La época de lluvias es entre los meses de Junio y Septiembre y la precipitación media anual varía entre los 435 milímetros por año en la zona norte y los 650 milímetros por año en la zona sur. La evapotranspiración es de 1750 milímetros por año. La vegetación del Valle de Tula se limita a las partes montañosas y se compone principalmente de matorrales xerófilos, prevaleciendo los mezquites, huizaches, yucas, así como una gran diversidad de cactáceas. Los valles están dedicados a la agricultura, donde el maíz y la alfalfa representan del 60 al 80% de la producción, seguidos por la avena, cebada y frijol, y en menor proporción, trigo y hortalizas (chile, calabacitas, betabel, cebolla, etc.) (Jiménez *et al.*, 2004).

Figura 2.1 Ubicación del Valle de Tula



2.3 El suelo del Valle de Tula

2.3.1 Génesis

La zona de estudio es en cuestión geomorfológica sumamente dinámica y compleja. Dicha complejidad se ve reflejada en la diversidad y distribución de sus suelos. Factores como el clima, la biota, la geología de la zona y el tiempo son los principales interventores en la génesis de los suelos en el Valle de Tula. La marcada estacionalidad de la zona, con una temporada seca de ocho meses, y una evaporación que sobrepasa por mucho a la

Planteamiento del problema

precipitación anual, trae consigo un acelerado crecimiento de la biota durante los meses de lluvia para su posterior y paulatina incorporación al suelo como materia orgánica durante la época de estiaje. Este ciclo anual es el causante de la formación de horizontes mólicos oscuros con un buen contenido de materia orgánica, pH neutro y estructura granular. Por otra parte, el origen calcáreo de los materiales depositados en el fondo de los valles y las fluctuaciones en el nivel del agua subterránea a lo largo de la historia geológica del valle han traído como consecuencia la formación de horizontes cálcicos y petrocálcicos (Muñoz, 1999).

2.3.2 Diversidad de los suelos en la zona de estudio

La diversidad edáfica de la zona comprende a cinco grupos mayores de suelo y once unidades. En la Tabla 2.1 se muestran dichas unidades de suelo, así como la superficie abarcada por cada una en relación a la superficie total.

Tabla 2.1 Grupos mayores y unidades de suelo predominantes en la zona del Valle de Tula (Muñoz, 1999)

Grupos mayoritarios	Unidades	Superficie abarcada
Leptosol	Lítico	43.32%
	Mólico	
	Éutrico	
	Réndzico	
Phaeozem	Háplico	23.89%
	Calcáreo	
Fluvisol	Éutrico	15.2%
	Calcáreo	
Vertisol	Éutrico	12.12%
Regosol	Éutrico	5.32%
	Calcáreo	

En las partes planas del Valle de Tula como la zona de Tlaxcoapan, Tlahuelilpan, Tetepango, Mixquiahuala y Tula de Allende, predomina el Vertisol como suelo primario y

Planteamiento del problema

el Phaeozem calcáreo como suelo secundario, ambos limitados por tepetate volcánico. Estos suelos negros tienen textura arcillosa, fase dúrica, son de fertilidad moderada, por lo que son altamente productivos y están dedicados a labores agrícolas y actividades pecuarias, sin embargo en época de estiaje son duros y masivos (Cervantes, 2004).

2.3.3 Características fisicoquímicas de los suelos del Valle de Tula

En general, en la zona del Valle de Tula predominan las clases texturales franca y arcillosa. Más del 75% de los suelos en la zona cuenta con textura franca, siendo la franco-arcillo-arenosa la predominante en toda la región (aproximadamente 67%). Los suelos arcillosos cubren alrededor del 22% del área, siendo la textura franco-arcillosa la más representativa del grupo. El resto de los suelos pertenecen a las texturas franco-arenosa o arenoso-franca.

Los valores de pH del suelo varían de la neutralidad en la zona occidental a ligeramente alcalinos en la zona oriente del valle (6.8 a 8.5). La capacidad de intercambio catiónico varía de media a alta (100 meq/kg a >400 meq/kg). En general, el contenido de materia orgánica de los suelos es superior al 4% en la zona centro del valle y decrece hacia los extremos oriental y occidental hasta menos del 3%. Los suelos en la zona de estudio varían de moderadamente profundos a profundos, predominan los suelos de profundidades mayores a 60 centímetros, especialmente al sureste y noreste. Los suelos someros, localizados hacia el noroeste están relacionados especialmente con capas endurecidas (caliche), que limitan la profundidad del suelo a menos de 60 centímetros, y comúnmente a sólo 30 a 40 centímetros. El contenido de limos en la zona es homogéneo (entre 20 y 40%), en tanto, el contenido de arena oscila entre 40% al sureste y 70% al este, mientras que los contenidos de arcilla varían de entre menos de 20% en suelos del occidente hasta más del 40% en algunas pequeñas localidades en el centro de la zona (Palacio-Prieto *et al.*, 1994).

2.4 El riego con agua residual en el Valle de Tula

El riego agrícola con agua residual proveniente de la Ciudad de México en el Valle de Tula comenzó en el año de 1912 (Cruz Campa, 1965). Los primeros terrenos bajo este régimen se localizan en los municipios de Tlaxcoapan y Tlahuelilpan, posteriormente el área de riego se expandió hacia el norte y el este, siguiendo el cauce del río Tula (Palacio-Prieto *et al.*, 1994). Con la construcción del Emisor Central en 1975 fue posible

Planteamiento del problema

Llevar las aguas residuales del centro de la Ciudad de México a la región del valle, así el área de irrigación fue creciendo con dirección este hasta 1984. Posteriormente, la zona bajo riego comenzó a desarrollarse hacia el sur y finalmente hacia la zona oriental de Ajacuba en la década 1990 (BGS., CONAGUA., 1998). Este patrón de crecimiento paulatino del área de riego hace posible encontrar zonas con diferentes antigüedades bajo riego a lo largo del Valle de Tula.

Cerca del 90% del agua residual producida en la Ciudad de México es transportada al Valle de Tula mediante tres vías (Jiménez *et al.*, 2002). Por un lado, se encuentran el Emisor Central y el Emisor del Poniente. El primero es un conducto totalmente cerrado por donde viaja cerca de la mitad del agua residual enviada a la zona y tiene como desembocadura el río Tula, el segundo con un caudal menor que el anterior, tiene como desembocadura el río El Salto. Por otro lado, el Gran Canal de Desagüe es el conducto más antiguo (1786), dicho pasaje parte de la Ciudad de México hacia el Valle de Tula pasando por Tequisquiac (BGS, CONAGUA, 1998). El tiempo aproximado de recorrido que emplea en llegar el agua residual desde la Ciudad de México hasta la cabecera de los ríos en el Valle de Tula es de un día (Siemens *et al.*, 2008).

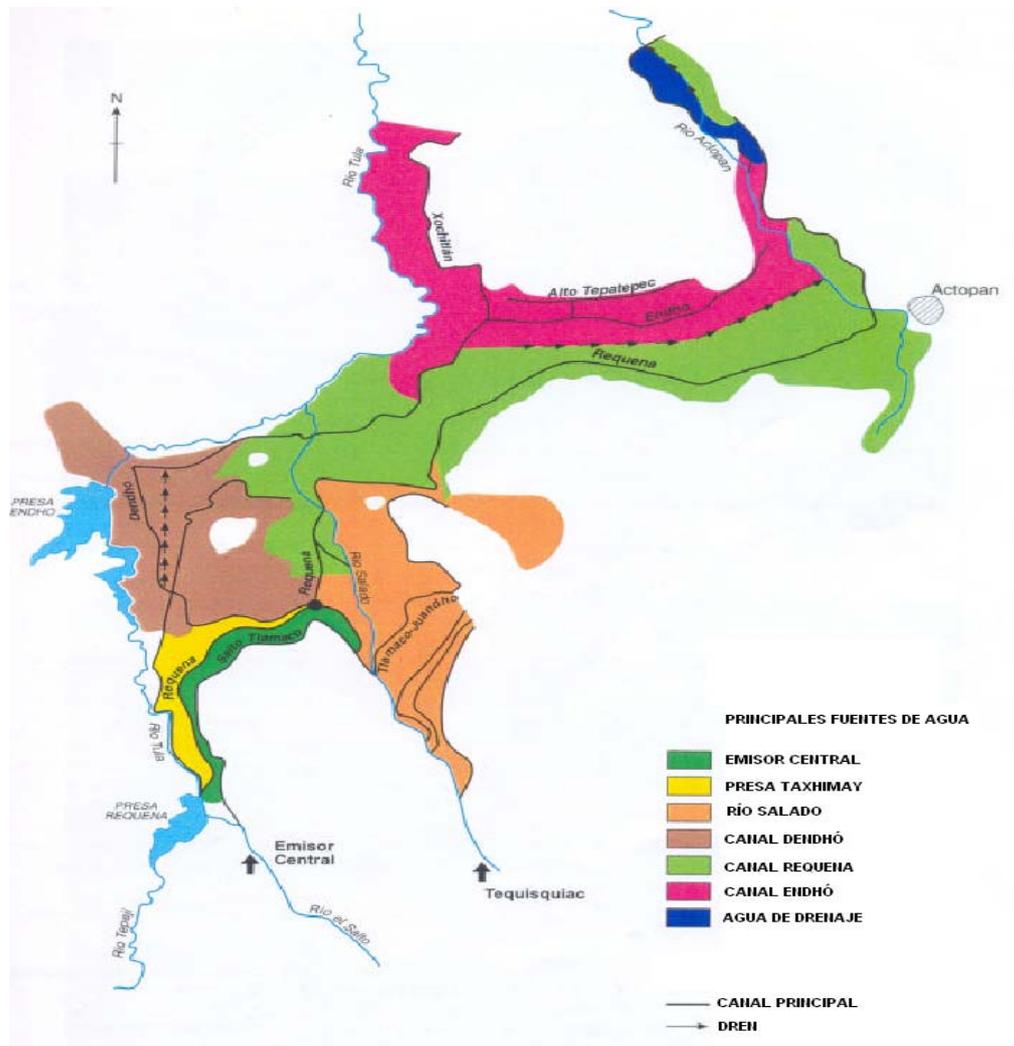
Del agua residual cruda que entra al Valle de Tula por medio del Emisor Central una parte es distribuida a los usuarios directamente por medio de los canales El Salto-Tlamaco (50 m³/s de capacidad) y Requena (15 m³/s de capacidad) hacia el sur y centro del valle, respectivamente. El agua restante pasa a la presa Endhó donde permanece almacenada aproximadamente hasta tres meses antes de su distribución por el canal Endhó (Siemens *et al.*, 2008). Adicionalmente, existe una contribución de agua de lluvia almacenada en las presas Requena y Taxhimay. En la Figura 2.2 se presenta la distribución del agua de riego en la zona.

Es por este régimen de distribución del agua de riego que aproximadamente 10 000 hectáreas son irrigadas con agua residual cruda y cerca de 35 000 más reciben una mezcla de 80% agua residual y 20% agua pluviofluvial proveniente de la presa Requena. Sólo una porción del agua residual que llega al Valle de Tula recibe un tratamiento parcial en un sistema de tres presas interconectadas en los Distritos de Riego 03 y 100 (presa Endhó, presa Rojo Gómez y presa Vicente Aguirre). Ésta se usa para el riego agrícola de aproximadamente 25 000 hectáreas. Las partes del valle que están por debajo de los 1 900 metros sobre el nivel del mar son regadas con agua de drenaje agrícola recuperada

Planteamiento del problema

por medio de los canales de retorno agrícola en las partes altas del Distrito de Riego 03 (2100 metros sobre el nivel del mar) (Siebe y Cifuentes, 1995).

Figura 2.2 Distribución del agua de riego en el Distrito de Riego 03



2.5 Prácticas agrícolas

Las principales actividades económicas en el Valle de Tula son la agricultura y la ganadería. Los cultivos forrajeros como alfalfa, maíz y avena son los predominantes, sin embargo también se producen cebada, trigo, frijol, tomate y chile, otras verduras como lechuga, repollo, remolacha, cilantro, rábano, zanahoria, espinaca y perejil son poco producidas debido a las restricciones impuestas por el uso del agua residual para el riego agrícola. El agua residual es aplicada a los cultivos ya sea por inundación o por surcos, en

Planteamiento del problema

ambos sistemas de riego la altura de la columna de agua aplicada al terreno se conoce como lámina de riego. La lámina de riego promedio aplicada es de 26 cm/riego, siendo los cultivos más demandantes la alfalfa y el maíz (BGS, CONAGUA, 1998). El rendimiento de los cultivos en el Valle de Tula se ha visto incrementado de manera significativa, desde la década de 1950, en algunos casos hasta en un cien por ciento (Jiménez *et al.*, 2002). Dicho incremento en la productividad agrícola es reflejo de la mejora en la fertilidad del suelo por el riego con agua residual. Por ejemplo, para el cultivo de alfalfa la cantidad de nutrientes que llega al suelo a través del agua residual en un año es de 527 kg/ha de Nitrógeno, 227 kg/ha de Fósforo y 781 kg/ha de Potasio. Mientras que para el cultivo de maíz los aportes por año son de 326 kg/ha de Nitrógeno, 140 kg/ha de Fósforo y 483 kg/ha de Potasio, los cuales son superiores a los requeridos por estos cultivos en un factor de 15 y 8, respectivamente (Siebe, 1998).

2.6 Calidad del agua de riego

El agua residual empleada para el riego agrícola en la zona se caracteriza por tener un contenido de materia orgánica de entre 99 y 162 mg/L, lo que corresponde a una entrada de carbono orgánico al suelo de entre 1950 y 2850 kg/ha al año (Friedel *et al.*, 2000). Así mismo, los contenidos de Nitrógeno y Fósforo en el agua residual se hallan entre 29 y 39 mg/L, respectivamente (Jiménez *et al.*, 1997). Con respecto al contenido de sales en el agua, el catión predominante es el sodio (9 mg/L), seguido por el calcio (2.66 mg/L) y el magnesio (2.1 mg/L), con una conductividad eléctrica cercana a los 1500 μ S/cm (Siebe *et al.*, 1995). El contenido de metales pesados varía de 0.11 mg/L de plomo, 0.4 mg/L de zinc, 0.005 mg/L de cadmio y 0.11 mg/L de cromo (Jiménez *et al.*, 1997).

2.7 Afectación del suelo por el riego con agua residual

El riego agrícola con agua residual ha traído consigo efectos en la calidad del suelo como productor de cultivos, así como en su capacidad de filtro y amortiguador de contaminantes y barrera protectora del acuífero subyacente. Tales efectos se describen a continuación.

La acumulación y distribución de metales pesados en los suelos del Valle de Tula ha sido ampliamente estudiada (Flores-Delgado *et al.*, 1992, Hernández-Silva *et al.*, 1994, Herre *et al.*, 2004, Mireles *et al.*, 2004). En dichos estudios se concluye que la mayor concentración de metales pesados se encuentra en la capa superior del suelo (0-30 centímetros de profundidad), y disminuye conforme aumenta la profundidad del perfil.

Planteamiento del problema

Estos elementos se asocian principalmente con la materia orgánica del suelo, así mismo los carbonatos tienen un efecto en la retención de los metales pesados mediante la formación de compuestos insolubles a pH de neutro a alcalino (Siebe, 1994).

Así mismo, Siebe, 1994, encontró que en suelos que tienen 80 años de irrigación con agua residual las cantidades de metales son de 3 a 6 veces más altas que en suelos regados con agua de pozo o en cultivos de temporal. Después de este periodo bajo riego, la cantidad de metales disponible para las plantas es moderada, no obstante el cobre, que es un nutriente esencial para su desarrollo, es retenido por la materia orgánica en gran proporción, lo que lo hace poco disponible para las mismas. Las concentraciones de metales pesados encontradas por el autor se encuentran por debajo del límite máximo permisible de la normatividad norteamericana. aunque los límites establecidos por la Unión Europea podrían ser alcanzados en menos de 10 años bajo las mismas condiciones de riego, lo que implica que este sistema de retención tiene un límite y no puede ser empleado por un periodo ilimitado sin comprometer la integridad del acuífero (Lucho-Constantino *et al.*, 2005).

De acuerdo con el BGS, 1998, uno de los elementos presentes en el suelo del Valle de Tula en abundancia es el catión sodio. En los suelos irrigados con agua residual la concentración de este catión es el doble a la encontrada en aquellos suelos que no son regados. Así mismo, existe evidencia de problemas de salinización en zonas del valle en las que el nivel del manto freático es somero. Así pues, la salinización de los suelos representa la pérdida de cerca de 2000 hectáreas de tierras cultivables en la zona (Siebe y Cifuentes, 1995).

2.8 El Valle de Tula como un sistema de tratamiento natural

La remoción de los contaminantes presentes en el agua residual inicia a partir de su transporte a través de los emisores que parten de la Ciudad de México hacia el Valle de Tula. El agua residual que fluye por gravedad a una velocidad aproximada de 0.5 a 1 km/h sufre procesos de remoción de los contaminantes tales como biodegradación, fotólisis y sorción a las partículas suspendidas y sedimentos. Estos procesos causan un considerable decremento en las concentraciones de dichos contaminantes (Downs *et al.*, 2000).

Planteamiento del problema

Una buena porción de la remoción de los contaminantes del agua residual se da en el sistema de presas que almacenan dicha agua (Endhó, Rojo Gómez y Vicente Aguirre). Estas presas actúan como enormes lagunas de estabilización facultativas mediante procesos de tratamiento aerobio y anaerobio con tiempos de retención del orden de semanas a unos pocos meses. De acuerdo con lo reportado por Downs *et al.*, 1999, el almacenamiento del agua residual en la presa Endhó es efectivo para la remoción de contaminantes orgánicos principalmente por procesos de sedimentación, seguido por la biodegradación y en menor grado fotólisis, por la baja penetración de la luz solar en el agua negra. De igual modo, Downs *et al.*, 2000, reportaron la remoción de metales pesados en el agua residual (cobre, cobalto, cromo, arsénico y aluminio) después de su almacenamiento en la presa Endhó.

La mayor remoción de los contaminantes se presenta por la infiltración del agua residual a través del suelo, el cual funciona como un filtro de arena con una carga hidráulica de 0.1 a 1 m³/m² h y un tiempo de residencia del orden de algunas horas a varios días. Las prácticas de riego de la zona (inundación o surcos) dispersan los contaminantes con un flujo laminar en una extensa área. Tanto la dispersión de los contaminantes como la alta tasa de evaporación (2100 mm/año) en la zona facilitan la evaporación del agua favoreciendo la volatilización y fotólisis de una gran cantidad de compuestos orgánicos. Así mismo, es muy posible que tras varias décadas de riego con agua residual el suelo posea una micro y microbiota altamente especializada en la biodegradación de contaminantes orgánicos provenientes del agua de riego. Considerando las décadas bajo riego con agua residual de alta carga orgánica, la remoción de los contaminantes a causa de la infiltración a través del suelo es tanto o más efectiva que la alcanzada en plantas de tratamiento de aguas residuales con tratamiento por filtros de arena bajo las mismas condiciones (Downs *et al.*, 2000).

2.9 Estudios previos

La mayoría de los estudios que se han llevado a cabo en el Valle de Tula se enfocan en la retención y distribución de metales pesados en los suelos agrícolas, los efectos en las características fisicoquímicas del suelo tras varios años de riego con agua residual y la evaluación epidemiológica de enfermedades diarreicas en los agricultores y sus familias ocasionadas por los microorganismos presentes en el agua residual (Blumenthal *et al.*, 2001; Friedel *et al.*, 2000; Flores, 1997). Hasta ahora son muy pocas las investigaciones

Planteamiento del problema

referentes al comportamiento y destino de contaminantes orgánicos en el suelo de esta zona.

Downs *et al* 2000, investigaron el destino de contaminantes orgánicos ácidos, básicos y neutros presentes en el agua residual empleada para riego, encontrando remociones de hasta cien por ciento de éstos por la infiltración a través del suelo. En este estudio también se encontraron cerca de 130 compuestos orgánicos en el agua residual que se clasificaron como no identificados y que son removidos hasta en un 90 por ciento mediante la infiltración a través del suelo.

Únicamente se han realizado dos estudios enfocados en los contaminantes emergentes en la zona del Valle de Tula. Por un lado, Siemens *et al.*, 2008, estudiaron la movilidad de fármacos en diferentes puntos del Distrito de Riego 03 encontrando que existe poca remoción de los mismos durante el almacenamiento del agua residual en la presa Endhó. Además, concluyen que las especies aniónicas son móviles en los suelos arcillosos de la zona, mientras que las especies catiónicas son eficientemente removidas mediante la filtración del agua a través del suelo. Los autores también resaltan la importancia de las constantes fisicoquímicas de los compuestos en la predicción de su comportamiento y destino a su paso por el esquema de riego en el Valle de Tula. Por otra parte, Gibson *et al.*, 2007, determinaron y cuantificaron sustancias farmacéuticamente activas de carácter ácido y disruptores endócrinos potenciales en agua residual y agua de pozo del Distrito de Riego 03. En este estudio se concluyó que la infiltración del agua residual a través del suelo es efectiva para la remoción de fármacos ácidos como Genfibrozil, Ketoprofen, Naproxeno y herbicidas como 2,4-D. No obstante, compuestos como Triclosán, 4-nonilfenoles y Ácido salicílico son capaces de pasar a través de la zona vadosa del suelo y llegar al acuífero, estando presentes en niveles de ng/L.

La escasez de información acerca de la ocurrencia y destino de los contaminantes emergentes en el sistema de irrigación con agua residual más grande y antiguo del mundo establece la necesidad de un estudio para conocer las concentraciones de estos compuestos en el suelo, así como evaluar la capacidad del suelo para salvaguardar la calidad del agua del acuífero en esta zona. Por tal razón, el objetivo de este trabajo es el de montar y validar un método analítico para determinar y cuantificar algunos contaminantes emergentes en los suelos del Valle de Tula y establecer el comportamiento de éstos en dicha matriz.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe la metodología experimental empleada para cumplir con los objetivos de esta tesis. En esencia, la metodología se basó en lo siguiente: Inicialmente, se seleccionaron los contaminantes emergentes estudiados tomando como base los encontrados por Gibson *et al.*, 2007, en el agua residual empleada para riego en la zona. Por otra parte, se ubicaron los sitios de muestreo, los cuales se caracterizan por contar con las clases de suelo predominantes en el Valle de Tula y que tienen antigüedades bajo riego de 10 y 90 años. Los suelos seleccionados se caracterizaron en campo y en laboratorio determinando parámetros físicos (densidad, porosidad, pedregosidad) y químicos (materia orgánica, pH, capacidad de intercambio catiónico). De manera paralela, se desarrolló y validó un método analítico capaz de detectar y cuantificar, de manera simultánea, a los contaminantes emergentes seleccionados. El método analítico fue validado con muestras reales mediante la adición de estándares en tres niveles de fortificación, en los cuales se evaluó la recuperación de los analitos de interés. Finalmente, el método se aplicó a las muestras de suelo superficial y en tres profundidades del perfil correspondientes a los tres primeros horizontes de cada uno.

3.1 Selección de los contaminantes emergentes analizados

Los contaminantes emergentes seleccionados para este estudio fueron los detectados en el agua residual empleada para riego por Gibson *et al.*, en 2007. En esta tesis se consideraron únicamente los compuestos reportados por arriba del límite de detección del método empleado por el autor y que no fueron detectados en el agua del acuífero subyacente en el mismo estudio. Adicionalmente, el fármaco Carbamazepina se incorporó a la lista de compuestos analizados debido a su presencia común en el agua residual de todo el mundo y a su pobre degradación en los sistemas de tratamiento convencionales de aguas residuales, tal como se detalló en el capítulo anterior.

Los compuestos seleccionados fueron divididos en cuatro grupos de acuerdo con su clasificación química en: a) fármacos ácidos, b) fenoles, c) ftalatos y d) hormonas, como se muestra en la Tabla 3.1. La Carbamazepina fue clasificada como fármaco ácido por su similitud de análisis, no obstante que es una amina.

Tabla 3.1 Compuestos seleccionados para el análisis en suelo

Fármacos ácidos	Fenoles	Ftalatos	Hormonas
Ibuprofeno	4-nonilfenoles	Di-2(etilhexil) ftalato (DEHF)	Estrona
Naproxeno	Bisfenol A	Butilbencil ftalato (BuBeF)	17 β Estradiol
Diclofenaco	Triclosán	Di-n-butil ftalato (Di-n-BuF)	
Carbamazepina			

3.2 Diseño del experimento

Para este estudio se seleccionaron suelos de las clases Phaeozem y Leptosol por ser los de mayor presencia en la región agrícola del Valle de Tula (Muñoz, 1999; Palacio-Prieto *et al.*, 1994). Para cada suelo se tomaron en cuenta dos antigüedades bajo riego con agua residual contrastantes (10 y 90 años).

El diseño experimental propuesto corresponde a un diseño factorial totalmente aleatorizado de dos factores con dos niveles, el cual se muestra en la Tabla 3.2. Cuatro condiciones fueron comparadas (Phaeozem 10 años, Phaeozem 90 años, Leptosol 10 años y Leptosol 90 años), siendo la variable de respuesta la concentración de los contaminantes emergentes estudiados. La idea principal es encontrar si existe o no acumulación de contaminantes emergentes en los suelos estudiados y como es su distribución en función de los parámetros fisicoquímicos del mismo.

Tabla 3.2 Diseño experimental bifactorial con dos niveles para evaluar la retención de contaminantes emergentes en dos clases de suelo del Valle de Tula con dos antigüedades bajo riego

Factores de estudio	
Clase de suelo	Antigüedad bajo riego
Phaeozem	10 años
	90 años
Leptosol	10 años
	90 años
Variable de respuesta: concentración de contaminantes emergentes	

3.3 Ubicación de los sitios de muestreo

Los sitios de muestreo se localizan en la parte sur del Valle de Tula, en la zona regada con agua residual cruda. Dichos sitios se distribuyen de la siguiente manera: dos en el municipio de Tlahuelilpan, uno en el municipio El Dendhó y otro en el municipio de Tezontepec de Aldama. La Tabla 3.3 muestra la ubicación espacial de los sitios de muestreo, así como la clase de suelo y la antigüedad de riego de cada uno.

Tabla 3.3 Localización y características de los sitios de muestreo en el Valle de Tula

Nombre	Localidad	Coordenadas UTM		Clase de suelo	Edad de riego
		Oeste	Norte		
S1	Tlahuelilpan	473831	2223662	Phaeozem	10 años
S2	Tlahuelilpan	477813	2225505	Phaeozem	90 años
S3	El Dendhó	473560	2219685	Leptosol	10 años
S4	Tezontepec	470081	2231692	Leptosol	90 años

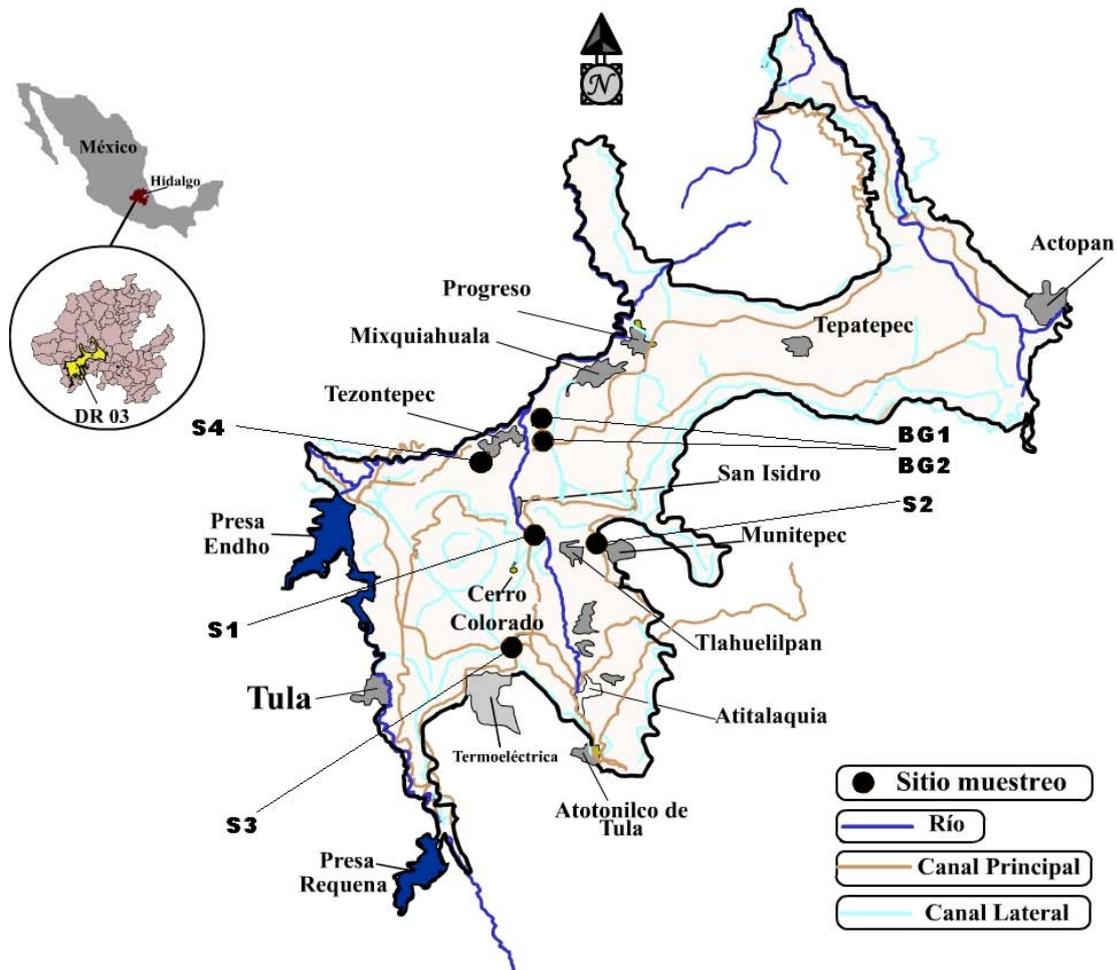
Del mismo modo, se seleccionaron dos sitios más en el municipio de Tezontepec de Aldama, en donde se riega con agua proveniente de un manantial sin contacto con el agua de riego y que, de acuerdo con la información local, está presente antes de que se iniciara el riego con agua residual en la zona. Dichos sitios fueron analizados para conocer las concentraciones de fondo de los contaminantes emergentes estudiados en suelos prístinos.

En la Figura 3.1 se muestra el emplazamiento de los sitios de muestreo (S1-S4) y los sitios con suelos prístinos conocidos como BG1 y BG2.

3.4 Caracterización del suelo

Los suelos seleccionados fueron caracterizados para conocer las propiedades fisicoquímicas que tienen influencia sobre la retención de los contaminantes emergentes en el mismo. La caracterización constó de dos fases: la primera se realizó *in situ* mediante la excavación de perfiles y la segunda etapa se llevó a cabo en los laboratorios de Edafología del Instituto de Geología y de Ambiental del Instituto de Ingeniería, UNAM.

Figura 3.1 Ubicación de los sitios de muestreo



3.4.1 Caracterización del suelo *in situ*

La caracterización *in situ* se llevó a cabo de acuerdo con lo establecido por Siebe *et al.*, 1995. En dicho proceso se evaluaron inicialmente los siguientes parámetros:

- Forma del terreno
- Inclinación
- Uso del suelo
- Paisaje
- Estado del tiempo

Metodología

Posteriormente, se excavó un perfil en el que se delimitaron los horizontes correspondientes y se evaluaron *in situ* los parámetros físicos y químicos mostrados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Parámetros fisicoquímicos evaluados *in situ*

Profundidad del horizonte	Materia orgánica	Densidad aparente
Textura	% de carbonatos	Densidad de raíces
Pedregosidad	Humedad	pH
Color (húmedo)	Estabilidad de agregados	Estructura de agregados

En cada horizonte se tomó un kilogramo de suelo en frascos de vidrio de 1 litro para su posterior análisis en el laboratorio (Figura 3.2). Las muestras de suelo fueron transportadas al Instituto de Ingeniería, UNAM en hieleras frías y preservadas bajo congelación a -18°C hasta su análisis.

Figura 3.2 Caracterización *in situ* del suelo y toma de muestras



a) apertura de un perfil; b) delimitación de los horizontes en un perfil de suelo; c) determinación de color (húmedo); d) determinación de textura al tacto y e) toma de muestra

3.4.2 Caracterización del suelo en laboratorio

Este proceso se realizó en el laboratorio de Edafología del Instituto de Geología y el laboratorio de Ambiental del Instituto de Ingeniería, UNAM. El suelo fue descongelado y secado extendiéndolo en la mesa de trabajo por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el suelo fue triturado en un mortero y se hizo pasar por un tamiz con diámetro de poro de 2 milímetros. El suelo tamizado se caracterizó de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM 021 RECNAT 1996 para los parámetros que aparecen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Parámetros para la caracterización del suelo en el laboratorio

Parámetro	Método o equipo de medición
pH	Potenciómetro
Humedad	Gravimetría
Carbono orgánico	Walkley y Black
Densidad real	Picnómetro
Porosidad	Relación densidad real-densidad aparente
Capacidad de intercambio catiónico	Volumetría
Textura	Bouyoucos

3.5 Muestreo del suelo

Las muestras de suelo para la determinación de contaminantes emergentes fueron tomadas siete días después del evento de riego tanto de la parte superficial de los terrenos y en los horizontes de los perfiles excavados. En la parte superficial del suelo se tomaron ocho muestras en cada terreno, cuatro en la parte cercana al canal de riego y cuatro en la parte más alejada del mismo. Por su parte, en los perfiles se tomó una muestra de suelo en cada horizonte, este patrón de muestreo fue empleado para poder comparar la variación en la concentración de contaminantes emergentes con respecto a los cambios en los parámetros fisicoquímicos del suelo tales como pH, carbono orgánico, textura, densidad y profundidad.

Metodología

Un kilogramo de suelo fue tomado en cada punto de muestreo y guardado en frascos de vidrio limpios con tapa metálica. Los frascos fueron etiquetados y transportados al Instituto de Ingeniería en hieleras frías. Las muestras se almacenaron bajo congelación a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en la oscuridad hasta el momento de su análisis. La Figura 3.3 ilustra la toma de muestra en la parte superficial y en el perfil de suelo.

Figura 3.3 Toma de muestra para cuantificación de contaminantes emergentes



a) toma de muestra en los horizontes del perfil de suelo.; b) toma de muestra en la parte superficial del suelo

3.6 Montaje y validación del método analítico

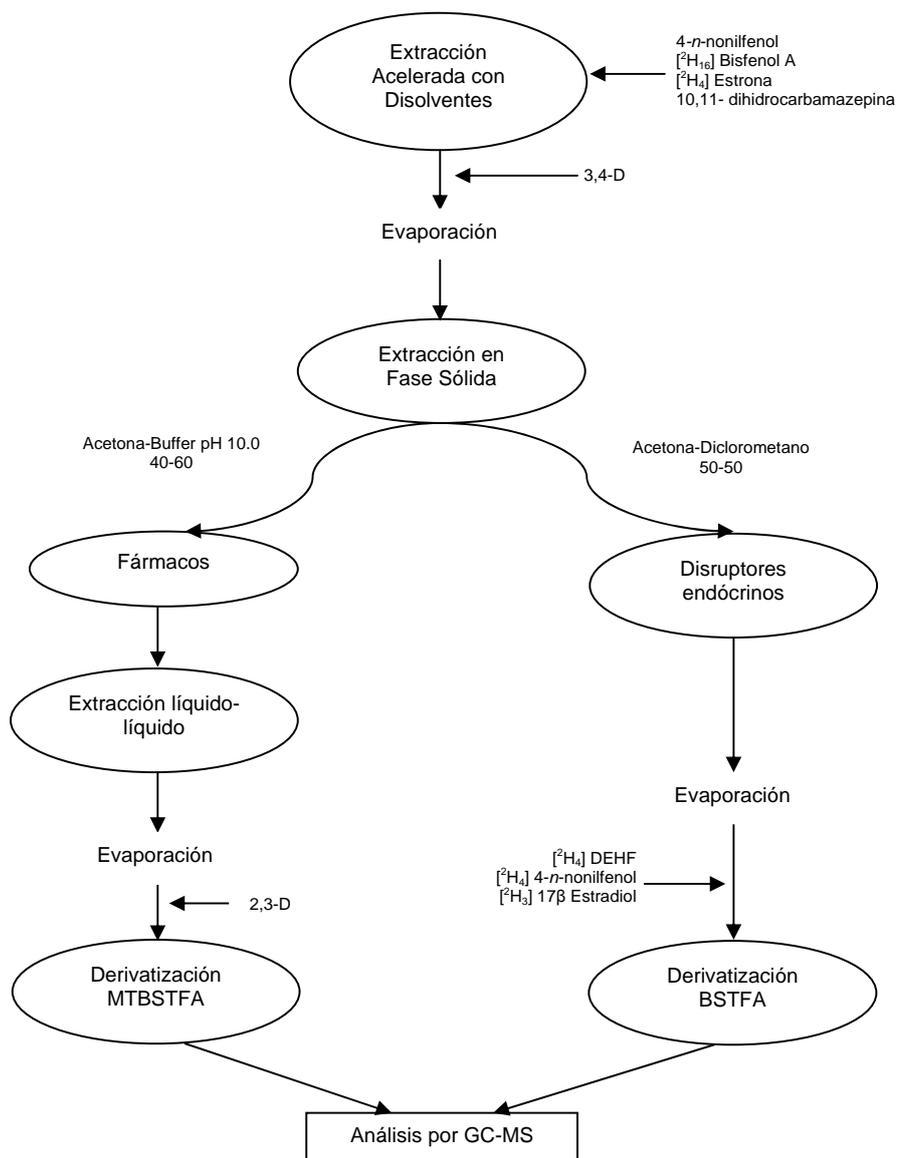
El método analítico propuesto para la cuantificación de contaminantes emergentes en suelo es una modificación del empleado por Gibson *et al.*, en 2007, para agua residual y agua subterránea. Este método se basó en la extracción de los compuestos orgánicos del suelo por medio de la extracción acelerada con disolventes, seguida por un proceso de limpieza mediante el método de extracción en fase sólida. Los extractos obtenidos fueron separados en dos fases, por un lado la que contiene a los fármacos de carácter ácido y Carbamazepina, por otro lado, la fase que contiene a los compuestos fenólicos, ftalatos y hormonas, a la que se le denominó como “disruptores endócrinos”. En cada caso, ambas fases fueron concentradas y derivatizadas para finalmente ser analizadas mediante la técnica de cromatografía de gases con espectrometría de masas. En la Figura 3.4 se muestra a manera de diagrama de flujo el método analítico empleado.

3.6.1 Descripción del método analítico

3.6.1.1 Preparación de las muestras

Las muestras de suelo fueron parcialmente secadas durante cuatro horas a temperatura ambiente sobre la mesa de trabajo del laboratorio. El suelo seco se trituro y tamizó con un tamiz de malla del número 10 (2 milímetros de diámetro de poro).

Figura 3.4 Diagrama de flujo del método analítico empleado



3.6.1.2 Extracción

La técnica de extracción empleada fue la Extracción Acelerada con Disolventes (ASE por sus siglas en inglés). En las celdas de acero inoxidable del equipo ASE (Figura 3.5) se colocaron y homogenizaron cuidadosamente 10 gramos de suelo y dos gramos de tierra de diatomeas, para evitar el apelmazamiento del suelo y la aparición de flujos preferenciales del disolvente. Antes de la extracción se adicionaron los estándares de recuperación que se muestran en la Tabla 3.6. El estándar de recuperación 3,4-D se incorporó después de este proceso ya que ha demostrado tener pérdidas importantes durante la extracción por ser termolábil.

Tabla 3.6 Estándares de recuperación empleados, tiempos de retención e iones característicos (ion característico subrayado)

Estándar	Cantidad (ng)	Tiempo de retención (min)	Iones característicos (m/z)
4- <i>n</i> -nonilfenol	500	8.40	<u>179</u> 292
[² H ₁₆] Bisfenol A	500	9.80	<u>368</u> 386
[² H ₄] Estrona	250	12.26	261 <u>346</u>
10,11-dihidrocarbamazepina	100	11.20	165 <u>195</u> 295
3,4-D	100	8.36	219 <u>277</u> 279

Diferentes condiciones de extracción fueron probadas con el fin de encontrar aquellas que resultaran en las más altas recuperaciones de los analitos y estándares de recuperación o surrogados. Inicialmente se probaron las condiciones proporcionadas por el fabricante (DIONEX®) y posteriormente los parámetros temperatura, presión, disolvente, tiempo de precalentamiento y número de ciclos de extracción fueron variados. En la Tabla 3.7 se muestran las condiciones óptimas para el proceso de extracción con las cuales se trabajó durante este estudio.

Tabla 3.7 Condiciones de extracción empleadas en el equipo ASE

Parámetro	Condición
Temperatura	100 °C
Presión	1000 psi
Tiempo de Pre calentamiento	0 minutos
Tiempo estático	5 minutos
Ciclos	2 ciclos
Disolvente	acetona-hexano-ac acético 49:49:2

Los extractos obtenidos (30 mL, aproximadamente) fueron evaporados hasta un volumen aproximado de 5 mL en un evaporador rotatorio Heidolph® de la serie Laborota 4000, con control de presión para evitar pérdidas de los analitos por evaporación. Los concentrados obtenidos fueron diluidos con 20 mL de agua de grado HPLC.

Figura 3.5 Equipo de Extracción Acelerada con Disolventes



3.6.1.3 Extracción en Fase Sólida

Este procedimiento se llevó a cabo con cartuchos OASIS® HLB de la marca WATERS con 200 mg de fase estacionaria. Dichos cartuchos fueron seleccionados sobre los cartuchos C₁₈ por poseer un balance lipofílico-hidrofílico capaz de retener en la fase sólida a compuestos polares como los fármacos, lo que se refleja en altas recuperaciones.

3.6.1.4 Extracción

Los cartuchos fueron acondicionados antes de la extracción lavándolos dos veces con 5 mL de acetona grado HPLC seguido por un lavado con 6 mL de solución agua-ácido acético 1:10. Los concentrados se hicieron pasar por los cartuchos con un flujo de vacío de 2 mL/min. Finalmente, los cartuchos se lavaron con 2 mL de agua grado HPLC.

3.6.1.5 Elución

La elución de los analitos retenidos en los cartuchos se dividió en dos partes: La primera elución que contiene a los fármacos ácidos y Carbamazepina se obtuvo lavando los cartuchos con 5.5 mL de una solución 40:60 de acetona-buffer 0.1M NaHCO₃ pH 10, después éstos fueron secados durante una hora con un flujo de vacío constante (aproximadamente 5 mL/min). La segunda elución que contiene al grupo de los disruptores endócrinos resultó del lavado de los cartuchos con 6 mL de una solución 50:50 de acetona-diclorometano.

3.6.1.6 Concentración y derivatización

La elevada polaridad de los analitos y el agua presente en los extractos hicieron necesaria una etapa de preparación de éstos para el análisis cromatográfico a través de los procesos de concentración y derivatización de ambas fases. Esta etapa consta de la eliminación del agua mediante una extracción líquido-líquido para la fracción de fármacos, seguida por la adición de sulfato de sodio anhidro para eliminar el remanente de agua en ambas fases. Finalmente, las dos fases fueron evaporadas hasta aproximadamente 300 µL y se adicionaron los estándares internos mostrados en la Tabla 3.8. Los extractos fueron evaporados a sequedad con un flujo suave de nitrógeno de ultra alta pureza. La fase de fármacos fue reconstituida con 25 µL de acetato de etilo y se adicionaron 50 µL del derivatizante N-terbutildimetilsilil-N-metiltrifluoracetamida (MTBSTFA) con 1% de *t*-butildimetilsililclorano (TBDMSCI). Por otro lado, la fase de disruptores endócrinos fue reconstituida con 25 µL de Piridina y derivatizada con 75 µL del reactivo derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida (BSTFA) con 1% de trimetilsililclorano (TMSCI). La reacción de derivatización se llevó a cabo durante 30 minutos a 60 °C para ambas fases.

Metodología

Tabla 3.8 Estándares internos empleados, tiempos de retención e iones característicos (ion característico subrayado)

Fracción de disruptores endócrinos			
Estándar	Cantidad (ng)	Tiempo de retención (min)	Iones característicos (m/z)
[² H ₄] 4- <i>n</i> -nonilfenol	500	8.39	<u>183</u> 296
[² H ₄]- <i>n</i> -DEHF	500	11.48	<u>153</u> 171
[² H ₃] 17β Estradiol	250	12.60	285 <u>419</u>
Fracción de fármacos			
2,3-D	100	8.86	251 <u>277</u> 279

3.6.1.7 Análisis cromatográfico

El equipo empleado fue un cromatógrafo de gases HP 6890N con una columna capilar de sílica fundida modelo HP5-MS acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973N (Figura 3.6). La Tabla 3.9 detalla las condiciones con las que se usó el equipo.

Tabla 3.9 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases HP 6890 acoplado al detector de masas HP 5973N

Sistema integral GC-MS	Condición				
	Inyector	Modo de inyección	Volumen de inyección		Temperatura del puerto
	Splitless	1 µL		250 °C	
Horno	Rampa de temperatura				
Columna	Longitud	Grosor	Grosor fase estacionaria	Gas acarreador	Flujo de gas
	30 m	0.25 mm	0.25 µm	Helio	1 mL/min
Detector de masas	Modo	Temp. Interfase	Temp. Fuente	Temp. cuadrupolo	Energía del electrón
	SIM	250 °C	230 °C	150 °C	-70 eV

Figura 3.6 Equipo de cromatografía de gases acoplado a un detector selectivo de masas empleado en este trabajo



3.6.1.8 Tiempos de retención e iones característicos

Los tiempos de retención e iones característicos de los compuestos estudiados, así como de los estándares de recuperación e internos son los establecidos por Gibson *et al.*, 2007, mismos que se muestran en la Tabla 3.10. Sin embargo, para el caso del fármaco Carbamazepina y del estándar de recuperación 10,11-dihidrocarbamazepina se determinaron el tiempo de retención y los iones característicos.

Una solución estándar con Carbamazepina y 10,11-dihidrocarbamazepina a una concentración de 10.0 ng/ μ L fue inyectada en el cromatógrafo de gases con el detector selectivo de masas en el modo SCAN en un intervalo de 50 a 500 unidades de masa. El tiempo de retención fue determinado de modo cualitativo (Figura 3.7) y los iones característicos se identificaron con base en trabajos previos realizados por Gibson *et al.*, para la identificación de Carbamazepina en diversas matrices siguiendo el método analítico aquí propuesto.

Metodología

Tabla 3.10 Tiempos de retención e iones característicos de los compuestos analizados (ion característico subrayado)

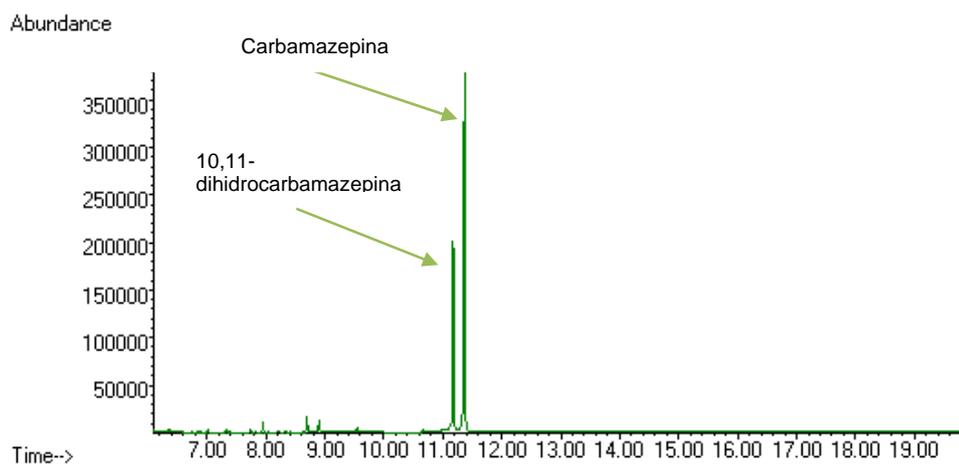
Compuesto	Tiempo de retención (min)	iones característicos (m/z)
Ibuprofeno	7.97	<u>263</u> 264
Naproxeno	10.22	185 <u>287</u> 344
Diclofenaco	11.52	214 <u>352</u> 354
Carbamazepina	11.35	180 <u>193</u> 293
4-nonilfenoles	7.40-7.75	193 207 <u>221</u>
Triclosán	9.51	<u>200</u> 360 362
Bisfenol A	9.82	<u>357</u> 372
^a DinBuF	8.60	<u>149</u>
^b BuBeF	10.45	91 <u>149</u> 206
^c DEHF	11.48	<u>149</u> 167 279
Estrona	12.25	218 257 <u>342</u>
17β Estradiol	12.59	285 <u>416</u>

a DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

b BuBeF: Butilbencil ftalato

c Di-n-BuF: di-n-butil ftalato

Figura 3.7 Tiempos de retención para el fármaco Carbamazepina y el estándar de recuperación 10,11-Dihidrocarbamazepina



3.7 Validación del método analítico

La validación del método analítico se llevó a cabo mediante el procedimiento de adición de estándar a muestras reales (Unión Europea documento N° SANCO/2007/3131; Green, 1996). Tres niveles de fortificación fueron empleados para tal propósito, estos niveles fueron establecidos a partir de las concentraciones de los contaminantes encontradas en experimentos previos. El nivel bajo se ubicó 20% por debajo de la concentración menor encontrada, mientras que el nivel alto se estableció 20% por encima de la mayor concentración reportada. Un cuarto nivel sin fortificación (matriz) fue analizado para conocer los valores de fondo de los contaminantes emergentes en las muestras de suelo, esta concentración fue sustraída a las encontradas en las muestras fortificadas. Las muestras de suelo fueron fortificadas antes de la extracción, los estándares internos y de recuperación, por su parte, fueron incorporados a las muestras de manera normal y en las mismas cantidades antes mencionadas. Los niveles de fortificación de las muestras para cada analito se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Niveles de fortificación de las muestras de suelo

Grupo	Compuesto	Matriz	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Fármacos	Ibuprofeno	-	2.5 ng/g	10 ng/g	50 ng/g
	Naproxeno				
	Diclofenaco				
	Carbamazepina				
Fenoles	Triclosán	-	10 ng/g	50 ng/g	100 ng/g
	Bisfenol A				
	4-nonilfenoles				
Ftalatos	^a DEHF	-	250 ng/g	1000 ng/g	2000 ng/g
	^b BuBeF				
	^c DinBuF				
Hormonas	Estrona	-	2.5 ng/g	10 ng/g	50 ng/g
	17β Estradiol				

a DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

b BuBeF: Butilbencil ftalato

c Di-n-BuF: di-n-butil ftalato

3.7.1 Linealidad del sistema

La linealidad del sistema se determinó construyendo una curva de calibración en la cual se correlacionó la concentración de ocho soluciones estándar de cada analito (variable independiente) con la respuesta del equipo (variable dependiente). Las soluciones fueron preparadas por dilución a partir de una solución madre de 10 ng/μL. La linealidad se determinó por triplicado tanto para los analitos como para los estándares internos. El criterio de aceptación está dado por un valor del coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99. La Tabla 3.12 muestra las concentraciones de las soluciones empleadas para tal efecto.

Tabla 3.12 Soluciones empleadas para medir linealidad del sistema

Solución	est.1	est.2	est.3	est.3	est.4	est.5	est.6	est.7
Concentración	0.01 ng/μL	0.05 ng/μL	0.1 ng/μL	0.5 ng/μL	1.0 ng/μL	2.5 ng/μL	5.0 ng/μL	10.0 ng/μL

3.7.2 Recuperación

La recuperación del método analítico es una forma de evaluar la exactitud y precisión del mismo. Este parámetro se midió mediante el análisis de la recuperación de los analitos y los estándares surrogados en los tres niveles de fortificación mencionados al inicio del apartado (Tabla 3.11), por triplicado y por el mismo analista. Las recuperaciones esperadas se establecieron entre 70 - 120% y la desviación estándar relativa esperada fue menos de 32%, de acuerdo con lo establecido por la Unión Europea (< 100 ppm) (HSE, 1996).

3.7.3 Repetibilidad

La repetibilidad fue evaluada únicamente como repetibilidad *intra* laboratorio, para esto se prepararon tres estándares, independientes a los usados en la curva de calibración, (0.1, 1.0 y 10.0 ng/μL). La concentración de cada analito fue determinada por sextuplicado y por el mismo analista. Se determinó la recuperación promedio y el coeficiente de variación. El criterio de aceptación establecido fue un coeficiente de variación menor o igual al 15 %.

3.7.4 Especificidad

Para medir este parámetro se identificaron las respuestas cromatográficas de los analitos de interés en soluciones estándar y se compararon con muestras reales. Se comprobó que el método analítico propuesto es capaz de cuantificar a los contaminantes sin que exista interferencia por otras sustancias presentes de manera natural en la muestra, o bien, por efecto de los productos de degradación de los compuestos en el inyector y/o la columna del cromatógrafo así como en la cámara de ionización del detector de masas.

3.7.5 Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección se estableció como tres veces la altura de la señal de ruido en la misma región cromatográfica de los analitos de interés. En este estudio no se estableció un límite de cuantificación, ya que todos los analitos detectados fueron cuantificados.

3.7.6 Robustez

La robustez del método analítico fue evaluada a lo largo del desarrollo del mismo. Durante esta evaluación se detectaron y mejoraron los puntos débiles del método en general. Por ejemplo, las condiciones de la extracción acelerada con disolventes fueron variadas hasta encontrar las óptimas. Así mismo, se seleccionaron los cartuchos para extracción en fase sólida que proveen las más altas recuperaciones posibles. Estos procesos de optimización promueven que el método analítico propuesto en este trabajo pueda ser usado por cualquier analista sin comprometer de manera significativa los resultados que de ella se obtengan.

3.8 Cuantificación de los compuestos de interés en suelo

Las muestras de suelo fueron analizadas, para cuantificar a los contaminantes emergentes de interés, de manera aleatoria. Las muestras fueron agrupadas en lotes de dos y cada muestra fue analizada por triplicado. El control de calidad se aseguró con el uso de estándares de recuperación en todas las corridas analíticas. Inicialmente se procesaron las muestras de suelo correspondientes a la zona alta y baja de cada parcela y posteriormente se analizaron las muestras correspondientes a los perfiles de suelo.

3.9 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados se llevó a cabo con la finalidad de encontrar la distribución de los contaminantes emergentes en los suelos de dos clases y con dos edades bajo riego, así como para conocer la clase de suelo en donde se acumulan mayoritariamente estos compuestos. Para éste propósito se usó el análisis de varianza (ANDEVA) de un diseño para dos factores (clase de suelo y antigüedad bajo riego) y dos niveles (Phaeozem y Leptosol con 10 y 90 años bajo riego, respectivamente). El programa estadístico empleado para este análisis fue el Statgraphics plus 5.1 Professional.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del suelo

La caracterización del suelo se llevó a cabo tanto *in situ* como en el laboratorio. Este proceso fue útil para establecer la clase de suelo y encontrar diferencias significativas en los parámetros fisicoquímicos de cada uno, así como su influencia en la acumulación de los contaminantes emergentes de interés.

4.1.1 Caracterización *in situ*

De manera general, se obtuvieron los siguientes resultados a partir de la caracterización *in situ*. Las cuatro parcelas en estudio cuentan con una pendiente de entre 0.5 y 1.5% teniendo la mayor altura en la zona adyacente al canal de riego. Este arreglo ha propiciado que la materia orgánica se concentre en la parte alta del terreno, mientras que las arcillas son arrastradas hacia la parte baja del mismo. El suelo es de uso agrícola intensivo, en el cual se siembra maíz y alfalfa, por ello se pudo observar una alta densidad de raíces en el horizonte arable (zona radicular) que origina una nutrida actividad microbiana. Los horizontes presentan abundantes poros de finos a medianos, así mismo, en todos los suelos se encontró actividad microbiológica, la cual ha dotado al suelo con macroporos que, junto con los microporos, favorecen de manera significativa la aireación en los horizontes superficiales. La textura de los suelos varía de franca en el sitio S1, arcillo-limosa en S2, franco-limosa en S3 y franco-arcillo-arenosa en S4. El pH por otro lado, se mantiene en valores ligeramente ácidos (6 a 7) en los primeros 20 centímetros del suelo y tiende hacia la alcalinidad conforme aumenta la profundidad (7-7.4). Los suelos en los sitios S3 y S4 se distinguen por ser someros (50 y 40 centímetros, respectivamente), mientras que los perfiles S1 y S2 tienen profundidades de 60 y 102 centímetros, respectivamente. Los cuatro suelos tienen como material parental tepetate volcánico y un horizonte C con material poco consolidado.

4.1.2 Caracterización en el laboratorio

Las Tablas 4.1 y 4.2 muestran de manera comparativa las características fisicoquímicas de los cuatro perfiles encontradas en estudio y las reportadas por Muñoz en 1999 para suelos de las clases Phaeozem y Leptosol de la zona sur del Valle de Tula.

Resultados y discusión

Tabla 4.1 Características fisicoquímicas de los suelos de la clase Phaeozem

Propiedad	Horizonte A			Horizonte C/R		
	Phaeozem*	Perfil S1	Perfil S2	Phaeozem*	Perfil S1	Perfil S2
Densidad aparente (g/cm ³)	1.04-1.23	0.993	1.15	1.10-1.26	1.22	1.26
Densidad real (g/cm ³)	2.25-2.60	2.36	2.11	2.40-2.70	2.24	1.96
Porosidad (%)	51-72	59	42	41-67	46	36
Textura	franca o franco-arcillosa	franca	arcillo-limosa	franca o franco-limosa	franca	arcillo-limosa
Materia orgánica (%)	1.89-7.61	4.21	4.48	0.87-2.54	2.98	1.43
pH	6.55-8.43	6.7	6.6	7.14-8.86	7.4	7.7
CIC (cmol/kg)	20.2-38.3	47.7	37.9	20.9-33.7	46.8	30.8

*Datos obtenidos por Muñoz, 1999, en la misma zona de estudio
S1 = Phaeozem 10 años S2 = Phaeozem 90 años

El suelo en los perfiles S1 y S2 pertenece a la clase Phaeozem de acuerdo con lo establecido en la literatura. Ambos suelos tienen un contenido de materia orgánica en el horizonte A de 4.21 y 4.48%, respectivamente, y en el horizonte C de 2.98% para S1 y 1.43% para S2, típico en suelos de origen volcánico y como consecuencia del riego con agua residual. La materia orgánica disminuye en los horizontes inferiores de ambos perfiles. Por otro lado, se observan valores de pH moderadamente ácidos en los horizontes superficiales de ambos sitios (6.7 en S1 y 6.6 en S2), dichos valores tienden a la alcalinidad conforme aumenta la profundidad y disminuye el contenido de materia orgánica (7.4 en S1 y 7.7 en S2), de igual modo, el aporte de carbonatos proveniente de la roca caliza en la parte inferior del perfil es un importante factor que contribuye a la alcalinidad. La densidad de los suelos indica presencia predominante de finos en el horizonte orgánico en contraste al horizonte C, esto se traduce en mayor porosidad en el horizonte superficial (59% en S1 y 42% en S2) que cerca del regolito (46% en S1 y 36% en S2) u horizonte C, para ambos perfiles. La textura franca en el horizonte A del perfil S1 refleja un equilibrio entre arena, arcilla y limo (39%, 35% y 26%, respectivamente), sin embargo, la textura tiende a ser más gruesa en el horizonte C del mismo perfil (45% arena, 31% arcilla y 23% limo). En el horizonte A del perfil S2 se observó mayoría de arcilla (49%) y limo (39%), esta tendencia se mantiene constante a lo largo del perfil. La textura fina del suelo indica una elevada cantidad de sitios activos en la matriz, en los

Resultados y discusión

cuales se dan los fenómenos de retención de los contaminantes emergentes (Ying *et al.*, 2005).

Tabla 4.2 Características fisicoquímicas de los suelos de la clase Leptosol

Propiedad	Horizonte A			Horizonte C/R		
	Leptosol*	Perfil S3	Perfil S4	Leptosol*	Perfil S3	Perfil S4
Densidad aparente (g/cm ³)	0.90-1.21	1.10	0.93	1.16-1.25	0.92	1.17
Densidad real (g/cm ³)	2.21-2.61	2.12	2.28	2.45-2.70	2.48	2.55
Porosidad (%)	53-70	48	57	45-59	60	54
Textura	franca a franco-arcillo-arenosa	franco-arcillosa	franco-arcillo-arenosa	areno-francosa a arenosa	franco-arcillosa	franco-arcillo-arenosa
Materia orgánica (%)	0.78-5.16	4.70	5.25	1.27-2.56	1.13	3.78
pH	7.08-8.3	6.9	7.3	8.0-8.6	6.8	7.4
CIC (cmol/kg)	12.3-41.7	43.3	41.7	20.7-33.4	46.5	48.7

*Datos obtenidos por Muñoz, 1999, en la misma zona de estudio
S3 = Leptosol 90 años S4 = Leptosol 10 años

El suelo en los perfiles S3 y S4 pertenece a la clase Leptosol de acuerdo con lo establecido en la literatura. Los suelos presentan contenidos medios de materia orgánica en el horizonte A (4.70 en S3 y 5.25 en S4), de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM 021 RECNAT 2000. La concentración de materia orgánica en el perfil S4, está por arriba de lo establecido en la literatura (Muñoz, 1999), esto puede deberse a que el último riego no fue siete días antes de la toma de muestra, sino mucho antes. La disminución en la materia orgánica a través del perfil es más acentuada en el perfil S3 (3.57 unidades porcentuales), debido a su mayor profundidad y textura más fina en comparación a S4 (1.47 unidades porcentuales). El suelo se clasifica como neutro (pH 6.8-7.4) de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana, ambos suelos tienen un mayor aporte de carbonatos, lo cual se comprobó de manera rápida mediante la prueba del ácido clorhídrico. La textura del perfil S3 es fina en el horizonte superficial (25% arena, 31% limo y 45% arcilla) y muestra un incremento en el limo hacia el horizonte C (24% arena, 43% limo y 33% arcilla), el perfil S4, por su parte cuenta con textura mas gruesa, con predominancia de arena (48% arena, 26% limo y 26% arcilla), misma que prevalece a lo largo del perfil. El incremento en las partículas finas como los limos en el perfil S3 fomenta la cantidad de sitios activos en donde se pueden retener los contaminantes, también se refleja en una

Resultados y discusión

mayor porosidad en el horizonte C (60%) en comparación al horizonte A (48%). En contraste, la constancia en la textura a través del perfil en S4 provoca que no se vean cambios significativos en la porosidad de los horizontes de ese perfil.

4.1.3 Caracterización de los sitios prístinos

La Tabla 4.3 muestra las características fisicoquímicas de los suelos prístinos empleados como blancos en esta tesis. Sus características son similares a las encontradas en los suelos en estudio. El suelo BG1 presenta textura fina predominantemente arcillosa (20% arena, 32% limo y 49% arcilla), lo que se ve reflejado en su elevada porosidad y capacidad de intercambio catiónico. El sitio BG2, por otro lado, cuenta con textura más gruesa y rica en arena (46% arena, 24% limo y 30% arcilla) que resulta en menor porosidad y capacidad de intercambio catiónico. El contenido de materia orgánica para los dos suelos es de medio a bajo y el pH es ligeramente alcalino, de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana. Estos suelos no han sido regados con agua residual.

Tabla 4.3 Propiedades fisicoquímicas de los suelos prístinos

Propiedad	Suelo BG1	Suelo BG2
Densidad aparente (g/cm ³)	1.15	1.09
Densidad real (g/cm ³)	2.35	2.06
Porosidad (%)	51	47
Textura	franco-arcillosa	franco-arcillo-arenosa
Materia orgánica (%)	6.06	4.51
pH	7.83	8.01
CIC (cmol/kg)	40.2	33.6

4.1.4 Distribución espacial y temporal de la materia orgánica

La literatura apunta a la materia orgánica como el principal elemento en la retención de contaminantes emergentes en el suelo (Ternes *et al.*, 2007; Kinney *et al.*, 2006; Scheytt *et al.*, 2005; Ying *et al.*, 2005; Beausse, 2004), por tal razón, es importante conocer la distribución este componente en la superficie de los suelos estudiados y a lo largo del perfil y de este modo explicar el comportamiento de los contaminantes emergentes en esta matriz. En esta sección se describe la distribución espacial de la materia orgánica en la zona cercana al canal de riego (alta) y la zona alejada del canal de riego (baja) y se hace una comparación entre las clases de suelo con las dos edades bajo riego. Por otro

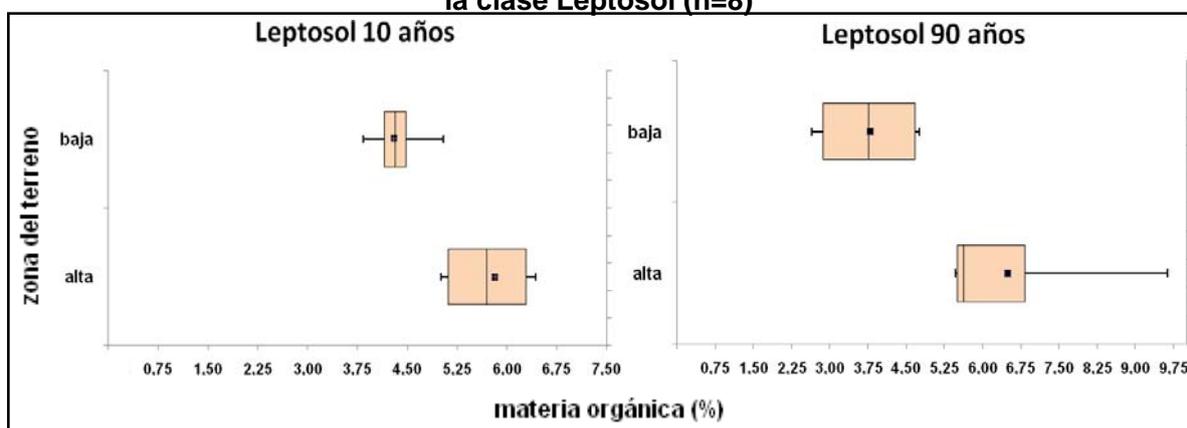
Resultados y discusión

lado se muestra la concentración de materia orgánica a través de los perfiles de suelo. Así mismo, se muestran los resultados obtenidos del análisis de un suelo estándar empleado como control de calidad.

4.1.4.1 Distribución de la materia orgánica en los terrenos

A nivel parcela, la materia orgánica está distribuida en función de la pendiente del terreno, encontrando su máxima concentración en la parte cercana al canal de riego (zona alta) y la mínima en la parte más alejada del mismo (zona baja), como se muestra en las figuras 4.1 y 4.2.

Figura 4.1 Distribución espacial de la materia orgánica en las parcelas con suelo de la clase Leptosol (n=8)



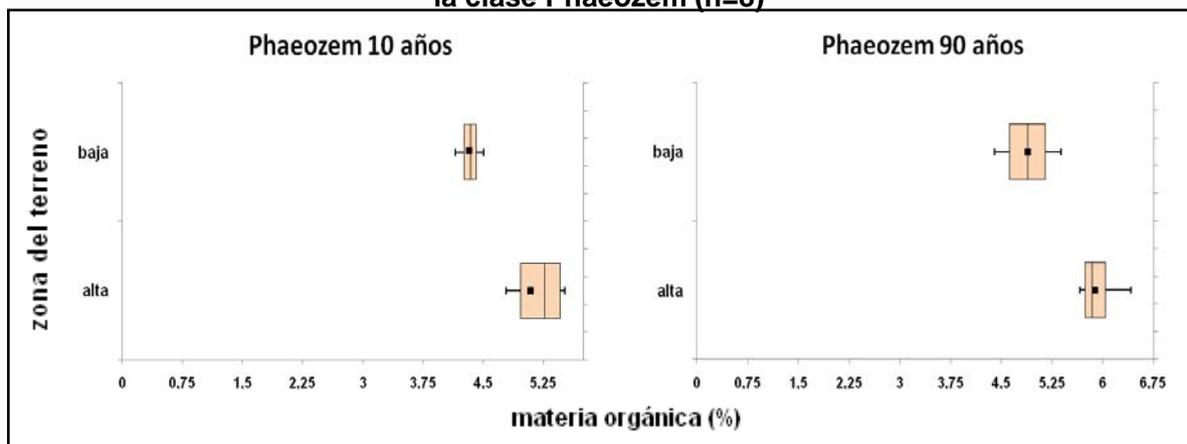
Los diagramas de cajas y bigotes muestran, con un 95% de confianza, que hay una diferencia significativa en la concentración de materia orgánica entre la zona alta y la zona baja de los cuatro terrenos. En el caso de los suelos de la clase Leptosol, ambos presentan una amplia dispersión de datos en la zona de mayor concentración de materia orgánica, el suelo Leptosol con 90 años bajo riego presentó un valor atípico (9.5%) debido a que la muestra se tomó en una depresión del terreno donde se concentró el agua residual empleada para el riego y la materia orgánica que trae consigo. Por otro lado, los diagramas de la Figura 4.2 muestran, con un 95% de confianza, que hay una diferencia significativa en la concentración de materia orgánica entre la zona alta y la zona baja en los suelos de la clase Phaeozem.

La distribución de la materia orgánica en los terrenos justifica la cuantificación de las concentraciones de contaminantes emergentes en ambas zonas de los mismos con fines de comparación. Los resultados de la distribución de la materia orgánica obtenidos en

Resultados y discusión

este trabajo coinciden con los presentados por González en el 2008, en donde demuestra que a nivel parcela el carbono orgánico se concentra en la zona aledaña al canal de riego y disminuye de manera proporcional conforme se aleja del mismo, el patrón inverso fue encontrado para las arcillas por el autor en los mismos terrenos.

Figura 4.2 Distribución espacial de la materia orgánica en las parcelas con suelo de la clase Phaeozem (n=8)



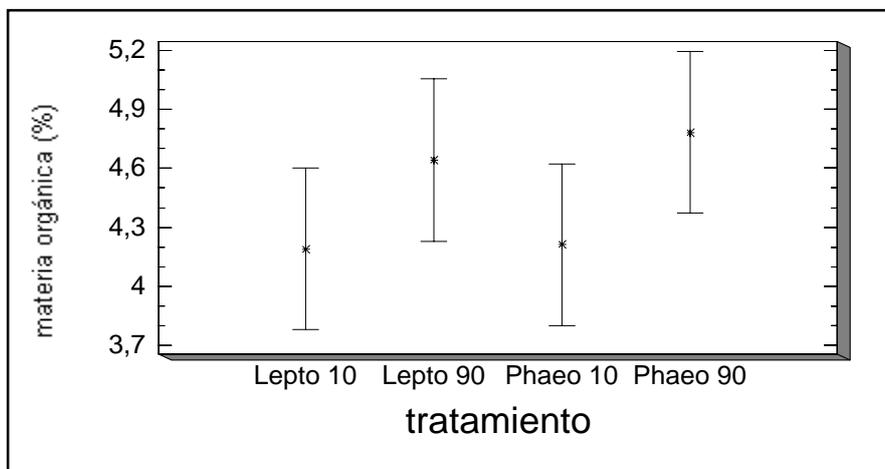
Así mismo, se analizó la dispersión de los datos de concentración de materia orgánica en la zona alta y baja de cada terreno. Debido a que los datos en cada zona de las parcelas no presentan una dispersión significativamente alta, se decidió hacer una muestra compuesta a partir de las cuatro muestras individuales en las dos zonas de cada terreno (alta y baja).

4.1.4.2 Distribución de la materia orgánica entre condiciones

La Figura 4.3 ilustra la comparación entre las concentraciones medias de materia orgánica en las cuatro condiciones, mostrando que los mayores porcentajes de este parámetro se presentan en los suelos Leptosol y Phaeozem con 90 años bajo riego (4.65 y 4.8%, respectivamente) mientras que en los suelos con 10 años bajo riego, se obtuvieron concentraciones de 4.2 y 4.25%, respectivamente. El análisis estadístico concluyó, con un 95% de confianza, que no hay diferencia significativa en el contenido de materia orgánica entre las cuatro condiciones.

Resultados y discusión

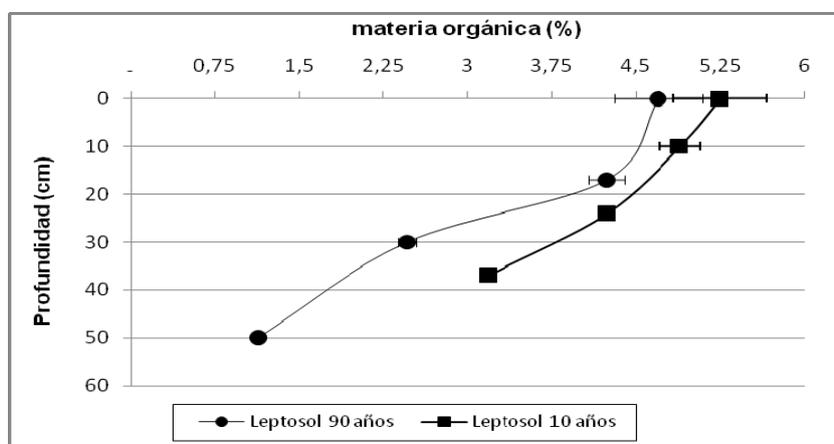
Figura 4.3 Comparación de medias entre los cuatro tratamientos



4.1.4.3 Distribución de la materia orgánica a través del perfil

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran las concentraciones de materia orgánica a diferentes profundidades del perfil en los cuatro suelos analizados.

Figura 4.4 Distribución de la materia orgánica a través del perfil en los suelos de la clase Leptosol



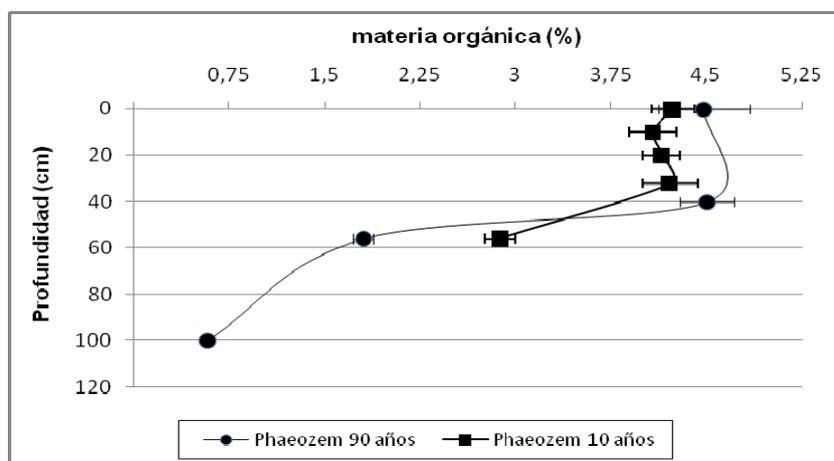
El horizonte superficial del suelo Leptosol con 10 años bajo riego presenta mayor contenido de materia orgánica que el correspondiente al Leptosol con 90 años bajo riego (5,25 y 4,7%, respectivamente) a diferencia de lo reportado en la literatura (Friedel *et al.*, 2000; Muñoz, 1999), esto es debido a que el perfil del suelo Leptosol con 90 años bajo riego fue abierto en una zona de acumulación de agua residual, y por lo tanto de materia orgánica. Por otro lado, el suelo Leptosol con 90 años bajo riego muestra la mayor reducción de materia orgánica a través del perfil, desde 4,7% en la parte superior, hasta

Resultados y discusión

1,13% en el horizonte de transición AC (3.57 unidades porcentuales) debido a la textura fina del horizonte Ap1, la cual retiene mayor proporción de material orgánico. El suelo Leptosol con 10 años bajo riego, por su parte, muestra una reducción total de materia orgánica menor (2,07 unidades porcentuales), que se debe principalmente a que es un suelo muy somero.

La Figura 4.5 muestra que hay un decremento en la concentración de materia orgánica más acentuado en el suelo Phaeozem con 90 años que en el Phaeozem con 10 años bajo riego. En el primero este componente se reduce solamente 1.3 unidades porcentuales, mientras que en el segundo la reducción total es de 3.9 unidades porcentuales. El decremento en la concentración de este elemento llega a ser superior en el suelo Phaeozem con 90 años bajo riego que en el de 10 años a la misma profundidad (56 cm), lo cual puede deberse a la textura arcillo-limosa del primero, la cual retiene mayor cantidad de material orgánico e impide su migración hacia horizontes subyacentes.

Figura 4.5 Distribución de la materia orgánica a través del perfil en los suelos de la clase Phaeozem



4.1.4.4 Control de calidad

El análisis de materia orgánica en el suelo estuvo sujeto a un control de calidad para asegurar la obtención de datos exactos y precisos. El suelo estándar 18E PE 2007-2 SAMP-1, proporcionado por el laboratorio de edafología del Instituto de Geología, fue analizado con la misma técnica y por el mismo analista que las muestras reales. Los resultados obtenidos fueron comparados con los proporcionados por el Laboratorio de Edafología y otros laboratorios certificados. La Tabla 4.4 muestra que el valor reportado

Resultados y discusión

en este estudio se encuentra dentro del rango de error permitido por los laboratorios certificados, lo que demuestra la confiabilidad de los datos presentados en esta tesis.

Tabla 4.4 Comparación de los valores de materia orgánica de un suelo patrón

Parámetro	Resultados obtenidos en este estudio	Resultados obtenidos por otros laboratorios
Materia orgánica (%)	3.4 % +/- 0.18	3.5 % +/- 0.2

Los resultados obtenidos hacen concluir que la técnica analítica empleada para medir materia orgánica en suelo es confiable. La materia orgánica se distribuye en las parcelas en función de la pendiente de las mismas, encontrándose el mayor contenido en la zona cercana al canal de riego (zona alta) y las menores concentraciones en la zona alejada del mismo (zona baja).. Así mismo, se observó una reducción en la concentración de materia orgánica conforme aumenta la profundidad de los perfiles de suelo.

4.2 Validación del método analítico

En esta sección se muestran los resultados obtenidos a partir de la validación del método analítico. Inicialmente aparecen las recuperaciones de los fármacos y disruptores endócrinos obtenidas del análisis de muestras de suelo fortificadas con los analitos en tres niveles de concentración. Posteriormente, se discuten las recuperaciones obtenidas de los estándares de recuperación de fármacos y disruptores endócrinos en ambas clases de suelo. Así mismo, se muestran las concentraciones de los analitos encontradas en los blancos corridos. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de la linealidad, repetibilidad y especificidad del método analítico, así como los límites de detección empleados para el análisis de las muestras de suelo.

Resultados y discusión

4.2.1 Recuperación

4.2.1.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina

La Tabla 4.5 muestra las recuperaciones y desviaciones estándar de los fármacos ácidos y Carbamazepina obtenidas a partir del análisis de muestras de suelo fortificadas.

Tabla 4.5 Porcentajes de recuperación y desviación estándar de los fármacos ácidos y Carbamazepina en suelos de las clases Leptosol y Phaeozem

Compuesto	Recuperación (%)			Recuperación (%)		
	Leptosol			Phaeozem		
	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Ibuprofeno	80 ± 4	104 ± 3	93 ± 1	101 ± 2	102 ± 2	92 ± 3
Naproxeno	80 ± 12	83 ± 6	75 ± 2	93 ± 11	101 ± 2	74 ± 1
Diclofenaco	65 ± 11	69 ± 4	62 ± 4	79 ± 2	80 ± 2	71 ± 2
Carbamazepina	75 ± 23	88 ± 8	75 ± 3	112 ± 8	118 ± 7	91 ± 5

*Concentraciones de fortificación: nivel bajo 2.5 ng/g; nivel medio 10 ng/g; nivel alto 50 ng/g

Las recuperaciones promedio y las desviaciones estándar obtenidas se encuentran dentro de los criterios de aceptación establecidos por la Unión Europea (Unión Europea documento N° SANCO/2007/3131), los datos son muy consistentes. Aunque el método analítico funciona bien con todos los niveles de fortificación se considera pertinente hacer una comparación de las recuperaciones obtenidas entre los niveles de fortificación de las muestras reales. Las mayores recuperaciones fueron obtenidas en el nivel medio de fortificación (10 ng/g) para ambos suelos. En el suelo Leptosol, las recuperaciones variaron entre 69 y 104%, con una desviación estándar de entre el 3 y 8%, mientras que en el suelo Phaeozem las recuperaciones variaron entre 80 y 118% con una desviación estándar entre 2 y 7%. Por otra parte, el nivel bajo de fortificación (2.5 ng/g) resultó en recuperaciones entre 79 y 112% y desviaciones estándar entre 2 y 11% para el suelo de la clase Phaeozem, en el suelo de la clase Leptosol se presentaron desviaciones estándar mayores (entre 11 y 23%), lo cual puede deberse a lo heterogéneo de la matriz con la que se trabaja y a la manipulación de la muestra durante el análisis. Por último, el nivel alto de fortificación (50 ng/g) resultó en recuperaciones que fluctuaron entre 71 y 92% con desviaciones estándar entre 1 y 5% para el suelo de la clase Phaeozem, mientras que en el suelo de la clase Leptosol las recuperaciones variaron entre 62 y 93% y las

Resultados y discusión

desviaciones estándar entre 1 y 4%. De manera general, en el suelo de la clase Leptosol se observaron recuperaciones menores (entre 62 y 104%) en relación con las obtenidas en el suelo clase Phaeozem (entre 71 y 118%). Lo anterior puede deberse a que la materia orgánica, que está presente en mayor proporción en el Phaeozem, protege a los analitos de las altas temperaturas y presiones durante la extracción acelerada con disolventes, ocasionado con ello menos pérdidas.

4.2.1.2 Disruptores endócrinos

La Tabla 4.6 muestra las recuperaciones y las desviaciones estándar obtenidas a partir del análisis de disruptores endócrinos en las muestras de suelo fortificadas.

Se puede observar que las recuperaciones resultantes cumplen de manera satisfactoria con los requisitos de aceptación establecidos en la literatura para compuestos a nivel traza en suelo (HSE, 1996; Green, 1996). Para este grupo de compuestos aplica la premisa de que un mayor contenido de materia orgánica implica mayores recuperaciones, tal como se puede ver si se comparan las recuperaciones globales obtenidas en suelo Leptosol (70 a 106%) contra las resultantes en el Phaeozem (68 a 120%). En el nivel medio de fortificación se obtuvieron recuperaciones globales de 70 a 98% con una desviación estándar entre 2 y 7% para el suelo de la clase Leptosol y de 72 a 95% con desviaciones estándar de 2 a 17% en el de la clase Phaeozem. En este nivel resultaron las recuperaciones más altas de 4-nonilfenoles ($98\% \pm 4$) y Triclosán ($95\% \pm 3$) en el suelo Leptosol, en contraste con el Phaeozem, en el cual los disruptores endócrinos Di-2(etilhexil) ftalato y Estrona tuvieron las recuperaciones más altas ($73\% \pm 4$ y $86\% \pm 3$, respectivamente). Por otro lado, el nivel alto de fortificación dio como resultado recuperaciones de entre 60 y 106%, con desviaciones estándar entre 2 y 9% en el suelo Leptosol, mientras que para el suelo Phaeozem, las recuperaciones variaron entre 68 y 109%, con desviaciones estándar entre 1 y 7%. En este nivel se tuvieron las recuperaciones más altas para el Bisfenol A, Butilbencil ftalato y Di-n-butilftalato en ambos suelos ($83\% \pm 2$, $97\% \pm 6$ y $75\% \pm 4$ para Leptosol y $85\% \pm 7$, $97\% \pm 4$ y $109\% \pm 2$ para Phaeozem, respectivamente). En el nivel bajo de fortificación las recuperaciones variaron entre 76 y 93% con desviaciones estándar de 1 a 19% para el suelo de la clase Leptosol, mientras que en el suelo Phaeozem las recuperaciones oscilaron entre 68 y 120%, con desviaciones estándar entre 2 y 7%. En este nivel se obtuvieron las recuperaciones más altas de Di-2(etilhexil) ftalato ($76\% \pm 9$), 17β Estradiol (78 ± 1) y Estrona (93 ± 19) en el

Resultados y discusión

suelo de la clase Leptosol, mientras que en el suelo de la clase Phaeozem las recuperaciones más altas fueron para los 4-nonilfenoles ($82\% \pm 4$), Triclosán (120 ± 4) y 17β Estradiol (77 ± 4). Los datos de recuperación de los compuestos Butilbencil ftalato y Di-n-butyl ftalato en el nivel bajo de fortificación fueron omitidos para ambos suelos debido a que la cantidad adicionada en este nivel es menor a la que se encontró en el suelo sin fortificar y en los disolventes empleados, lo que dificultó en gran medida e hizo poco confiable el cálculo de la recuperación.

Tabla 4.6 Porcentajes de recuperación y desviación estándar de los disruptores endócrinos en suelos de las clases Leptosol y Phaeozem

Compuesto	Recuperación (%)			Recuperación (%)		
	Leptosol			Phaeozem		
	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
4-nonilfenoles	90 ± 3	98 ± 4	86 ± 8	82 ± 4	82 ± 3	79 ± 2
Triclosán	93 ± 18	95 ± 3	92 ± 7	120 ± 4	88 ± 5	88 ± 4
Bisfenol A	88 ± 2	83 ± 2	91 ± 8	81 ± 3	80 ± 2	85 ± 7
^a DinBuF	-	97 ± 6	106 ± 4	-	95 ± 17	97 ± 4
^b BuBeF	-	75 ± 4	94 ± 3	-	72 ± 15	109 ± 2
^c DEHF	76 ± 9	74 ± 4	71 ± 9	58 ± 7	73 ± 4	72 ± 1
Estrona	93 ± 19	83 ± 2	83 ± 4	84 ± 2	86 ± 3	78 ± 4
17β Estradiol	78 ± 1	70 ± 7	70 ± 2	77 ± 4	76 ± 5	68 ± 1

Niveles de fortificación:

Nonilfenoles, DEHF, BuBeF y DinBuF 250 ng/g (bajo); 1000 ng/g (medio); 2000 ng/g (alto)

Bisfenol A y Triclosán 10 ng/g (bajo); 50 ng/g (medio); 100 ng/g (alto)

Estrona y Estradiol 2.5 ng/g (bajo); 10 ng/g (medio); 50 ng/g (alto).

a Di-n-BuF: Di-n-butylbencil ftalato

b BuBeF: Butilbencil ftalato

c DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

De los datos obtenidos se concluye que la recuperación del método analítico es aceptable de acuerdo con lo establecido por las normas europeas. Las mayores recuperaciones, tanto de fármacos como de disruptores endócrinos, se presentaron en el suelo de la clase Phaeozem, probablemente debido a que éste es más rico en matriz que el Leptosol, la cual al parecer protege a los analitos de las altas temperaturas y presiones durante la extracción acelerada con disolventes. Las mayores recuperaciones de los fármacos se

Resultados y discusión

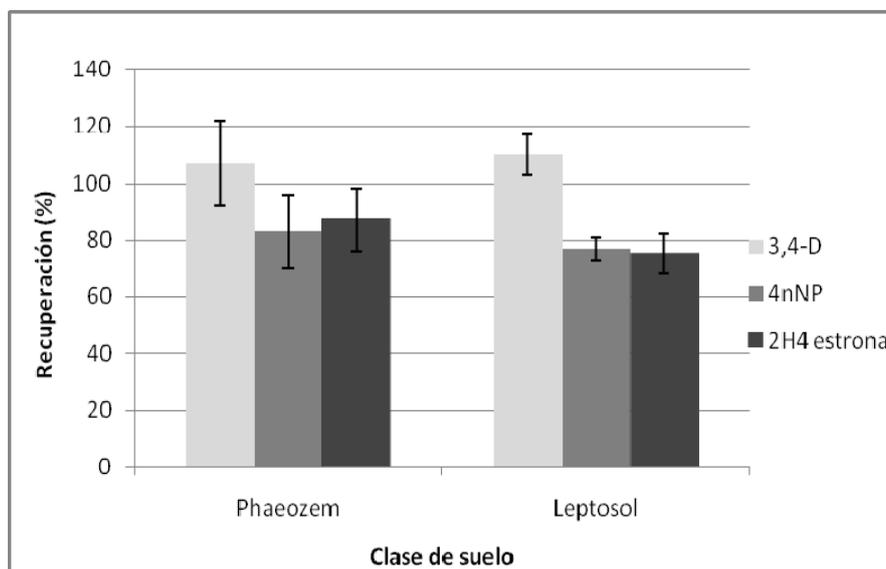
dieron en el nivel medio de fortificación para ambos suelos. En cambio, para los disruptores endócrinos, las recuperaciones muestran fluctuaciones debido a la variada naturaleza química de este grupo y a la dificultad del análisis de compuesto a nivel traza inherente de la matriz suelo. Los datos de recuperación aquí mostrados son consistentes con los obtenidos por otros autores (Xu *et al.*, 2008; Gibson *et al.*, 2003).

4.2.1.3 Estándares de recuperación

Las recuperaciones de los estándares de recuperación o surrogados fueron evaluadas durante la validación del método analítico. Estos estándares fueron adicionados a cada muestra en las cantidades previamente establecidas (Tabla 3.6) para los tres niveles de fortificación con el fin de evaluar las eficiencias en la recuperación y representatividad de los mismos en las muestras de suelo. La Figura 4.6 muestra que existe una recuperación promedio de los compuestos ligeramente mayor en el suelo de la clase Phaeozem (84 a 107%) que en el Leptosol (75 a 110%), sin embargo las diferencias encontradas no son estadísticamente significativas. Del mismo modo, se observan mayores desviaciones estándar en el suelo de la clase Phaeozem (11 a 15%) que en el de la clase Leptosol (4 a 7%), esta dispersión de los datos puede deberse al efecto de la matriz en el análisis cromatográfico, el cual es ligeramente superior en el suelo Phaeozem. En el caso particular de cada compuesto, se observa que 3,4-D tiene una recuperación marginalmente mayor en el suelo Leptosol (110%) que en el suelo Phaeozem (108%), 4-*n*-nonilfenol, por su parte, tiene mayor recuperación en el suelo Phaeozem (84%) en comparación con el Leptosol (77%). Finalmente, el compuesto deuterado [²H₄]Estrona se caracteriza por tener menores recuperaciones (75% en Leptosol y 87% en Phaeozem). Las recuperaciones encontradas de los estándares surrogados en ambas clases de suelo se encuentran dentro del criterio de aceptación establecidos anteriormente.

Resultados y discusión

Figura 4.6 Recuperaciones de los estándares surrogados en ambas clases de suelo



En conclusión, los compuestos 3,4-D, 4-*n*-nonilfenol y [²H₄]Estrona son aptos como estándares surrogados ya que cumplen con los criterios de aceptación para recuperación (>70%) y dispersión de los datos (<20%). Además, al no encontrarse de manera natural en el suelo no cuentan con valores de fondo que interfieran en el análisis, así mismo, fueron representativos de los analitos al comportarse de manera similar a éstos en las muestras reales de suelos.

4.2.1.4 Concentración de los analitos en los blancos

En general se sabe que algunos de los compuestos analizados se pueden encontrar en el material de laboratorio empleado, como los cartuchos OASIS HLB o los viales, e incluso en los disolventes de uso común, aun cuando éstos sean grado HPLC. La Tabla 4.7 muestra las cantidades promedio de los analitos encontradas en dos blancos analizados bajo el método analítico propuesto.

Resultados y discusión

Tabla 4.7 Cantidades de los analitos encontradas en los blancos

Compuesto	Cantidad encontrada (ng)
Naproxeno	0.84
4-nonilfenoles	118
Bisfenol A	5.4
Triclosán	1.4
^a Di-n-BuF	794
^b DEHF	1197

^a Di-n-BuF: Di-n-butilbencil ftalato
^b DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

En los blancos únicamente se detectó la presencia del fármaco Naproxeno en la fracción ácida. Por otro lado, en la fracción de disruptores endócrinos se detectaron los tres fenoles y en mayor proporción dos ftalatos. Estos compuestos se encuentran de manera ubicua en el material de laboratorio, como puntas de pipeta, matraces, viales y en los disolventes empleados. Otros autores también han reportado problemas de blanco por fenoles y ftalatos en el análisis de compuestos orgánicos a nivel traza en matrices sólidas (Frankhauser-Noti *et al.*, 2007). Gibson *et al.*, reportaron en el 2003 la presencia de DEHF y Di-n-BuF, en el análisis de blancos de suelos mejorados con biosólidos, en cantidades de 245 y 75 ng respectivamente, los cuales fueron atribuidos al aporte por los disolventes empleados durante el manejo de la muestra. El problema de adición de analitos por parte de los disolventes y material de laboratorio en este estudio fue mitigado mediante la consistencia en el análisis y la limpieza del material de vidrio por desorción a 550°C durante dos horas. Las cantidades encontradas en los blancos fueron sustraídas a las encontradas en las muestras reales.

4.2.2 Linealidad del sistema y repetibilidad

El equipo mostró una linealidad aceptable ($R^2 > 0.99$) para todos los compuestos en el intervalo de concentración al que se trabajó en este estudio. De igual manera, se encontró que el instrumento cumple con el criterio de aceptación para repetibilidad establecido en el capítulo anterior (C.V. = 15%). Las Tablas 4.8 y 4.9 muestran los coeficientes de correlación (R^2) y de variabilidad promedio (C.V.) obtenidos a partir de las corridas analíticas para cada compuesto.

Resultados y discusión

Tabla 4.8 Coeficientes de correlación lineal (R^2) y coeficientes de variabilidad promedio de los fármacos ácidos y Carbamazepina

Compuesto	R^2	Coefficiente de Variabilidad
Ibuprofeno	0.993	2.5%
Naproxeno	0.996	2.3%
Diclofenaco	0.998	1.7%
Carbamazepina	0.995	4.2%

Tabla 4.9 Coeficientes de correlación lineal (R^2) y coeficientes de variabilidad promedio de los disruptores endócrinos

Compuesto	R^2	Coefficiente de Variabilidad
4-nonilfenoles	0.999	3.5%
Triclosán	0.996	3.1%
Bisfenol A	0.992	5.2%
^a Di-n-BuF	0.998	2.8%
^b BuBeF	0.999	4.1%
^c DEHF	0.99	2.5%
Estrona	0.983	1.9%
17 β Estradiol	0.993	2.0%

a Di-n-BuF: Di-n-butilbencil ftalato

b BuBeF: Butilbencil ftalato

c DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

4.2.3 Límite de detección (LDD)

Los límites de detección del método para cada compuesto fueron establecidos como tres veces la señal de ruido del equipo. Todas las señales de los analitos por encima de este límite fueron cuantificadas. En el caso de los fármacos ácidos y Carbamazepina, estos valores se establecieron con base en la complejidad de la matriz y oscilan entre 0.1 y 1.0 ng/g. En lo referente a los disruptores endócrinos, para definir los límites de detección de los fenoles (entre 1 y 25 ng/g) y los ftalatos (25 ng/g), además de la complejidad de la matriz, también se tomó en cuenta la presencia de estos analitos tanto en el material de laboratorio como en los disolventes empleados para el análisis. Sin embargo, para las hormonas (1 ng/g) esto último no fue considerado, debido a que no se encontró presencia de estos compuestos en el material de laboratorio ni en los disolventes empleados durante el análisis. Los límites de detección reportados en este trabajo son comparables

Resultados y discusión

con los encontrados en la literatura para compuestos similares en la misma matriz (Xu *et al.*, 2008; Burkhardt *et al.*, 2006; Gibson *et al.*, 2003). La Tabla 4.10 muestra los límites de detección del instrumento así como en las muestras reales de suelo.

Tabla 4.10 Límites de detección del instrumento (IN) y de la matriz (S) para los analitos

Compuesto	Límite de detección (ng/g)		Compuesto	Límite de detección (ng/g)		Compuesto	Límite de detección (ng/g)	
	IN	S		IN	S		IN	S
Ibuprofeno	0.005	0.1	Nonilfenoles	0.01	25	^b BuBeF	0.1	25
Naproxeno	0.005	0.2	Triclosán	0.005	1.0	^c DEHF	0.1	25
Diclofenaco	0.005	1.0	Bisfenol A	0.005	2.0	Estrona	0.005	1.0
Carbamazepina	0.01	0.5	^a Di-n-BuF	0.1	25	17 β Estradiol	0.005	1.0

a Di-n-BuF: Di-n-butilbencil ftalato

b BuBeF: Butilbencil ftalato

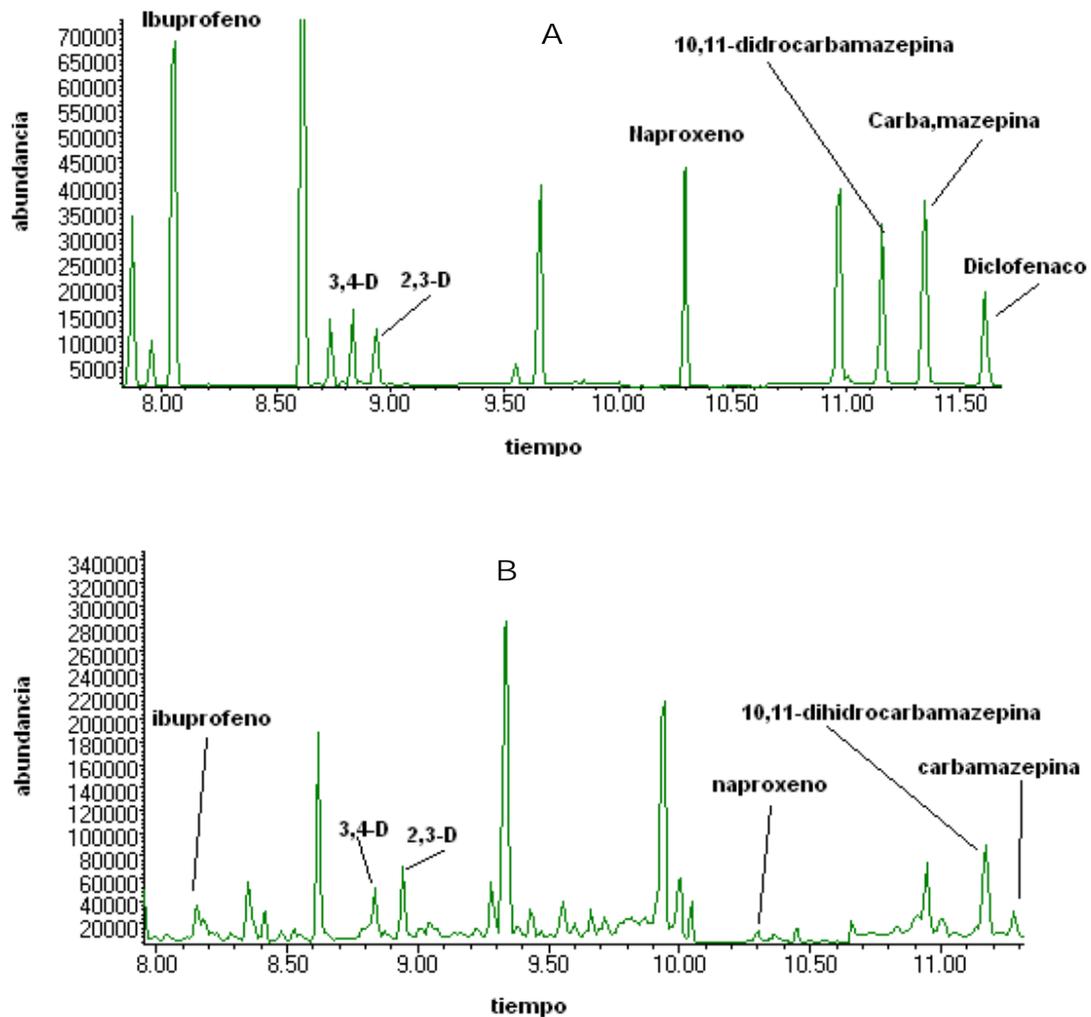
c DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

4.2.4 Especificidad

Los cromatogramas mostrados en las Figuras 4.7 y 4.8 muestran que no hay interferencias significativas debidas a la matriz en la detección y cuantificación de los analitos, estándares internos y estándares de recuperación. En el caso de los fármacos ácidos y Carbamazepina, se puede observar una buena resolución de los picos cromatográficos en el estándar, misma que no se ve afectada de manera significativa para la muestra real.

Resultados y discusión

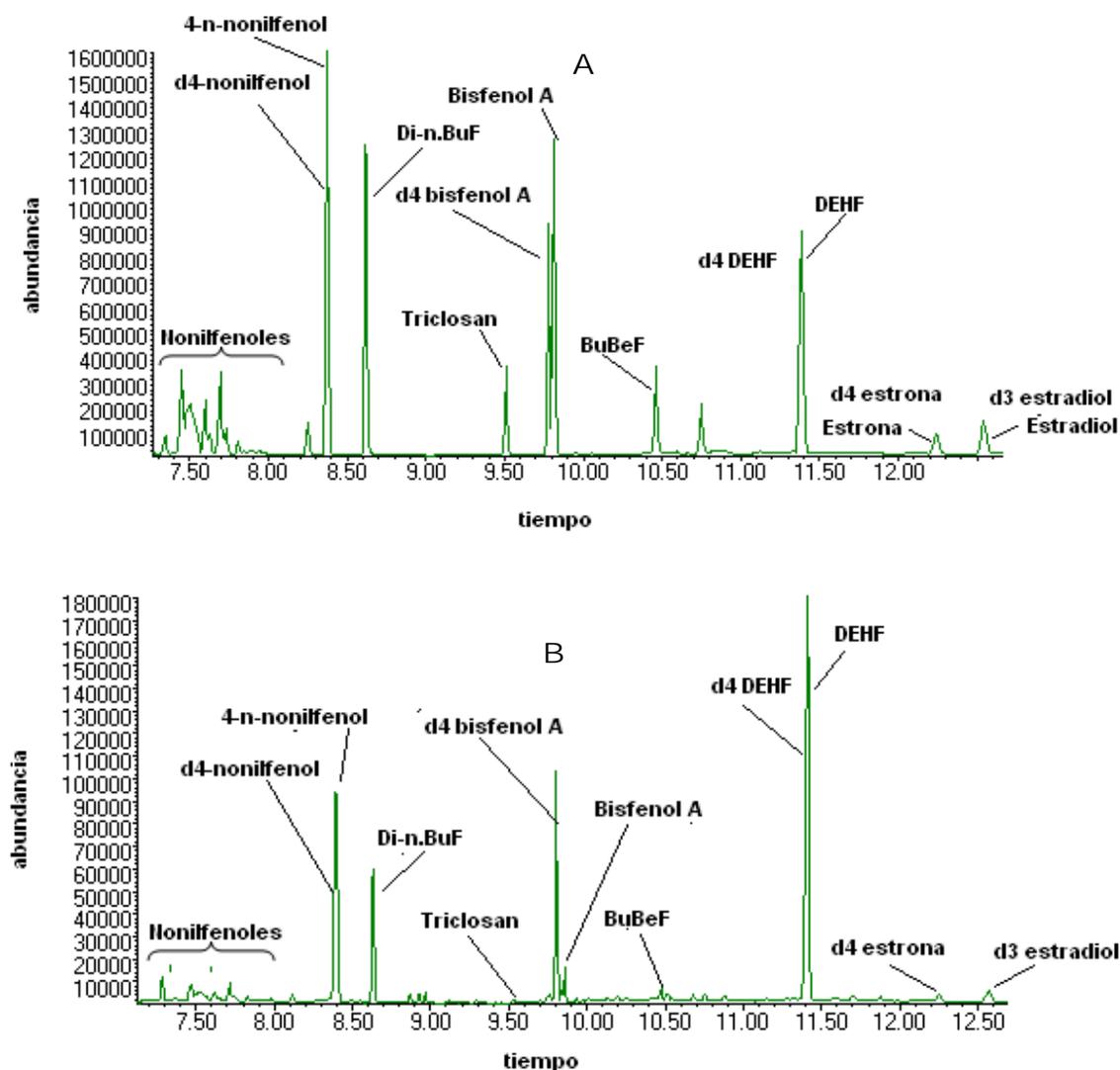
Figura 4.7 Especificidad del método para los fármacos ácidos y carbamazepina
A) estándar B) muestra real



Por otra parte, en el cromatograma correspondiente a los disruptores endócrinos (Figura 4.10), el ruido base es más exacerbado que en la fracción ácida. Ello se debe a que esta fracción es más rica en materia orgánica a causa de la elución con diclorometano-acetona 50:50, lo cual se refleja en una serie de picos diferentes a las señales de los analitos a lo largo del cromatograma. No obstante, esta abundancia de material orgánico no origina interferencias significativas en las señales de los analitos.

Resultados y discusión

Figura 4.8 Especificidad del método para disruptores endócrinos
A) estándar B) muestra real



Los resultados correspondientes a la validación del método analítico llevan a la conclusión que este método cuenta con una exactitud y precisión aceptables, también mostró ser lineal, repetitivo y específico para todos los analitos y estándares de recuperación. Así mismo, se determinaron y cuantificaron los analitos presentes en el material de laboratorio y disolventes mediante la corrida, por triplicado, de dos blancos. Las concentraciones encontradas fueron sustraídas a las obtenidas en las muestras reales para eliminar esa fuente de error. Finalmente se establecieron los límites de detección para los compuestos analizados como tres veces la señal de ruido y se tomando en cuenta la complejidad de la

Resultados y discusión

muestra (entre 0.1 y 1.0 ng/g para fármacos y 1.0 a 25 ng/g para los disruptores endócrinos).

4.3 Análisis de contaminantes emergentes en suelos

Las concentraciones de los contaminantes emergentes fueron cuantificadas en las parcelas estudiadas. En primer lugar, el análisis de estos compuestos se llevó a cabo en las zonas de las parcelas con mayor y menor contenido de materia orgánica (zona alta y zona baja, respectivamente). Posteriormente, se hizo una comparación de las concentraciones obtenidas en las dos clases de suelo y las dos edades bajo riego, relacionándolas con el contenido de materia orgánica en el suelo. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos del análisis del perfil del suelo en cada parcela.

4.3.1 Distribución de los contaminantes emergentes en los terrenos

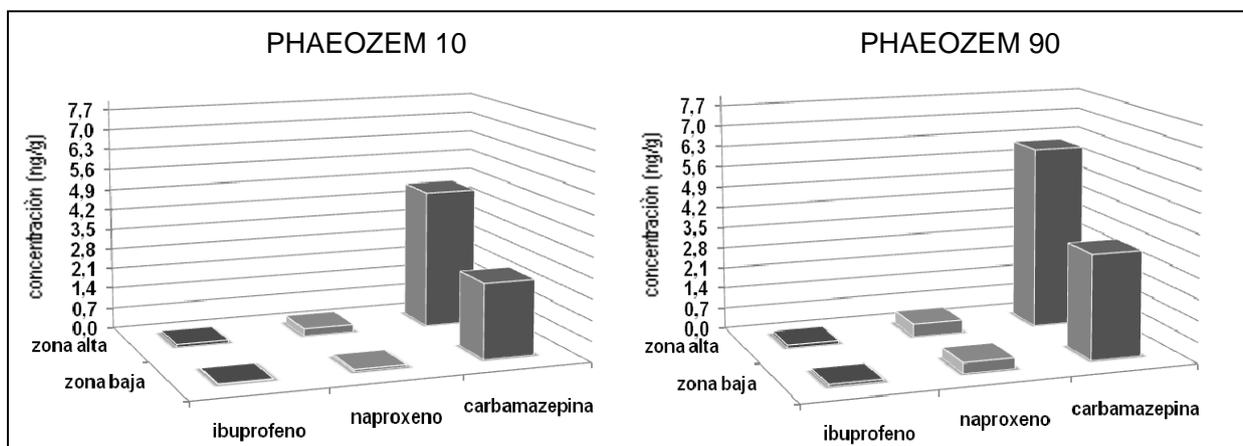
Los contaminantes emergentes analizados se distribuyen en los suelos de las parcelas siguiendo la tendencia de distribución de la materia orgánica, la cual se concentra en la parte alta del terreno adyacente al canal de riego y disminuye conforme se aleja del mismo (apartado 4.1.4.1). En este apartado se muestra de manera comparativa la distribución espacial de los fármacos ácidos, fenoles y ftalatos en las parcelas de los cuatro suelos estudiados.

4.3.1.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina

En el caso de los fármacos ácidos y Carbamazepina, las Figuras 4.10 y 4.11 muestran las concentraciones de los analitos encontradas por encima del límite de detección del método en los cuatro suelos estudiados. El compuesto presente en mayor cantidad fue el antiepiléptico Carbamazepina, seguido por el antiinflamatorio Naproxeno. En contraste, las concentraciones del antipirético Ibuprofeno se hallaron marginalmente por arriba del límite de detección, mientras que Diclofenaco se mantuvo en concentraciones por debajo de este límite en todas las muestras analizadas.

Resultados y discusión

Figura 4.9 Distribución espacial de los fármacos ácidos y Carbamazepina en los suelos de la clase Phaeozem



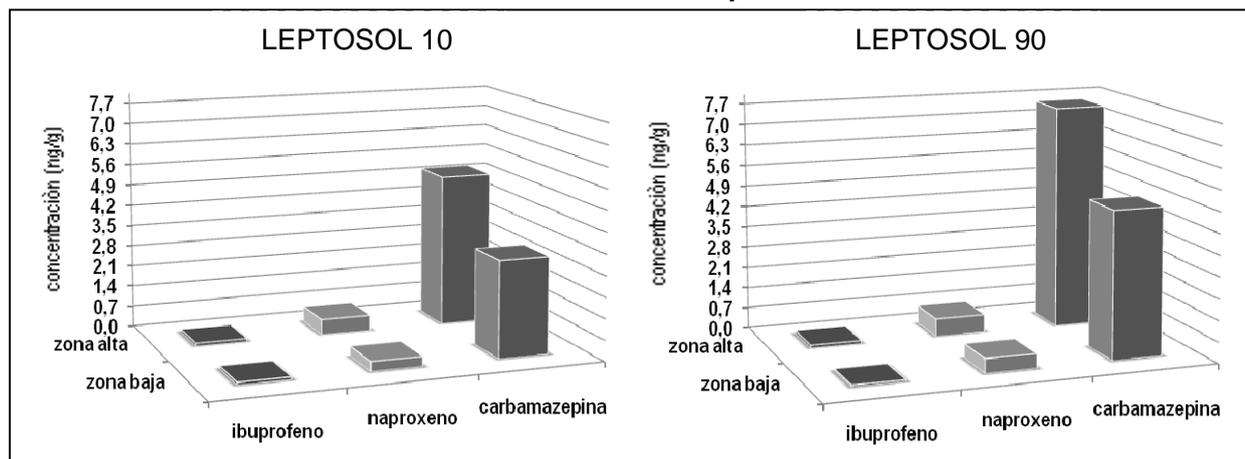
En los suelos de la clase Phaeozem (Figura 4.10), el antiepiléptico Carbamazepina estuvo presente en concentraciones de 4.74 ng/g en la zona alta y 2.55 ng/g en la zona baja del terreno con 10 años bajo riego, en contraste con 6.14 ng/g en la zona alta y 3.49 ng/g en la zona baja del terreno con 90 años bajo riego. Por otro lado, Naproxeno estuvo presente en la parcela con 10 años bajo riego en niveles de 0.27 ng/g en la zona alta del terreno, mientras que en la zona baja la concentración encontrada estuvo por debajo del límite de detección, así mismo, en el terreno con 90 años bajo riego este fármaco se presentó en concentraciones de 0.43 ng/g en la zona alta y 0.35 ng/g en la zona baja. Por último, Ibuprofeno fue cuantificado en la zona alta de ambas parcelas en concentraciones de 0.1 ng/g mientras que en la zona baja de las mismas la concentración encontrada estuvo por debajo del límite de detección.

En la Figura 4.11 se pueden ver las concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina halladas en los suelos de la clase Leptosol, éstas mostraron la misma distribución a la observada en el suelo de la clase Phaeozem. Carbamazepina estuvo presente en la parcela con 10 años bajo riego en niveles de 5.11 ng/g en la zona alta y 3.22 ng/g en la zona baja, mientras que en el terreno con 90 años bajo riego apareció en una concentración de 7.50 ng/g en la zona alta y 4.89 ng/g en la zona baja del mismo. Por otra parte, Naproxeno se encontró en el terreno con 10 años bajo riego en concentraciones de 0.52 ng/g en la zona alta y 0.33 ng/g en la zona baja, mientras que en la parcela con 90 años bajo riego se encontraron 0.61 ng/g en la zona alta y 0.48 ng/g en la zona baja. Por último, Ibuprofeno se cuantificó en concentraciones ligeramente por

Resultados y discusión

arriba del límite de detección del método en la zona alta de los dos terrenos (0.1 ng/g en el de 10 años y 0.12 ng/g en el de 90 años bajo riego), mientras que en la zona baja de los mismos, las concentraciones de este fármaco estuvieron por debajo del límite de detección del método.

Figura 4.10 Distribución espacial de los fármacos ácidos y Carbamazepina en los suelos de la clase Leptosol



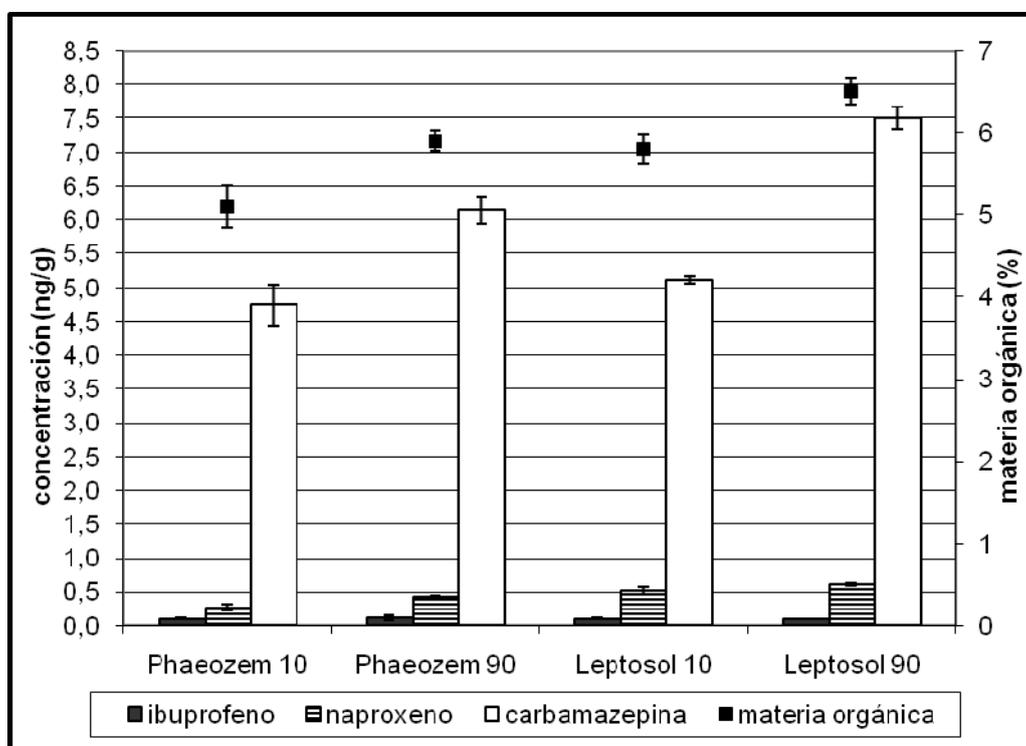
A partir del análisis estadístico se concluye, con un 95% de confianza, que hay diferencia significativa en la concentración de los fármacos entre la zona alta y la zona baja de cada parcela. Esto es debido a que la zona alta de los terrenos, al tener el mayor tiempo de contacto con el agua residual, por ser el sitio de ingreso de ésta en cada evento de riego, concentra a la materia orgánica en la que son retenidos los fármacos ácidos y Carbamazepina por fenómenos de partición (Chefetz *et al.*, 2008).

La Figura 4.12 muestra comparativamente las concentraciones de fármacos ácidos y Carbamazepina encontrados en los cuatro suelos estudiados, así como la concentración de materia orgánica presente en los mismos. Se observa que cuanto mayor es el contenido de materia orgánica en el suelo mayor es la concentración de los fármacos en el mismo. En el suelo Leptosol con 90 años bajo riego, el cual presentó una concentración de materia orgánica de 5.25%, los antiinflamatorios Ibuprofeno y Naproxeno, así como el antiepiléptico Carbamazepina estuvieron presentes en sus concentraciones más altas (0.12, 0.61 y 7.5 ng/g respectivamente). Mientras que en el Phaeozem con 10 años bajo riego, en donde el contenido de materia orgánica fue de 4.21%, los tres fármacos fueron determinados en concentraciones menores (0.1, 0.27 y 4.74 ng/g respectivamente). Con base en el análisis estadístico de los datos en los cuatro suelos analizados se concluye,

Resultados y discusión

con un 95% de confianza, que existe una diferencia significativa en las concentraciones de Carbamazepina y Naproxeno entre los suelos con 10 y 90 años bajo riego. Lo que significa que la presencia de los estos fármacos en el horizonte superficial del suelo está en función del contenido de materia orgánica que ha sido acumulada a través de los años bajo riego con agua residual, en la que los compuestos son retenidos (Scheytt *et al.*, 2005), No obstante, es importante destacar que otras propiedades fisicoquímicas y factores estructurales del suelo son importantes en la retención de estos compuestos orgánicos (Drillia *et al.*, 2005).

Figura 4.11 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina en los suelos analizados (zona alta) y su relación con la materia orgánica



A partir de los resultados mostrados en este apartado se concluye que el fármaco presente en mayor proporción en los suelos de las cuatro parcelas es el antiepiléptico Carbamazepina, seguido por los antiinflamatorios Naproxeno e Ibuprofeno, Diclofenaco, sin embargo, se mantuvo en concentraciones por debajo del límite de detección del método en todos los suelos analizados. Así mismo las concentraciones más elevadas de los fármacos se presentaron en la zona cercana al canal de riego, mostrando gran afinidad por la materia orgánica. Finalmente se encontraron diferencias significativas en

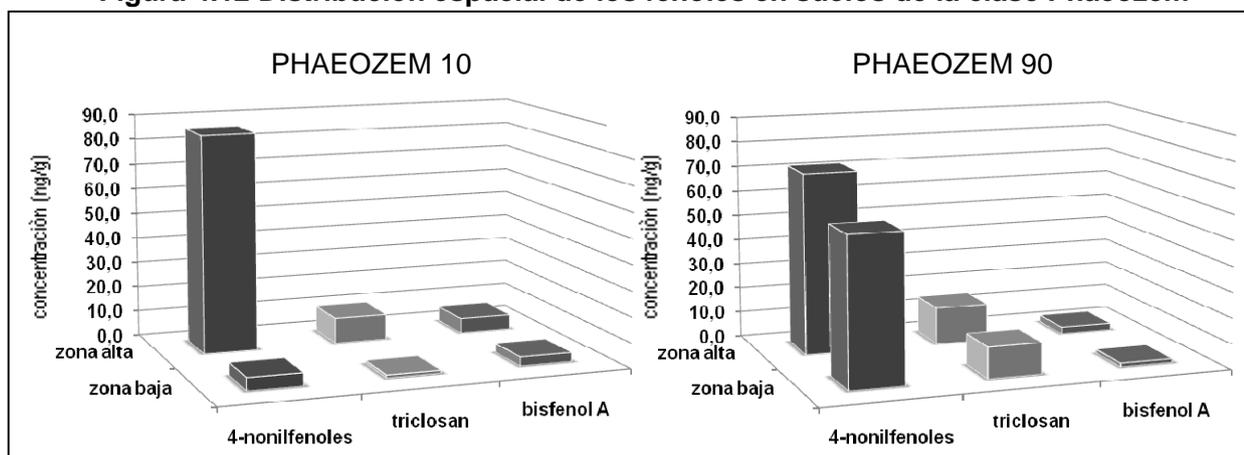
Resultados y discusión

las concentraciones de Carbamazepina y Naproxeno entre las cuatro condiciones. Las concentraciones más elevadas de los compuestos estuvieron presentes en los suelos con 90 años bajo riego.

4.3.1.2 Fenoles

Los compuestos fenólicos, por su parte, presentaron una distribución en los suelos de las parcelas estudiadas similar a la de los fármacos. La Figura 4.13 muestra las concentraciones de los tres fenoles en la zona alta y baja de los terrenos que cuentan con suelos de la clase Phaeozem. En el terreno con 10 años bajo riego los 4-nonilfenoles fueron cuantificados en concentraciones de 85.6 ng/g en la zona alta y 4.9 ng/g en zona baja, por otra parte, en el terreno con 90 años bajo riego las concentraciones encontradas fueron de 71.8 ng/g en la zona alta y 58.2 ng/g en la zona baja. En el caso de Bisfenol A y Triclosán, en el terreno con 10 años bajo riego estos compuestos fueron encontrados en niveles de 5.93 y 10.1 ng/g respectivamente, en la zona alta del terreno, mientras que en la zona baja fueron encontradas concentraciones de 3.6 y 1.22 ng/g, respectivamente. Por otro lado, en el terreno con 90 años bajo riego Triclosán y Bisfenol A estuvieron presentes en concentraciones de 14.8 y 2.75 ng/g, respectivamente, en la zona alta y 12.2 y 1.54 ng/g, respectivamente, en la zona baja.

Figura 4.12 Distribución espacial de los fenoles en suelos de la clase Phaeozem

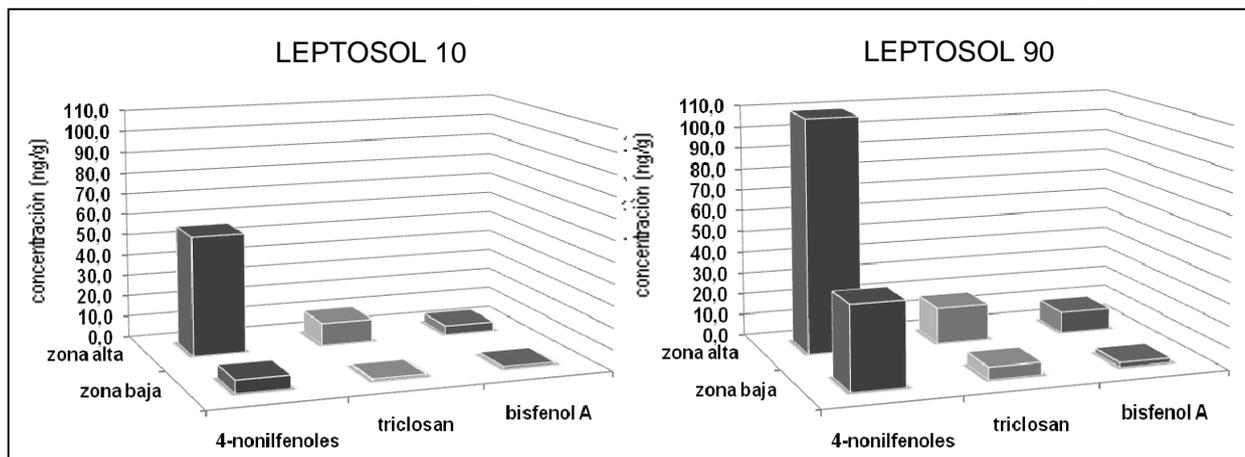


La Figura 4.14 muestra las concentraciones de los fenoles en los terrenos que corresponden a los suelos de la clase Leptosol. En la parcela con 10 años bajo riego las concentraciones encontradas de 4-nonilfenoles, Bisfenol A y Triclosán en la zona alta del terreno fueron de 56.24, 4.24 y 10.49 ng/g, respectivamente, mientras que en la zona baja del mismo las concentraciones encontradas fueron de 6.14, 1.01 y 0.92 ng/g

Resultados y discusión

respectivamente. Por otro lado, en la parcela con 90 años bajo riego los 4-nonilfenoles, Bisfenol A y Triclosán en la zona alta del terreno estuvieron presentes en concentraciones de 109, 9.84 y 16.7 ng/g, respectivamente, mientras que en la zona baja del mismo estos compuestos fueron cuantificados en concentraciones de 38.4, 2.18 y 5.74 ng/g, respectivamente.

Figura 4.13 Distribución espacial de los fenoles en suelos de la clase Leptosol

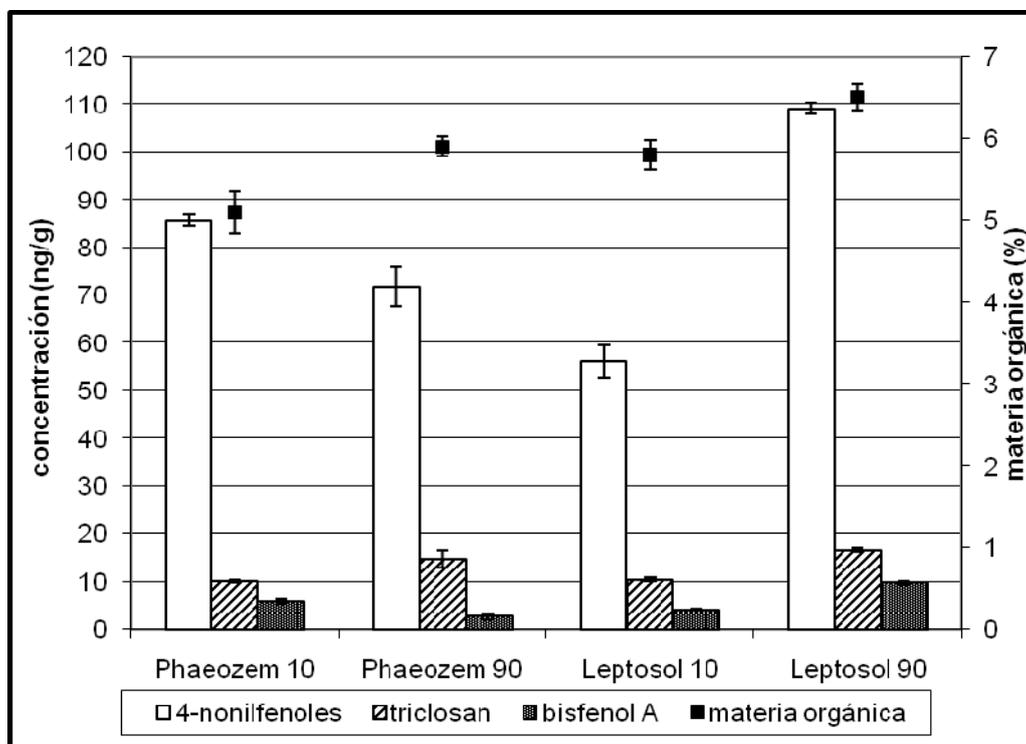


Con base en el análisis estadístico se concluye, con un 95 % de confianza, que hay diferencia significativa en las concentraciones de los fenoles entre la zona alta y la zona baja de cada parcela. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en otros estudios, en los cuales se encontró que 4-nonilfenoles, Triclosán y Bisfenol A se asocian a la materia orgánica de suelos regados con agua residual o fertilizados con biosólidos (Krahe *et al.*, 2005; Fent *et al.*, 2003; Höllrigl-Rosta *et al.*, 2003; Samsøe-Pedersen, 2003).

En la Figura 4.15 se comparan las concentraciones de los fenoles encontradas en los cuatro suelos estudiados y se relacionan con el contenido de materia orgánica de los mismos. Las concentraciones más altas de los 4-nonilfenoles, Triclosán y Bisfenol A (109, 16.7 y 9.84 ng/g, respectivamente) se encontraron en el suelo Leptosol con 90 años bajo riego, el cual cuenta con un contenido de materia orgánica de 6.5%. Por otra parte, la menor concentración de 4-nonilfenoles (56.2 ng/g) está presente en el suelo Leptosol con 10 años bajo riego, mientras que las menores concentraciones de Triclosán y Bisfenol A (10.1 y 2.75 ng/g, respectivamente) están en los suelos Phaeozem con 10 y 90 años bajo riego, respectivamente.

Resultados y discusión

Figura 4.14 Concentraciones de los fenoles en los suelos analizados (zona alta) y su relación con la materia orgánica



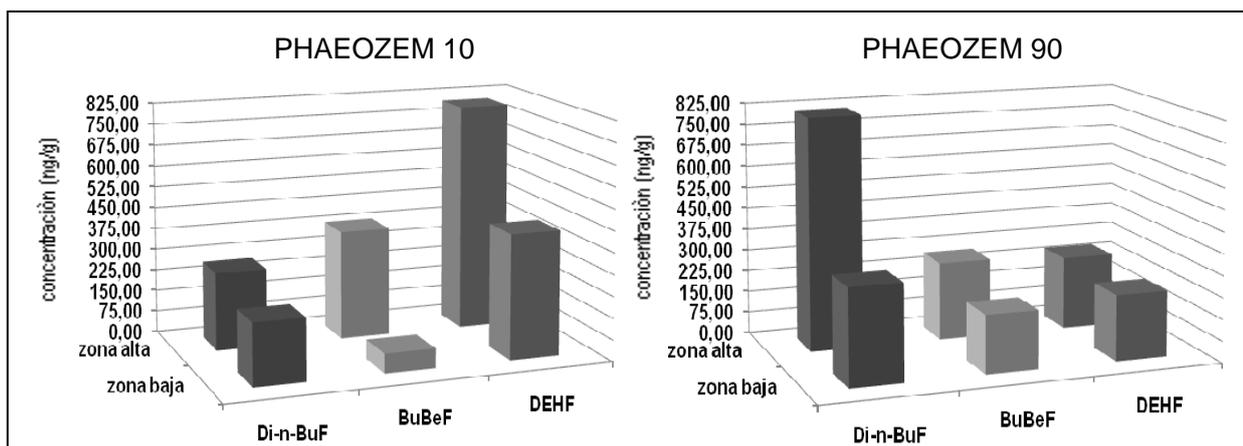
El análisis estadístico muestra, con un 95% de confianza, que existen diferencias significativas en la concentración de 4-nonilfenoles entre las clases de suelo y las antigüedades bajo riego. En el caso de Triclosán y Bisfenol A, el análisis estadístico encontró, con un 95% de confianza, diferencias significativas en la concentración de los compuestos únicamente entre los suelos con diferentes antigüedades bajo riego y no entre clases de suelo. Se puede concluir de manera general que la presencia y distribución de los fenoles en las parcelas está en función del contenido de materia orgánica, encontrándose las mayores concentraciones de los contaminantes en la zona con mayor contenido de materia orgánica (zona alta). Así mismo, las mayores concentraciones de los compuestos fenólicos fueron encontradas en el suelo con mayor contenido de materia orgánica. Sin embargo, es importante tener en mente que otros componentes del suelo como pH, capacidad de intercambio catiónico y textura, juegan un papel importante en la retención de estos compuestos (Krahe *et al.*, 2005).

Resultados y discusión

4.3.1.3 Ftalatos

La Figura 4.16 muestra las concentraciones de los ftalatos en las parcelas correspondientes al suelo de la clase Phaeozem con 10 y 90 años bajo riego. En el terreno con 10 años bajo riego los compuestos Di-n-butil ftalato (Di-n-BuF), Butilbencil ftalato (BuBeF) y Di-2(etilhexil) ftalato (DEHF) fueron encontrados en concentraciones de 272, 382 y 800 ng/g, respectivamente, en la zona alta. En la zona baja del mismo terreno las concentraciones presentes fueron de 215, 67.9 y 435 ng/g, respectivamente. Por otra parte, en el terreno con 90 años bajo riego se determinaron concentraciones de Di-n-BuF, BuBeF y DEHF de 812, 273 y 256 ng/g, respectivamente, en la zona alta de la parcela, mientras que en la zona baja de la misma los ftalatos estuvieron presentes en concentraciones de 334, 202 y 229 ng/g, respectivamente.

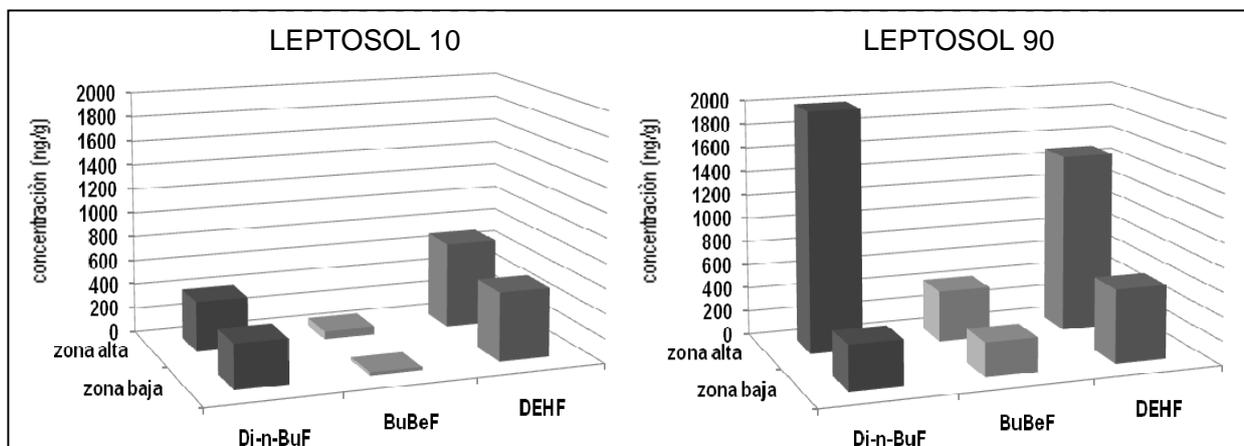
Figura 4.15 Distribución espacial de los ftalatos en suelos de la clase Phaeozem



En la Figura 4.17 se muestran las concentraciones obtenidas de los ftalatos en los suelos de la clase Leptosol con 10 y 90 años bajo riego. En el terreno con 10 años bajo riego las concentraciones en la zona alta fueron de 407 ng/g de Di-n-BuF, 64.4ng/g de BuBeF y 703 ng/g de DEHF, mientras que en la zona baja del mismo las concentraciones obtenidas fueron de 359 ng/g de Di-n.BuF, 26.1 ng/g de BuBeF y 557 ng/g de DEHF. Por su parte, en el terreno con 90 años bajo riego los ftalatos Di-n-BuF, BuBeF y DEHF fueron cuantificados en concentraciones de 2008, 426 y 1485 ng/g, respectivamente, en la zona alta, mientras que en la zona baja del mismo terreno las concentraciones encontradas fueron de 368, 281 y 609 ng/g, respectivamente.

Resultados y discusión

Figura 4.16 Distribución espacial de los ftalatos en suelos de la clase Leptosol



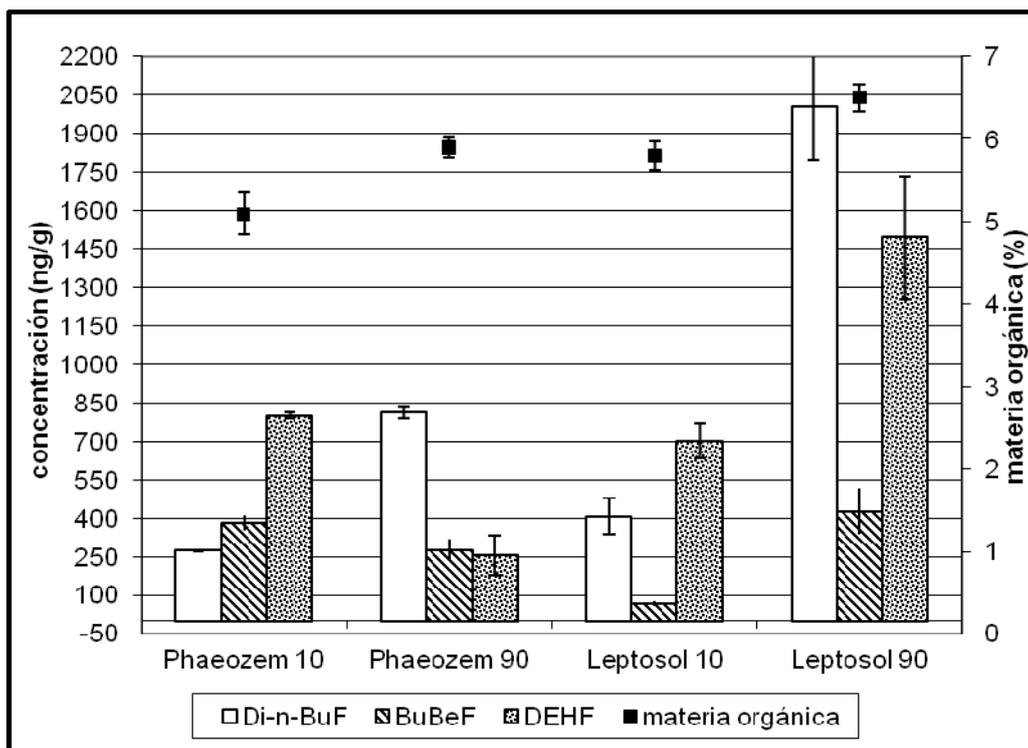
Los resultados obtenidos en este estudio son consistentes con los encontrados por Xiao-Yu *et al.*, y Xu *et al.*, en suelos agrícolas de China. Sin embargo, de acuerdo con el análisis estadístico se concluye, con un 95% de confianza, que no todos los compuestos presentan diferencias significativas en sus concentraciones entre la zona alta y la zona baja de los terrenos. Por un lado, en el suelo de la clase Phaeozem las concentraciones de Di-n-BuF presentaron diferencias significativas entre las dos zonas solamente en el terreno con 90 años bajo riego, mientras que las concentraciones de DEHF y BuBeF presentaron diferencias significativas entre las dos zonas únicamente en el suelo con 10 años bajo riego. Por otro lado, en los suelos de la clase Leptosol las diferencias significativas en las concentraciones de los tres ftalatos entre las dos zonas se presentaron solo en el terreno con 90 años bajo riego. Este comportamiento es debido a que los ftalatos, por su uso intensivo y fácil lixiviación del material del cual proceden, son considerados como contaminantes ubicuos y es fácil encontrarlos en cualquier matriz sin un patrón definido. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que estos compuestos tienen afinidad por la materia orgánica del suelo ($K_{oc} = 4.19$ para Di-n-BuF, 4.23 para BuBeF y 5.7 para DEHF), ya que las concentraciones más altas fueron encontradas en la zona con mayor contenido de este componente en todos los terrenos.

Finalmente, la Figura 4.18 muestra el comportamiento de los ftalatos en las cuatro condiciones estudiadas y su relación con la materia orgánica. La mayor concentración de Di-n-BuF, BuBeF y DEHF (2008, 426 y 1495 ng/g, respectivamente) corresponde al suelo Leptosol con 90 años bajo riego, el cual tiene la mayor concentración de materia orgánica (6.5%) de los cuatro suelos.

Resultados y discusión

Las concentraciones mínimas de los ftalatos (273 ng/g de Di-n-BuF, 64.5 ng/g de BuBeF y 256 ng/g de DEHF) estuvieron presentes en los suelos Phaeozem con 10 años, Leptosol con 10 años y Phaeozem con 90 años bajo riego, respectivamente.

Figura 4.17 Concentraciones de los ftalatos en los suelos analizados (zona alta) y su relación con la materia orgánica



Se concluye que los ftalatos están presentes en todas las parcelas estudiadas y son afines a la materia orgánica, mostrando las mayores concentraciones en las zonas altas de cada parcela y en el suelo con mayor contenido de materia orgánica. Sin embargo, el análisis de estos compuestos está siempre sujeto a interferencias ocasionadas por su ubicuidad.

4.3.1.4 Hormonas

Las concentraciones de los compuestos estrogénicos Estrona y 17β Estradiol se mantuvieron por debajo del límite de detección del método en todos los suelos analizados. De acuerdo con otros autores, la ausencia de estos compuestos de origen natural se debe a que son rápidamente biodegradados por los microorganismos nativos del suelo (Fan *et al.*, 2007; Mansell *et al.*, 2004; Colucci *et al.*, 2001), de tal modo que siete días después

Resultados y discusión

del riego las concentraciones de hormonas son tan bajas que no pueden ser detectadas por el equipo.

4.3.2 Concentración de los contaminantes emergentes en los suelos prístinos

Las concentraciones de los contaminantes obtenidas en los suelos que no han sido regados con agua residual cruda o agua residual infiltrada (BG1 y BG2) se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Concentración de los contaminantes emergentes en los suelos prístinos

Compuesto	Concentración (ng/g)		Compuesto	Concentración (ng/g)	
	BG1	BG2		BG1	BG2
Ibuprofeno	< LDD	< LDD	Bisfenol A	< LDD	2.11
Naproxeno	< LDD	< LDD	^a Di-n-BuF	247	219
Diclofenaco	< LDD	< LDD	^b BuBeF	< LDD	< LDD
Carbamazepina	< LDD	< LDD	^c DEHF	450	503
4-nonilfenoles	3.17	7.12	Estrona	< LDD	< LDD
Triclosán	1.93	< LDD	Estradiol	< LDD	< LDD

a Di-n-BuF: Di-n-butilbencil ftalato

b BuBeF: Butilbencil ftalato

c DEHF: Di-2(etilhexil) ftalato

< LDD: debajo del límite de detección

En ambos suelos las concentraciones de los fármacos ácidos, Carbamazepina y las hormonas se encuentran por debajo del límite de detección del método. Sin embargo, en el suelo BG1 fue posible detectar Triclosán en concentraciones de 1.93 ng/g. Así mismo, en ambos suelos se detectaron 4-nonilfenoles, Di-n-BuF y DEHF. La presencia de estos compuestos en suelos que no son regados con agua residual o con agua subterránea producida por la infiltración de la primera es prueba de la ubicuidad de estos compuestos (Soares *et al.*, 2008; Peijnenburg *et al.*, 2006; Glaser, 2004; Fromme *et al.*, 2002). Más aún, estudios recientes demostraron que compuestos como los 4-nonilfenoles, octilfenoles y nonilfenoles etoxilados son capaces de volatilizar en matrices líquidas y migrar hacia otras matrices (Xie *et al.*, 2006).

Resultados y discusión

4.3.3 Balance de materia en el sistema

A partir de los resultados obtenidos de la concentración de contaminantes emergentes estudiados en suelo, mostrados en el apartado anterior, se procedió a hacer un balance de masa de cada uno de estos compuestos. Este balance se enfocó en la comparación de la cantidad de sustancia entrando al sistema a través del agua residual empleada para riego y la cantidad presente en el suelo siete días después del evento de riego.

La cantidad de compuestos orgánicos presentes en el volumen de agua empleado para regar una hectárea de terreno con una lámina de riego de 26 cm (CONAGUA, 2005) fue calculada a partir de las concentraciones reportadas por Gibson *et al.*, en el 2007, en agua residual cruda. La Tabla 4.12 muestra de manera comparativa las cantidades de los contaminantes emergentes presentes en el volumen total de agua que irriga una hectárea de cada parcela y las cantidades máxicas promedio de los compuestos en los cuatro suelos estudiados.

Tabla 4.12 Balance de materia de los contaminantes emergentes presentes en el agua residual y el suelo

Compuesto	Cantidad presente en agua (g)	Cantidad presente en los suelos (g)			
		Phaeozem 10 años	Phaeozem 90 años	Leptosol 10 años	Leptosol 90 años
Ibuprofeno	11.4	0.06	0.11	0.11	0.07
Naproxeno	39.6	0.17	0.45	0.50	0.5
Diclofenaco	4.47	0	0	0	0
Carbamazepina	0.53	4.71	7.06	5.98	6.9
4-nonilfenoles	58.2	45	74.8	36.5	67.9
Triclosán	5.3	5.63	15.5	6.67	10.3
Bisfenol A	6.5	4.73	2.47	3.07	5,53
BuBeF	3.22	223	273	53	325
DEHF	1825	613	278	738	968
Estrona	0.21	0	0	0	0
17 β Estradiol	0.06	0	0	0	0

Resultados y discusión

Para el cálculo de la cantidad presente en el suelo de cada compuesto por hectárea se multiplicaron las concentraciones promedio encontradas en las parcelas analizadas por la densidad aparente de cada suelo y por los 10 cm que representan la profundidad a la que se tomó la muestra.

En la Tabla 4.12 se observa que la cantidad de los fármacos ácidos encontrada en el suelo es significativamente menor a la presente en el agua residual. Esto significa que estos compuestos no son retenidos en los horizontes superficiales y migran hacia horizontes subyacentes, o bien que son degradados por los microorganismos nativos del suelo o incluso por la luz solar. De acuerdo con Duaghton *et al.*, 1999, Yu *et al.*, 2006 y Kimura *et al.*, 2007, la principal ruta de degradación de los fármacos observada en las plantas de tratamiento de aguas residuales es la biodegradación aerobia, sin embargo, en suelo la información es aún escasa. Buser *et al.*, 1999, encontraron que el antiinflamatorio Ibuprofeno es degradado en agua superficial en un periodo aproximado de 20 días, este proceso tiene un efecto sinérgico con la luz solar. La biodegradación encontrada por este autor puede ser más rápida en el suelo superficial que en agua, debido a la diversidad microbiológica presente en esta matriz (Velagalati, 1997). Por otra parte, el antipirético Diclofenaco es rápidamente fotodegradado por la acción de la luz ultravioleta del sol. Andreozzi *et al.*, 2003, encontraron que Diclofenaco tiene un periodo de vida medio de 5 días en agua residual irradiada con rayos ultravioleta, lo que sugiere que este fármaco es degradado durante el transporte del agua residual desde la Ciudad de México y en los canales de riego. Buser *et al.*, 1998, encontraron que hasta un 90% de Diclofenaco puede ser fotodegradado por la luz del sol en una hora. La velocidad de degradación reportada por este autor puede ser similar a la que se presenta en el suelo, ya que la penetrabilidad de la luz ultravioleta en agua superficial es similar a la de los primeros milímetros del suelo. Naproxeno, por su parte, es degradado a su correspondiente naftol y hasta mineralizado por los microorganismos del suelo (Topp *et al.*, 2008). De acuerdo con Siemens *et al.*, 2008, el pH neutro de los suelos del Valle de Tula propicia que este fármaco se encuentre en su estado aniónico (pK_a 4.15), en el cual se asocia en menor medida con la materia orgánica y las arcillas migrando hacia los horizontes subyacentes del suelo. Así mismo, DellaGreca *et al.*, 2004, encontraron que Naproxeno es susceptible a fotodegradarse en agua en un promedio de 72 horas. Por otro lado, Carbamazepina es el compuesto que presenta mayor acumulación en el suelo receptor de las aguas residuales, principalmente en los suelos con 90 años bajo riego, en los que se ha

Resultados y discusión

acumulado 7 g/ha en los diez primeros centímetros del suelo. A partir de estos resultados se estimó que la acumulación de Carbamazepina en el suelo puede ser de aproximadamente 0.08 g/ha año en los diez primeros centímetros del suelo. En contraste, la carga de Carbamazepina entrando al suelo por medio del agua residual fue calculada en 6.36 g/ha año en los diez primeros centímetros del suelo. A partir del cálculo anterior se puede inferir que cerca del 2% de la cantidad del antiepiléptico Carbamazepina que llega al suelo se acumula, mientras que el resto puede ser degradado o migrar hacia los horizontes subyacentes del suelo. Al respecto, Andreozzi *et al.*, 2003, encontraron que Carbamazepina es poco fotosensible, teniendo periodos de vida media de hasta 100 días bajo radiación ultravioleta. Más aún, Kreuzinger *et al.*, 2004, encontraron remociones menores al 35% en plantas de tratamiento de aguas residuales con tratamiento secundario y en bancos de filtración. Es por ello que Carbamazepina ha sido clasificado como un contaminante recalcitrante y como marcador de contaminación antropogénica en fuentes de suministro de agua (Clara *et al.*, 2004).

En el caso de los fenoles, la Tabla 4.12 muestra que la cantidad de Bisfenol A aportada por el agua residual a los cuatro suelos permanece casi en su totalidad en los primeros 10 centímetros del suelo, al igual que 4-nonilfenoles en los suelos con 10 años bajo riego. De igual modo, se observa una ligera acumulación de Triclosán en los cuatro suelos y 4-nonilfenoles en los suelos con 90 años bajo riego, lo cual puede provenir de riegos anteriores o de deposición por el aire. Debido a sus características no polares, todos los compuestos se asocian fuertemente con la materia orgánica del suelo en el siguiente orden: Triclosán > 4-nonilfenoles > Bisfenol A (pK_{oc} = 4.6, 3.97 y 3.0, respectivamente), en función de la difusión del agua residual durante el riego (Düring *et al.*, 2002). De acuerdo con la literatura, los procesos de remoción de los fenoles en el suelo son principalmente la biodegradación y la fotodegradación. Estudios previos muestran que los compuestos fenólicos aquí estudiados son susceptibles de ser biodegradados y fotolisados en un periodo relativamente corto (Ying *et al.*, 2007; Roberts *et al.*, 2006; Ying *et al.*, 2005a; Xia *et al.*, 2004; Mezcua *et al.*, 2004; Fent *et al.*, 2003; Latch *et al.*, 2003; Staples *et al.*, 1997). Es por ello que se hace necesario realizar posteriores pruebas de biodegradabilidad de estos compuestos tanto en el agua residual como en los suelos del Valle de Tula.

Finalmente, en la Tabla 4.12 se observa que puede haber acumulación de Butibencil ftalato en los primeros 10 centímetros del suelo, ya que la cantidad encontrada de este compuesto en el suelo es mayor a la presente en el agua de riego. De acuerdo con la

Resultados y discusión

literatura, los suelos con alto contenido de materia orgánica tienden a secuestrar a las moléculas de ftalatos mediante fenómenos de partición, dejándolas inaccesibles a los microorganismos degradadores (Xu *et al.*, 2008). En contraste, la cantidad de DEHF presente en el suelo es menor a la aportada por el agua residual, lo cual puede sugerir la migración de este compuesto hacia los horizontes subyacentes del suelo o su degradación por acción de los microorganismos. Los estudios acerca del destino de los ftalatos en el medio ambiente apuntan a la biodegradación como el principal mecanismo en la remoción de estos compuestos (Juneson *et al.*, 2001; DiGennaro *et al.*, 2005). En el caso del suelo, la biodegradación aerobia es determinante, mientras que la hidrólisis química y la fotólisis son menos importantes.

4.3.4 Distribución de los contaminantes emergentes a través del perfil de suelo

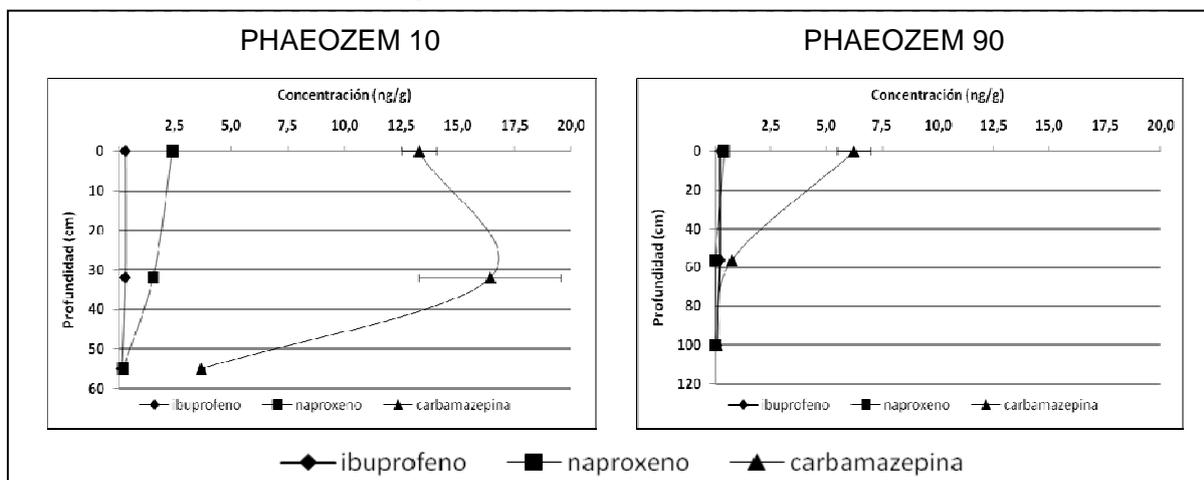
En la etapa final del experimento los contaminantes emergentes en estudio fueron cuantificados en cada terreno a tres profundidades del perfil de suelo, correspondientes a los tres primeros horizontes, con la finalidad de conocer si los compuestos son acumulados en el horizonte superficial o hay migración de éstos hacia el acuífero. Las concentraciones de los compuestos estudiados tendieron a disminuir a medida que aumenta la profundidad del suelo. En los siguientes apartados se muestran las concentraciones obtenidas de los fármacos ácidos y Carbamazepina, fenoles y ftalatos en los horizontes a través del perfil de suelo y se hace una discusión con base en la literatura.

4.3.4.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina

Las concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina fueron reducidas de manera significativa conforme aumenta la profundidad de cada perfil. Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran las concentraciones de los fármacos a través del perfil en los suelos estudiados.

Resultados y discusión

Figura 4.18 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina a través del perfil en los suelos Phaeozem

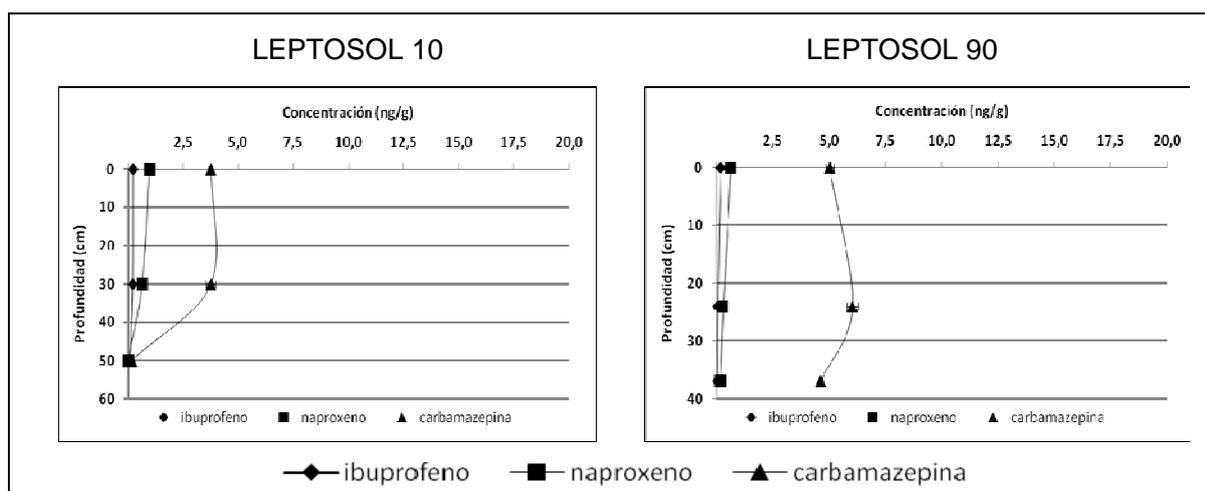


De acuerdo con la Figura 4.19, el antiinflamatorio Ibuprofeno se acumula en el horizonte superficial de los suelos de la clase Phaeozem y Leptosol con 10 y 90 años bajo riego. Las concentraciones de este fármaco se encuentran marginalmente por encima del límite de detección del método en el horizonte superficial (0.3 ng/g en Phaeozem con 10 años, 0.22 ng/g en Phaeozem con 90 años, 0.22 ng/g en Leptosol con 10 años y 0.18 ng/g, en Leptosol con 90 años bajo riego) y están por debajo del límite de detección en los horizontes subyacentes. Por su parte, Naproxeno se acumula en el horizonte superficial de los cuatro perfiles. En el suelo Phaeozem con 10 años bajo riego la concentración del fármaco disminuyó desde 2.43 ng/g en el horizonte superficial a 1.53 ng/g en el horizonte de transición AC y hasta 0.2 ng/g en el horizonte C. En el suelo Leptosol con 90 años bajo riego la reducción se dio desde 0.64 ng/g en el horizonte arable a 0.29 ng/g en el horizonte subyacente y hasta 0.19 ng/g en el regolito. Por otro lado, en los suelos Phaeozem con 10 años y Leptosol con 90 años bajo riego Naproxeno estuvo presente en el horizonte superficial en concentraciones de 0.37 y 0.98 ng/g, respectivamente, las cuales decrecieron hasta por debajo del límite de detección en los horizontes inferiores. El antiepiléptico Carbamazepina, por su parte, fue encontrado en los horizontes superficiales de los suelos Phaeozem con 90 años y Leptosol con 10 años bajo riego en concentraciones de 6.22 y 3.74 ng/g, respectivamente, estas concentraciones se vieron disminuídas hasta por debajo del límite de detección del método en los horizontes subyacentes. En cambio, en los suelos Phaeozem con 10 años y Leptosol con 90 años bajo riego este compuesto fue menos acumulado en el horizonte superficial. En el suelo

Resultados y discusión

Phaeozem con 10 años la concentración de este fármaco fue de 13.28 ng/g observándose un aumento de la misma hasta 16.41 ng/g en el horizonte AC y finalmente una caída hasta 3.65 ng/g en el horizonte C. En el suelo Leptosol con 90 años bajo riego la concentración en el horizonte superficial de 5.03 ng/g aumentó hasta 6.03 ng/g en el horizonte subyacente y 4.62 ng/g en el horizonte de transición AC.

Figura 4.19 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina a través del perfil en los suelos Leptosol



El principal mecanismo de remoción de estos compuestos en el suelo es la biodegradación aerobia (Kümmerer, 2001), la cual se da en la zona radicular del mismo. Los fármacos ácidos pueden presentar partición hacia la materia orgánica del suelo, sin embargo, este fenómeno es dependiente del pH y la concentración de materia orgánica en el suelo e incluso de la precipitación pluvial en el sitio (Oppel *et al.*, 2004; Drillia *et al.*, 2005). Naproxeno e Ibuprofeno han mostrado ser móviles en suelos característicos del Valle de Tula (Siemens *et al.*, 2008), en donde los valores de pH de neutros a alcalinos favorecen la disociación de estos fármacos (pK_a 4.15 y 4.37, respectivamente) a su estado de anión, en el cual no pueden ser adsorbidos en las arcillas con carga negativa, asociándose pobremente con la materia orgánica y lixiviando hacia los horizontes subyacentes. Carbamazepina, por su parte, presenta acumulación en el horizonte superficial de los suelos analizados, excepto en el suelo Leptosol con 90 años bajo riego. Dichos resultados son consistentes con los reportados en otros estudios (Chefetz *et al.*, 2008; William *et al.*, 2006). Carbamazepina muestra poca biodegradación en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Ternes *et al.*, 2007; Clara *et al.*, 2004; Heberer,

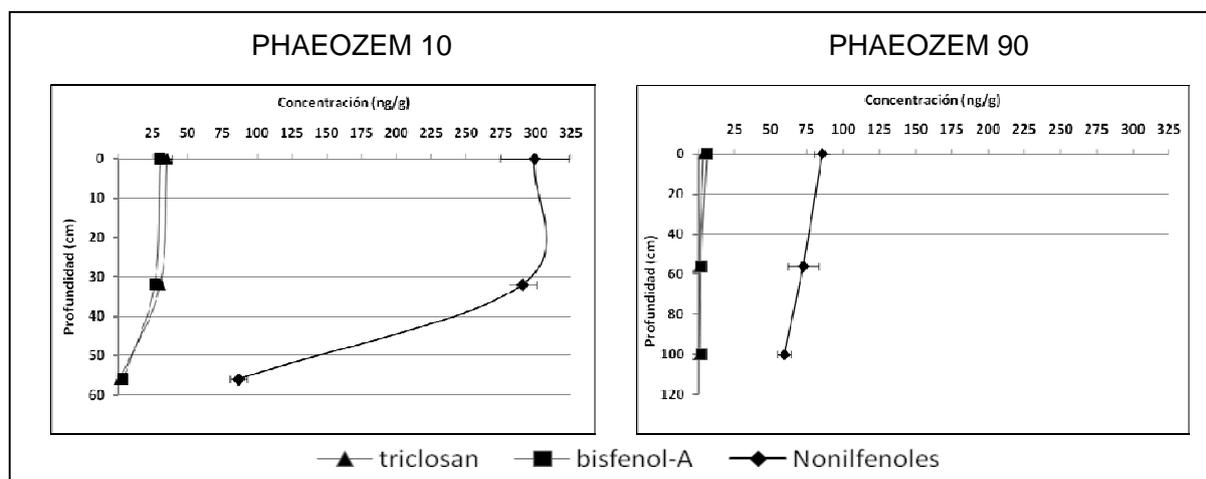
Resultados y discusión

2002), por lo tanto se espera una incipiente biodegradación en el suelo. Sin embargo, debido a su valor de constante de disociación (pK_a 13.9) se estima que puede haber una mayor asociación con la materia orgánica y adsorción en las arcillas. Los suelos en donde hay mayor retención del antiepiléptico en el horizonte superficial (Phaeozem con 90 años y Leptosol con 10 años bajo riego) cuentan con texturas finas, en las que prevalecen las arcillas y limos en donde este fármaco puede retenerse.

4.3.4.2 Fenoles

En el caso de los compuestos fenólicos, se observó poca acumulación de 4-nonilfenoles a través del perfil de suelo, por lo que no es de extrañar su presencia en los acuíferos del Valle de Tula (Gibson *et al.*, 2007). En contraste, se presentaron retenciones casi completas de Triclosan y Bisfenol A en el horizonte superficial del suelo, En la Figuras 4.21 y 4.22 se muestran las concentraciones obtenidas de estos compuestos en diferentes profundidades de los perfiles en ambas clases de suelo.

Figura 4.20 Concentraciones de los fenoles a través del perfil en los suelos Phaeozem

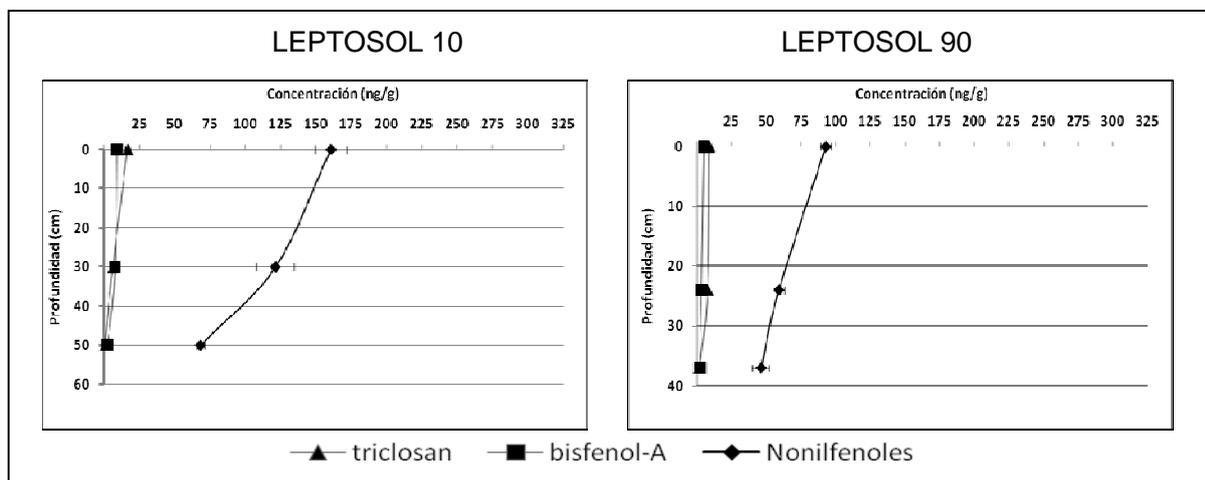


Las concentraciones de 4-nonylfenoles encontradas en el horizonte arable de los suelos Phaeozem con 10 y 90 años bajo riego fueron de 299 y 85.6 ng/g, respectivamente, las cuales disminuyen de manera incipiente hasta 290 y 72.4 ng/g, respectivamente, en el horizonte inferior y finalmente hasta 86.4 y 59.3 ng/g, respectivamente, en el horizonte C. En cambio, en los suelos Leptosol con 10 y 90 años bajo riego, las concentraciones de estos compuestos se vieron reducidas desde valores de 161 y 92.9 ng/g, respectivamente, en el horizonte superficial hasta 122 y 58.9 ng/g, respectivamente, en el

Resultados y discusión

horizonte Ap2, y finalmente hasta 68.33 y 46.13 ng/g en el horizonte Cw y AC, en cada suelo.

Figura 4.21 Concentraciones de los fenoles a través del perfil en los suelos Leptosol



Triclosán, por su parte, mostró alta retención en los horizontes superficiales de los suelos Phaeozem y Leptosol con 10 años bajo riego. En estos suelos, Triclosán estuvo presente en el horizonte superficial en concentraciones de 35.2 y 9.31 ng/g, respectivamente, las cuales disminuyeron hasta 26.1 y 7.89 ng/g en el horizonte subyacente y hasta 3.48 y 2.48 ng/g, respectivamente, en el horizonte C. En los suelos Phaeozem y Leptosol con 90 años bajo riego las concentraciones de Triclosán determinadas en el horizonte A de cada suelo fueron de 3.26 y 16.7 ng/g, respectivamente, mismas que disminuyeron a 0.43 y 6.24 ng/g en los horizontes AB y Ap2, respectivamente, y hasta 0.4 y 0.58 ng/g en los horizontes BC y AC, respectivamente. Bisfenol A fue encontrado en el horizonte superficial de los suelos Phaeozem y Leptosol con 10 años bajo riego en concentraciones de 30.1 y 9.31 ng/g, respectivamente, las cuales se redujeron hasta 3.48 y 2.49 ng/g, respectivamente, en el horizonte C. En tanto que en los suelos con 90 años bajo riego las concentraciones encontradas en el horizonte superficial fueron de 5.97 ng/g en el suelo Phaeozem y 5.11 ng/g en el suelo Leptosol. Estas concentraciones disminuyeron hasta 1.82 y 2.22 ng/g, respectivamente, en los horizontes subyacentes.

Los 4-nonylfenoles son compuestos biodegradables en suelos bajo condiciones aerobias predominantemente (Roberts *et al.*, 2006), las mayores remociones se presentan en los horizontes superficiales y en mayor proporción en los suelos con texturas franca y franco-arcillo-arenosa, los cuales, permiten una mejor aireación. Los 4-nonylfenoles son retenidos

Resultados y discusión

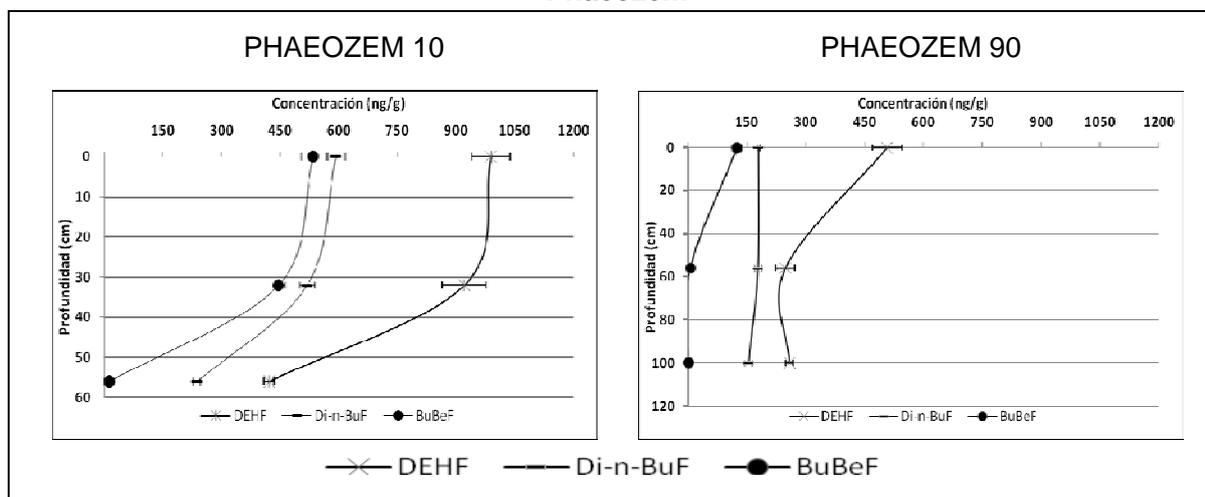
en el suelo por fenómenos de partición a la materia orgánica (K_{oc} 3.97) en función de la cantidad presente de la misma (Düring *et al.*, 2002), por tal razón la retención de estos compuestos es menor en los horizontes subyacentes que en el superficial, como función de la disminución de materia orgánica. El suelo Phaeozem con 10 años bajo riego presenta la menor reducción de materia orgánica a lo largo del perfil y con ello, una marcada retención de 4-nonilfenoles entre el segundo y tercer horizonte. La naturaleza hidrofóbica del Triclosán resulta en su sorción al carbono orgánico (K_{oc} 4.6), así pues, la mayor parte de la retención de Triclosán se da en los horizontes superficiales ricos en materia orgánica. Debido a que este antibacteriano es biodegradable únicamente en condiciones aerobias, su concentración se ve disminuida por este proceso en el horizonte superficial. Por último, Bisfenol A tiene una pobre partición hacia la materia orgánica (Ying *et al.*, 2003; Ying *et al.*, 2005), dicha adsorción puede verse comprometida por la presencia de otros contaminantes en el agua residual, como metales pesados y surfactantes (Li *et al.*, 2008). Sin embargo, se ha encontrado que Bisfenol A es rápidamente biodegradado en suelos aerobios, pero no muestra biodegradación en condiciones anaerobias (Fent *et al.*, 2003; Stasinakis *et al.*, 2008). Por tal motivo, la retención y remoción de Bisfenol A en el suelo no depende tanto su contenido de materia orgánica, sino de las propiedades biológicas y estructurales del mismo.

4.3.4.3 Ftalatos

En este apartado se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis de los ftalatos en los primeros horizontes de los perfiles en las cuatro parcelas estudiadas. Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran las concentraciones encontradas de estos compuestos a lo largo del perfil de suelo.

Resultados y discusión

Figura 4.22 Concentraciones de los ftalatos a través del perfil en los suelos Phaeozem

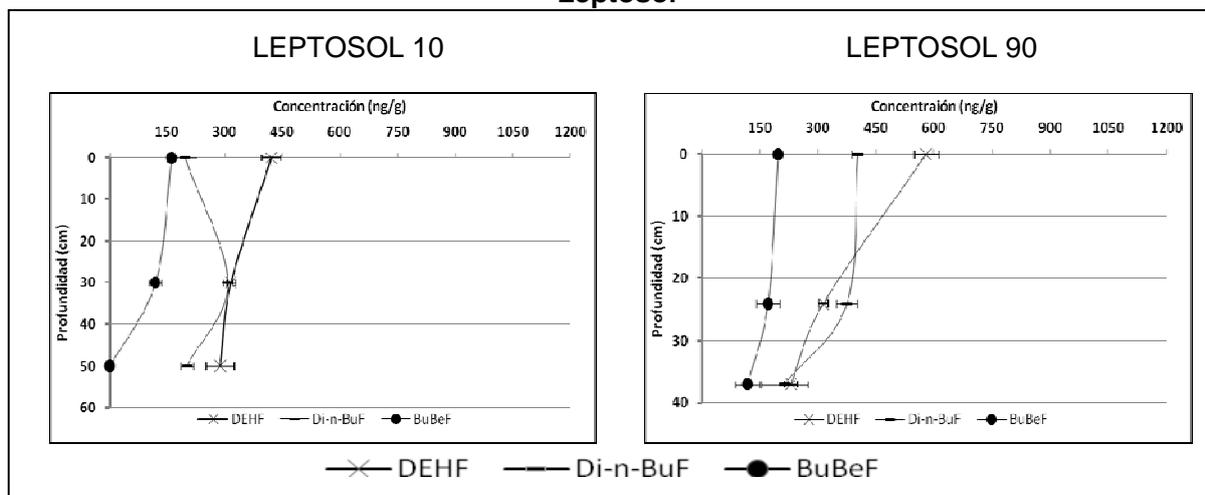


Se puede ver en las Figuras 4.23 y 4.24 que los ftalatos son retenidos en los perfiles de los cuatro suelos estudiados. En los suelos de la clase Phaeozem con 10 y 90 años las concentraciones encontradas de Butilbencil ftalato (BuBeF) fueron de 534 y 125 ng/g, respectivamente, en el horizonte Ap, mismas que se redujeron hasta 445 y 5.91 en el horizonte subyacente, finalmente la concentración de este ftalato se reduce a niveles por debajo del límite de detección del método en el horizonte C de ambos suelos. En los suelos de la clase Leptosol con 10 y 90 años bajo riego la concentración de BuBeF se reduce desde 161 y 197 ng/g, respectivamente, en el horizonte superficial, hasta 118 y 171 ng/g, respectivamente, en el horizonte Ap2, hasta llegar a concentraciones por debajo del límite de detección en el suelo Leptosol con 10 años y de 118 ng/g en el suelo Leptosol con 90 años bajo riego. Por otro lado, DEHF fue detectado en el horizonte superficial de los suelos de la clase Phaeozem con 10 y 90 años en concentraciones de 988 y 508 ng/g, respectivamente, dichas concentraciones fueron reducidas hasta 920 y 247 ng/g en el horizonte subyacente, y finalmente alcanzaron valores de 421 y 258 ng/g, respectivamente, en el horizonte C. Mientras que en los suelos de la clase Leptosol con 10 y 90 años las concentraciones de DEHF encontradas en el horizonte arable fueron de 421 y 580 ng/g, respectivamente, disminuyendo hasta niveles de 288 y 230 ng/g, respectivamente en el horizonte C. Por último, las concentraciones de Di-n-BuF disminuyeron y aumentaron a lo largo del perfil. Por un lado, en el suelo Leptosol con 10 años bajo riego se observó un aumento en la concentración del ftalato conforme la profundidad aumenta. En los horizontes Ap1, Ap2 y Cw de este suelo se encontraron concentraciones de 197, 308 y 200 ng/g, respectivamente. En los suelos Phaeozem con

Resultados y discusión

10 y 90 años bajo riego las concentraciones en el horizonte superficial fueron de 591 y 179 ng/g, respectivamente, las cuales se redujeron a 518 y 178 ng/g en los horizontes AB y AC de cada suelo y finalmente llegaron a niveles de 236 y 153 ng/g, respectivamente en el horizonte subyacente. En el suelo Leptosol con 90 años bajo riego fueron cuantificadas concentraciones de Di-n-BuF de 402 ng/g en el horizonte Ap1, 374 ng/g en el horizonte Ap2 y 213 ng/g en el horizonte AC.

Figura 4.23 Concentraciones de los ftalatos a través del perfil en los suelos Leptosol



Al ver el comportamiento de los ftalatos, no es de extrañar que Gibson *et al.*, 2007, encontraran la presencia de estos compuestos en el agua subterránea de la zona del Valle de Tula. De acuerdo con De Jonge *et al.*, 2002, el suelo funciona como filtro para los ftalatos debido a que éstos se asocian rápidamente a la materia orgánica del mismo durante el paso del agua residual a través del perfil. Butilencil ftalato es el compuesto mayormente retenido, principalmente en los suelos Phaeozem con 90 años y Leptosol con 10 años bajo riego, los cuales tienen las texturas más finas en donde los fenómenos de sorción son favorecidos. No obstante, DEHF y Di-n-BuF no parecen tener un patrón de retención definido, sin embargo, puede verse que existe acumulación de estos compuestos en el suelo. Así mismo, los ftalatos presentan una elevada tasa de biodegradación en el suelo bajo condiciones aerobias (Stasinakis *et al.*, 2008, Xu *et al.*, 2008). Las texturas gruesas que favorecen la aireación del suelo fomentan estos procesos a mayores profundidades en el perfil.

4.4 Esquema general del suelo como sistema de tratamiento natural para los contaminantes emergentes

Se puede decir de manera general que el suelo del Valle de Tula actúa como un filtro y amortiguador de los contaminantes emergentes protegiendo, de este modo, al acuífero subyacente. Una vez que los contaminantes llegan al suelo, son retenidos en el horizonte superficial por la materia orgánica, en donde sufren fenómenos de transformación por la acción de la radiación ultravioleta del sol y los microorganismos del suelo, siendo rápidamente degradados. Por otra parte, una fracción de los contaminantes migra hacia los horizontes inferiores del perfil de suelo. En los horizontes subyacentes los contaminantes emergentes son retenidos por la materia orgánica presente, de este modo, cuando el suelo es arado, los horizontes inferiores del suelo son expuestos al aire, favoreciendo el proceso de biodegradación aerobia. Este ciclo impide que el suelo se sature con estos contaminantes, a diferencia de lo que ocurre con los metales bajo las mismas condiciones.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

5.1 Caracterización del suelo

La materia orgánica tiene un patrón de distribución que está en función de la pendiente de cada parcela. En los cuatro terrenos, la mayor concentración de materia orgánica se presenta en la parte adyacente al canal de riego (zona alta), y la menor concentración en la zona más alejada del mismo (zona baja). Los suelos con 90 años bajo riego presentan mayores concentraciones de materia orgánica en comparación a los suelos con 10 años bajo riego. Con respecto a los perfiles de suelo, la concentración de la materia orgánica tiende a reducirse conforme aumenta la profundidad del perfil de suelo.

5.2 Validación del método analítico

Se desarrolló y validó un método analítico para el análisis de fármacos y disruptores endócrinos en suelo. La validación del método analítico se llevó a cabo con muestras reales de suelo de las clases Leptosol y Phaeozem, obteniendo recuperaciones de los analitos y desviaciones estándar de los datos aceptables, de acuerdo con la normatividad europea. Así mismo, el método analítico mostro ser repetible, lineal y específico para todos los analitos estudiados.

5.3 Análisis del horizonte superficial de los suelos

5.3.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina

En todos los suelos analizados se detectaron y cuantificaron los fármacos ácidos y Carbamazepina en el siguiente orden: Carbamazepina > Naproxeno > Ibuprofeno. Por su parte, las concentraciones del analgésico Diclofenaco estuvieron por debajo del límite de detección en todas las muestras de suelo analizadas.

Las mayores concentraciones de los fármacos se encontraron en la zona de mayor acumulación de materia orgánica y cercana al canal de riego en las cuatro parcelas.

Con respecto a las clases de suelo y edades bajo riego, existen diferencias significativas en las concentraciones de Naproxeno y Carbamazepina entre suelos con diferentes edades bajo riego, encontrándose las mayores cantidades en las parcelas con 90 años bajo riego. Por otra parte, no hubo diferencia significativa en las concentraciones de los cuatro fármacos entre las clases de suelo.

5.3.2 Disruptores endócrinos

En todos los suelos analizados se detectaron y cuantificaron los compuestos fenólicos en el siguiente orden de concentración 4-nonilfenoles > Triclosán > Bisfenol A.

Así mismo, en todas las muestras de suelo se encontraron los tres ftalatos estudiados. Di-n-butil ftalato y Di-2(etilhexil) ftalato fueron los más abundantes y Butilbencil ftalato el de menor presencia. Las mayores concentraciones en las parcelas estudiadas de los disruptores endócrinos fueron encontradas en la zona de mayor acumulación de materia orgánica y cercana al canal de riego.

En los suelos analizados las concentraciones de las hormonas de origen natural Estrona y 17 β Estradiol se mantuvieron por debajo del límite de detección.

En lo referente a las clases de suelo y edades bajo riego, las mayores concentraciones de los disruptores endócrinos fueron encontradas en el suelo Leptosol con 90 años. En el caso de los fenoles se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de estos compuestos entre los suelos con 10 y 90 años bajo riego, sin embargo, no hubo diferencias significativas entre las clases de suelo. El análisis estadístico de los ftalatos no mostró diferencias significativas entre las clases de suelo ni edades bajo riego, lo cual se debe a la ubicuidad de estos compuestos, los problemas de contaminación que trae consigo su análisis y la heterogeneidad de la matriz.

5.4 Balance de materia de los contaminantes

A partir del balance de materia realizado en el sistema suelo-agua residual se puede concluir que no existe acumulación en el horizonte superficial de los tres fármacos ácidos, probablemente debido a fenómenos de degradación bióticos y abióticos o por migración hacia los horizontes subyacentes del suelo. Carbamazepina, por su parte, presenta acumulación en los 10 primeros centímetros de suelo equivalente al 2% de la masa anual que entrada al suelo a través del agua de riego.

En el caso de los disruptores endócrinos, no se aprecia acumulación en el horizonte superficial de las hormonas estrogénicas Estrona y 17 β Estradiol, así como de Bisfenol A, DEHF y 4-nonilfenoles en los suelos con 10 años bajo riego. Sin embargo, se puede observar una ligera acumulación de Triclosán y BuBeF, en los cuatro suelos, de entre 0.13 y 10 ng y entre 50 y 320 ng, respectivamente, por hectárea en cada evento de riego.

5.5 Cuantificación de los compuestos a través de los perfiles del suelo

5.5.1 Fármacos ácidos y Carbamazepina

Tanto Naproxeno como Carbamazepina estuvieron presentes en concentraciones por encima del límite de detección del método en los tres primeros horizontes de cada perfil. Ibuprofeno, por su parte, sólo fue determinado en concentraciones por encima del límite de detección en el horizonte superficial de cada parcela. Los tres fármacos se acumulan en los horizontes superficiales del suelo.

5.5.2 Disruptores endócrinos

En el caso de los compuestos fenólicos, 4-nonilfenoles fueron detectados en las tres profundidades analizadas, indicando su posible lixiviación con el agua residual de riego infiltrada, ello puede explicar su presencia en el acuífero del Valle de Tula. Triclosán y Bisfenol A, por su parte mostraron gran afinidad con la materia orgánica del suelo, siendo acumulados en los horizontes superficiales de los cuatro suelos estudiados.

Los ftalatos mostraron un comportamiento errático en los perfiles del suelo, disminuyendo y aumentando su concentración a lo largo del perfil, no obstante, las mayores acumulaciones en el suelo fueron observadas para BuBeF, seguido por DEHF y Di-n-BuF. Este comportamiento puede explicarse por la ubicuidad de estos compuestos aunada a la heterogeneidad del suelo.

RECOMENDACIONES

Con el fin de tener un entendimiento total acerca de la ocurrencia y comportamiento de los contaminantes emergentes en el ambiente, se recomienda hacer un estudio comprehensivo acerca del destino de estos compuestos en el medio ambiente y así estudiar los fenómenos relevantes en la atenuación natural de los mismos. Para este estudio se recomienda establecer al Valle de Tula como el escenario del peor caso posible, puesto que el agua empleada para riego no recibe tratamiento alguno.

Así mismo, también se recomienda estudiar otros contaminantes emergentes, tales como antibióticos, retardantes de flama, fitoestrógenos, entre muchos otros, así como evaluar los efectos toxicológicos que ocasionan a los organismos acuáticos y terrestres.

Finalmente, se recomienda que con base en estudios de ocurrencia, destino y efectos toxicológicos se proponga y someta a consulta una legislación para el control de las descargas de estos compuestos al ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

- Agüera A.; Pérez-Estrada L. A.; Ferrer I.; Thurman E. M.; Malato S.; Fernández-Alba A. R. (2005) Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *Journal of mass spectrometry*. **40**: (7) 908-915.
- Andreozzi R.; Raffaele M.; Nicklas P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. **50**: 1319-1330.
- Antonic J.; Heath E. (2007) Determination of NSAIDs in river sediments samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **387**: 1337-1342.
- Ashton D.; Hilton M.; Thomas K. V. (2004) Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment*. **333**: 167-184.
- Batt A. L.; Kostich M. S.; Lazorchak J. M. (2008) Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC MS/MS. *Analytical Chemistry*. **80**: (13) 5021-5030
- Barceló D. (2003) Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. **22** (10).
- Beausse J. (2004) Selected drugs in solid matrices: A review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry* **23** (10-11): 753-761
- Belfroid A. C.; Van der Horst A.; Vethaak A. D.; Schafer A. J.; Rijs G. B. J.; Wegener J.; Cofino W. P. (1999) Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in the Netherland. *The Science of the Total Environment*. **225**: 101-108.
- Behnisch P. A.; Fujii K.; Shiozaki K.; Kawakami I.; Sakai S. (2001) Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*. **43**: pp. 977-984
- Bester K. (2003) Triclosan in a sewage treatment process-balances and monitoring data. *Water Research*. **37**: 3891-3896.
- Blumenthal U.; Cifuentes E.; Bennett S.; Quigley M.; Ruíz-Palacios G. (2001) The risk of enteric infections associated with wastewater reuse: The effect of season and degree of storage of wastewater. *Transactions of the royal society of tropical medicine and hygiene*. **95**: 131-137.
- Birkett J. W.; Lester J. N. (2003) Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. Editorial Lewis Publisher IWA Publishing.
- Braga O.; Smythe G. A.; Schafer A. Feitz A. J. (2003) Fate of steroid estrogens in Australian in-land and coastal wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*. **39** (9): 3351-3358.

Bibliografía

- Burkhardt M. R.; Zaugg S. D.; Smith S. G.; ReVello R. C. (2006) Determination of wastewater compounds in sediment and soil by pressurized solvent extraction, solid-phase extraction, and capillary-gas chromatography/mass spectrometry. *US Geological Survey Techniques and Methods* book 5 Chap B2 p. 40.
- Buser H. R.; Poiger T.; Müller M. D. (1999) Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and wastewater. *Environmental Science and Technology*. **33**: 2529-2535.
- Buser H. R.; Poiger T.; Müller M. D. (1998) Occurrence and fate of the pharmaceutical drug Diclofenac in surface waters. Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science Technology*. **32**: 3449-3456.
- Cai Q. Y.; Mo C. H.; Wu Q. T.; Katsoyiannis A.; Zeng Q. Y. (2008) The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *The Science of the Total Environment*. **389**: 209-224.
- Carpinteiro J.; Quintana J. B.; Rodríguez I.; Carro A. M.; Lorenzo R. A.; Cela R. (2004) Applicability of solid-phase microextraction followed by on-fiber silylation for the determination of estrogens in water samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1056**: (1-2) 179-185
- Cervantes Medel Abigail Araceli. (2004) Comportamiento de los nitratos provenientes de aguas negras en el acuífero del Valle del Mezquital. Tesis doctoral. Instituto de Geofísica. UNAM.
- Chefetz B.; Mualem T.; Ben-Ari J. (2008) Sorption and mobility of pharmaceuticals compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere. In press*.
- Cirja M.; Zuehlke S.; Ivashechkin P.; Schaeffer A.; Corvini P. F. X. (2006) Fate of a ¹⁴C-labeled nonylphenol isomer in a laboratory-scale membrane bioreactor. *Environmental Science and Technology*. **40** (19): 6131-6136
- Clara M.; Strenn B.; Kreuzinger N. (2004) Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations of the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*. **38**: 947-954.
- Colborn T.; Vom Saal F. S.; Soto A. M. (1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*. **101**: 378-384.
- Colucci M. S.; Bork H.; Topp E. (2001) Persistence of estrogenic hormones in agricultural soils: I. 17 β Estradiol and Estrona. *Journal of Environmental Quality*. **30**: 2070-2076
- CONAGUA. Comisión Nacional del Agua. (2007) Estadísticas del agua en México, 2007. Editado por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). México D.F.
- CONAGUA. Comisión Nacional del Agua (2005). Relación de cultivos por emprender en el Distrito de Riego 003: Tula, Hidalgo para el ciclo agrícola 2005-2006.

Bibliografía

CONAGUA.; B.G.S.; LSHTM.; UB. (1998) Effects of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital Valley. Final Report. BGS Technical report WC/98/42.

Cruz Campa S. Rehabilitación integral del Distrito de Riego 03 Tula. Tesis de Licenciatura. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo México. 1965.

Daughton C. G. (2004) Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*. **24**: 711-732

Daughton C. G.; Ternes Th. A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives*. **107**: 907-938

De Jonge H.; De Jonge L. W.; Blicher B. W.; Moldrup P. (2002) Transport of Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) applied with sewage sludge to undisturbed and repacked soil columns. *Journal of Environmental Quality*. **31**: 1963-1971.

DellaGreca M.; Brigante M.; Isidori M.; Nardelli A.; Previtera L.; Rubino M.; Temussi F. (2004) Phototransformation and ecotoxicity of the drug Naproxen-Na. *Environmental Chemistry Letters*. **4** (1): 237-241.

Desbrow C.; Routledge E. J.; Brighty G. C.; Sumpter J. P.; Waldock M. (1998) Identification of estrogenic chemicals in STW effluents in: Chemical fractionation and *in vitro* biological screening . *Environmental Science and Technology*. **32**: 1549-1558.

DiGennaro P.; Collina E.; Franzetti A.; Lasagni M.; Luridiana A.; Pitea D.; Bestetti G. (2005) Bioremediation of diethylhexyl phthalate in contaminated soil: A feasibility study in slurry and solid phase reactor. *Environmental Science and Technology*. **39**: 325-330.

Doll T. E.; Frimmel F. H. (2003) Fate of pharmaceuticals, photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere*. **52**: 1757-1769.

Downs T. J.; Cifuentes E.; Ruth E.; Suffet I. (2000) Effectiveness of natural treatment in a wastewater irrigation district of the Mexico City region: A synoptic field survey. *Water environment research*. **72** (1): 4-22.

Downs T. J.; Cifuentes-García E.; Suffet I. (1999) Risk screening for exposure to groundwater pollution in a wastewater irrigation district of the Mexico City region. *Environmental Health Perspectives*. **107** (7): 553-561.

Drillia P.; Stamatelatos K.; Lyberatos G. (2005) Fate and mobility of pharmaceuticals in solids matrices. *Chemosphere* **60**: 1034-1044.

Durhan E.; Lambricht C.; Wilson V.; Butterworth B. C.; Kuehl D. W.; Orlando E. F.; Guillette L. J. Jr.; Gray L. E. Jr.; Ankley G. T. (2002) Evaluation of androstenedione as an androgenic component of river water downstream of a pulp and paper mill effluent. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **21**: 1973-1976.

Düring R. A.; Krahe S.; Gäth S.; (2002) Sorption behavior of Nonylphenols in terrestrial soils. *Environmental Science and Technology*. **36**: 4052-4057.

Bibliografía

- Fan Z.; Casey F. X. M.; Hakk H.; Larsen G. L. (2007) Persistence and fate of 17 β Estradiol and Testosterone in agricultural soils. *Chemosphere* **67**: 886-895.
- Fankhauser-Noti A.; Grob K.; (2007) Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate: Investigation of the sources, tips and tricks. *Analytica Chimica Acta*. **582**: 353-360.
- Fent G.; Hein W. J.; Moendel M. J.; Kubiak R. (2003) Fate of ¹⁴C-Bisfenol A in soils. *Chemosphere* **51**: 735-746.
- Flores L.; Blas G.; Hernández G.; Alcalá R. (1997) Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico City. *Water, Air and Soil Pollution*. **98**: 105-117.
- Flores-Delgadillo L.; Hernández-Silva G.; Alcalá-Martínez R.; Maples-Vermeersch M. (1992) Total contents of Cadmium, Copper, Manganese and Zinc in agricultural soils irrigated with wastewater from Hidalgo Mexico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. **8** (1): 37-46.
- Friedel J. K.; Langer T.; Siebe C.; Stahr K. (2000) Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and it's activities in central Mexico. *Biology and Fertility of Soils*. **31**: 414-421.
- Fromme H.; Küchler T.; Otto T.; Pilz K.; Müller J.; Wenzel A. (2002) Occurrence of phthalates and Bisphenol A and F in the environment. *Water Research*. **36**: 1429-1438.
- Gatidou G.; Thomaidis N. S.; Stasinakis A. S.; Lekkas T. D. (2007) Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenols, nonylphenol ethoxylates, Triclosán and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1138**: 32-41.
- Gentili A. (2007) Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in environmental samples by chromatography and electrophoretic techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **387**: 1185-1202.
- Gibson R.; Wang M. J.; Padgett E.; Beck A. J. (2003) Analysis of 4-nonylphenols, phthalates and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere* **61**: 1336-1344.
- Gibson R.; Becerril-Bravo E.; Silva-Castro V.; Jiménez B. (2007) Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1169**: 31-39.
- Glaser A. (2004) The ubiquitous Triclosan. A common antibacterial agent exposed. *Pesticides and you*. **24** (3): 12-17
- González Blanca. Emisiones de gases con efecto invernadero en suelos bajo riego con agua residual. Tesis Doctoral en proceso. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. 2008.

Bibliografía

Göbel A.; Thmpsen A.; McArdeil C. S.; Alder A. C.; Giger W.; Theiß N.; Löffler D.; Ternes Th. A. (2005) Extraction and determination of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*. **1085**: (2) 179-189.

Golet E. M.; Alder A. C.; Hartmann A.; Ternes Th. A.; Giger W. (2001) Trace determination of flouroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography and fluorecence detection. *Analytical Chemistry*. **73**: 3632-3638.

Halling-Sorensen B.; Nielsen N.; Lansky P. F.; Ingerslev F.; Hansen Lützhof H. C.; Jorgensen S. E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substances in the environment: A review. *Chemosphere* **36**: 357-394.

Hao C.; Clement R.; Yang P. (2007) Liquid chromatography-tandem mass spectrometry of bioactive pharmaceuticals compounds in the aquatic environment – a decade's activities. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **387**: (4) 1247-1257.

Heberer T. (2002) Tracking persistent pharmaceuticals residues from municipal sewage to drinking wáter. *Journal of Hydrology*. **266**; 175-189.

Hernández-Silva G.; Flores-Delgadillo L.; Maples-Vermeersh M.; Solorio-Munguía J. G.; Alcalá-Matínez J. R. (1994) Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres series de suelos del DR03, Estado de Hidalgo, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*. **11** (1): 53-61.

Henschel K.; Wenzel A.; Diedrich M.; Fliedner A. (1997) Environmental hazard assesment of pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. **25**: 220-225.

Herre A.; Siebe Ch. (2004) Effects of irrigation water quality on organic matter, Cd, and Cu mobility in soils of central Mexico. *Water Science and Technology*. **50** (2): 277-284.

Hignite C; Azarnoff D. (1977) Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Science* **20**: 347-361.

Hirsch R.; Ternes Th.; Heberer K.; Kratz K. L. (2000) Occurrence of the antibiotics in the environment. *The Science of the Total Environment*. **225** (2): 109-118.

Höllrigl-Rosta A.; Vinken R.; Lenz M.; Schäffer A. (2003) Sorption and dialysis experiments to assess the binding of phenolic xenobiotics to dissolved organic matter in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **22** (2): 746-752.

Howard P. H.; Meylan W. M. (1996) Handbook of physical properties of organic chemicals. CRC Press.

Howell W. M.; Black D. A.; Burtone S. A. (1980) Abnormal expression of secondary sex characters in a population of mosquitofish, *Gambusia affinis holbrooki*: evidence of environmentally induced masculinization. *Copeia* **13**: 676-681.

Huggett D. B.; Khan I. A.; Foran C. M.; Schlenk D. (2003) Determination of beta-andrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent. *Environment Pollution*. **121** (2): 199-205.

Bibliografía

Jacobsen A. M.; Halling-Sorensen B. (2006) Multi-component analysis of tetracyclines, sulfonamides and tylosin in swine manure by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **384**: (5) 1164-1174.

Jeannot R.; Sabik H.; Sauvard E.; Dagnac T.; Dohrendorf K. (2002) Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **974**: (1-3) 143-159.

Jimenez B.; Chávez A. (2002) Low cost Technology for reliable use of Mexico city's wastewater for agricultural irrigation. *Technology*. **9**: 95-108.

Jiménez B.; Landa H. (1997) Physico-chemical and bacteriological characterization of wastewater from Mexico City. *Water science and technology*. **37** (1): 1-8.

Jiménez-Cisneros B.; Siebe Ch.; Cifuentes E. (2004) El reúso intencional y no intencional del agua en el Valle de Tula. El agua en México vista desde la academia. Editado por Blanca Jiménez y Luis Marín. Academia Mexicana de Ciencias. Primera Edición. México D.F.

Johnson A. C.; Stumpter J. P. (2001) Removal of endocrine disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science Technology*. **35** (24): 4697-4703.

Johnson A. C.; Belfroid A.; DiCorcia A. (2000) Estimating steroid estrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluents. *The Science of the Total Environment*. **256**: 163-173.

Khan S. J.; Ongerth J. E. (2004) Modeling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere*. **54**: 55-367.

Kimura K.; Hara H.; Watanabe Y. (2007) Elimination of acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactor. *Environmental Science and Technology*. **41** (10): 3708-3714.

Kinney C. A.; Furlong E. T.; Werner S. L.; Cahill J. D. (2006) Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **25** (2): 317-326.

Kolpin D. W.; Furlong E. T.; Meyer M. T.; Thurman M. E.; Zaugg S. D.; Barber L. B.; Buxton H. T. (2002) Pharmaceuticals, hormones and other wastewater organic contaminants in U.S. streams 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. **36**: 1202-1211.

Kostopoulou M.; Nikolau A. (2008) Analytical problems and the need for sample preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*. In press.

Koutsouba V.; Heberer Th.; Fuhrmann B.; Schmidt-Baumler K.; Tsipi D.; Hiskia A. (2003) Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*. **50**: (2) 69-75.

Bibliografía

- Krahe S.; Düring R. A.; Huisman J. A.; Horn A. L.; Gäth S. (2006) Statistical modeling of the partitioning of nonylphenol in soil. *Water, Air and Soil Pollution*. **172**: 221-237.
- Kreuzinger N.; Clara M.; Stremm B.; Vogel B. (2004) Investigations on the behavior of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *Water Science and Technology*. **50**: 221-228.
- Kümmerer K.; Al-Ahmad A.; Mersch-Sundermann V. (2000) Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*. **40**: 701-710.
- Kümmerer K.; Al-Ahmad A. (1997) Biodegradability of the anti-tumor agents 5-fluorouracil, Cytarabine and Gemcitabine: Impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent. *Acta Hydrochimica et Hidrobiologica*. **25**: 166-172.
- Kümmerer K. (2001) *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*. Springer-Verlag, Berlin.
- Kuch H. M.; Ballschmiter K. (2001) Detremination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the pictogram per liter range. *Environmental Science and Technology*. **35**: (15) 3201-3206.
- Lapen D. R.; Topp E.; Metcalfe C. D.; Li H.; Edwards M.; Gottshall N.; Bolton P.; Curnoe W.; Payne M.; Beck A. Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosolids. *Science of the Total Environment*. **399**: (1-3) 50-65.
- Latch D. E.; Packer J. L.; Arnold W. A.; McNeill K. (2003) Photochemical conversion of Triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **158**: 63-66.
- Latch D. E.; Stender B. L.; Packer J. L.; Arnold W. A.; McNeill K. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment. Cimetidine and Ranitidine. *Environmental Science and Technology*. **37**: 3342-3350.
- Latorre A.; Lacarte S.; Barceló D. (2003) Presence of nonylphenol, octylphenol and bisphenol A in two aquifers close to agricultural, industrial and urban areas. *Chromatographia*. **57**: 111-116.
- Li J.; Zhou B.; Liu Y.; Yang Q.; Cai W. (2008) Influence of the coexisting contaminants on bisphenol A sorption and desorption in soil. *Journal of Hazardous Materials*. **15**: 389-393.
- Liu R.; Zhou J. L.; Wilding A. (2004) Micro-wave assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments. *Journal of Chromatography A*. **1038**: 19-26.
- Loraine G. A.; Pettigrove M. E. (2006) Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in Southern California. *Environmental Science and Technology*. **40**: 687-695.

Bibliografía

- Lucho-Constantino C. A.; Álvarez-Suárez M.; Beltrán-Hernández R. I.; Prieto-García F.; Poggi-Valardo H. M. (2005) A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environment International*. **31**: 313-323.
- Mansell J.; Drewes J. E.; Rauch T. (2004) Removal mechanism of endocrine disrupting compounds (steroids) during soil aquifer treatment. *Water Science and Technology*. **50**: (2) 229-237.
- Matthiessen P. (2000) Is endocrine disruption a significant ecological issue?. *Ecotoxicology*. **9**:21-24.
- Metcalfe C. D.; Koenig B. G.; Bennie D. T.; Servos M.; Ternes Th. A.; Hirsch R. (2003) Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **22** (12): 2872-2880.
- Mezcua M.; Gómez J. M.; Ferrer I.; Aguera A.; Hernando M. D.; Fernández-Alba A. R. (2004) Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of Triclosan in water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta*. **524**: 241-247.
- Mireles A.; Solis C.; Andrade E.; Lagunas-Solar M.; Piña C.; Flocchini R. G. (2004) Heavy metals accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **219-220**: 187-190.
- Morales S., Canosa P.; Rodríguez I.; Rubi E.; Cela R. (2005) Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments. *Journal of Chromatography A*. **1082**: (2) 128-135.
- Muñoz Iniestra Daniel Jesús. Estudio cartográfico y morfológico de los suelos de la porción sur del Valle del Mezquital. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias. UNAM. 1999.
- Nakagawa S.; Kenmochi Y.; Tutumi K.; Tanaka T.; Hirasawa I. (2002) A study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and advanced oxidation processes. *Journal of Chemical Engineering Japan*. **35**: 840-847.
- Nakata H.; Kannan K.; Jones P. D.; Giesy J. P. (2005) Determination of flouroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection. *Chemosphere* **58**: 759-766.
- Nasu M.; Goto M.; Kato H.; Oshima Y.; Tanaka H. (2001) Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*. **43** (2): 100-108.
- Onda K.; Nakamura Y.; Miya A.; Katsu Y. (2003). The behavior of estrogenic substances in the biological treatment process of sewage. *Water Science and Technology*. **47**: 109-116.
- Oppel J.; Broll G.; Löffler D.; Meller M.; Römbke J.; Ternes Th. (2004) Leaching behavior of pharmaceuticals in soil-testing-systems: A part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*. **328**: 265-273.

Bibliografía

Packer J. L.; Werner J. J.; Latch D. E.; McNeill K.; Arnold W. A. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: naproxen, diclofenac, clofibrac acid and ibuprofen. *Aquatic Sciences*. **65**:342-361.

Palacio-Prieto J. L.; Siebe-Grabach Ch. (1994) Variabilidad y distribución espaciales de algunos parámetros físicos y químicos del suelo en el Distrito de Riego 03, estado de Hidalgo, México: Parte 2 Cartografía. *Revista mexicana de ciencias geológicas*. **11** (1): 69-78.

Peasey A.; Blumenthal U.; Duncan M.; Ruíz-Palacios G. (2000) A review of policy and standards for wastewater reuse in agriculture: A Latin America perspective. WELL study. Task No. 68 Part II. June 2000.

Pedersen J. A.; Soliman M.; Suffet I. H. (2005) Human pharmaceuticals, hormones and personal care product ingredients in runoff from agricultural fields irrigated with treated wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **53**:1625-1632.

Peijnenburg W. J. G.; Struijs J. (2006) Occurrence of phthalate esters in the environment in the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **63**: 204-215.

Petrovic M.; Rodríguez Fernández-Alba A.; Borrul F.; Marce R. M.; González M. E.; Barecló D. (2002) Occurrence and distribución of nonionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **21** (1): 37-46.

Petrovic M.; Eljarrat E.; López de Alda M. J.; Barceló D. (2004) Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **378**: 549-562.

Pozo O. J.; Guerrero C.; Sancho J. V.; Ibáñez M.; Pitarch E.; Hogendoorn E.; Hernández F. (2006) Efficient approach for the reliable quantification and confirmation of antibiotics in water using on-line solid-phase extraction liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1103**: (2) 83-93.

Raloff J. (1998) Drugged waters: Does it matter that pharmaceuticals are turning up in water supplies. *Science news*. **153**: 187-189.

Reddersen K.; Heberer Th. (2003) Formation of an artifact of diclofenac during acidic extraction of environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. **1011**: (1-2) 221-226.

Richardson M. L.; Bowron J. M. (1985) The fate of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. **37**: 1-12.

Roberts P.; Roberts J. P.; Jones D. L. (2006) Behavior of the endocrine disrupting chemical nonylphenol in soil: Assessing the risk associated with spreading contaminated waste land. *Soil Biology and Biochemistry*. **38**: 1812-1822.

Rodríguez I.; Carpinteiro J.; Quintana J. B.; Carro A. M.; Lorenzo R. A.; Cela M. (2004) Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of antiinflammatory drugs in water samples. *Journal of Chromatography A*. **1024**: (1-2) 1-8.

Bibliografía

- Rodríguez-Mozaz S.; López de Alda M. J.; Barceló D. (2004) Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking waters treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1045**: (1-2) 85-92.
- Roland J.; Meesters W.; Schröder H. Fr. (2002) Simultaneous determination of 4-nonylphenol and Bisphenol A in sewage sludge. *Analytical Chemistry*. **74** (14): 3566-3574.
- Samone-Petersen L.; Winther-Nielsen M.; Madsen T. (2003) Fate and effects of Triclosan. Final report published by *The Danish Environmental Protection Agency*.
- Scheytt T.; Mersmann P.; Lindstädt R.; Heberer T. (2005) Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac and ibuprofen in sandy sediments. *Chemosphere* **60** (99): 245-253.
- Servos M. R.; Bennie D. T.; Burnison B. K.; Jurkovic A.; McInnis R.; Neheli T.; Schnell A.; Seto P.; Smyth S. A.; Ternes Th. A. (2005) Distribution of estrogens: 17 β -estradiol and estrone in Canadian municipal wastewater treatment plants. *The Science of the Total Environment*. **336**: 155-170.
- Shang D.Y.; Ikonomou M.G.; Macdonald R.W. (1999) Quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants in marine sediments using normal-phase liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **849**: 467-482.
- Siebe C. (1998) Nutrient inputs to soil and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. *Soil use and management*. **14**: 119-122.
- Siebe C. (1994) Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. **10** (1): 15-21.
- Siebe Ch.; Cifuentes E. (1995) Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico, An overview. *International Journal of environmental health research*. **5**: 161-173.
- Siebe, Ch.; Jahn R.; Stahr K. (1996) Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo. *Serie de Publicaciones Especiales de la Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo* **4**: 57.
- Siemens J.; Huschek G.; Siebe C.; Kaupenjohann M. (2008) Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system Mexico City-Mezquital Valley. *Water research*. **42**: 2124-2134.
- Singer H.; Müller S.; Tixier C.; Pillonel L. (2002) Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters and lake sediments. *Environmental Science and Technology*. **36**: 1998-5004.

Bibliografía

- Soares A.; Guieysse B.; Jefferson B.; Cartmell E.; Lester J. N. (2008) Nonylphenol in the environment: A critical review of occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*. **34**: 1033-1049.
- Staples C. A.; Dom P. B.; Klecka G. M.; O'Block S. T.; Harris L. R. (1997) A review of the environmental fate, effects and exposures of Bisphenol A. *Chemosphere* **36** (10): 2149-2173.
- Stasinakis A. S.; Petalas A. V.; Mamais D.; Thomaidis N. S. (2008) Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals. *Bioresource Technology*. **99**: 3458-3467.
- Stolker A. A. M.; Niesing W.; Hogendoorn E. A.; Versteegh J. F. M.; Fuchs R.; Brinkman U. A. T. (2004) Liquid chromatography with triple-quadrupole or quadrupole-time of flight mass spectrometry for screening and confirmation of residues of pharmaceuticals in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378**: (4) 955-963.
- Stoob K.; Singer H. P.; Goetz C. W.; Ruff M.; Mueller S. R. (2005) Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography A*. **1097**: (1-2) 138-147.
- Stumpf M.; Ternes Th. A.; Wilken R. D.; Rodrigues S. V.; Baumann W. (1999) Polar drugs residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment*. **225**: 135-141.
- Sumpter J. P. (2005) Endocrine disrupters in the aquatic environment: An overview. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. **33** (1): 9-16.
- Ter Laak T. L.; Gebbink W. A.; Tolls J. (2006) Estimation of soil sorption coefficients of veterinary pharmaceuticals from soil properties. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **25** (4): 933-941.
- Ternes Th. A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*. **32** (11): 3245-3260.
- Ternes Th. A.; Stumpf M.; Mueller J.; Heberer K.; Wilken R-D.; Servos M. (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*. **225**: 81-90.
- Ternes Th. A.; Hirsch R. (2000) Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*. **34**: 2741-2748.
- Ternes Th. A.; Stuber J.; Herrmann N.; McDowell D.; Ried A.; Kampmann M. (2003) Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewaters?. *Water Research*. **37**: 1976-1982.
- Ternes Th. A.; Herrmann N.; Bonerz M.; Knacker T.; Siegrist H.; Joss A. (2004) A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*. **38**: 4075-4084.

Bibliografía

- Ternes Th. A.; Bonerz M.; Herrmann N.; Teiser B.; Andersen H. R. (2007) Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* **66**: 894-904.
- Thoma K.; Kubler N.; Reimann E. (1997) Photodegradation of antimycotic drugs. *Pharmazie*. **52**: 362.
- Tixier C.; Singer H. P.; Oellers S.; Müller S. R. (2003) Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid; diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters *Environmental Science and Technology*. **37** (6): 1061-1068.
- Trolls J. (2001) Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environmental Science and Technology*. **35** (17): 3397-3406.
- Topp E.; Hendel J. G.; Lapen D. R.; Chapman R. (2008) Fate of the nonsteroidal anti-inflammatory drug naproxen in agricultural soil receiving liquid municipal biosolid. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **27** (10): 2005-2011.
- Velagaleti R; Gill M. (2001) Degradation and depletion of pharmaceuticals in the environment, en Pharmaceuticals and personal care products in the environment, scientific and regulatory issues. Daughton C.G. and Jones-Lepp T.L. American Chemical Society. Washinton D.C., USA. pp. 333-347.
- Williams C. F.; Williams C. F.; Adamsen F. J. (2006) Sorption-desorption of carbamazepina from irrigated soils. *Journal of Environmental Quality*. **35**: 1779-1783.
- Xia K.; Jeong C. Y. (2004) Photodegradation of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in biosolids applied to soil. *Journal of environmental Quality*. **33**: 1568-1574.
- Xiao-Yu H.; Bei W.; Xiao-Quan S. (2003) Survey of phthalate pollution in arable soils in China. *Journal of Environmental Monitoring*. **5**: 649-653.
- Xie Z.; Lakaschus S.; Ebinghaus R.; Caba A.; Ruck W. (2006) Atmospheric concentrations and air-sea exchange of nonylphenol, tertiary octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in the North sea. *Environmental Pollution*. **142**: 170-180.
- Xu G.; Li F.; Wang Q. (2008) Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. *The Science of the Total Environment*. **393**: 333-340.
- Xu J.; Wu L.; Chen W.; Chan A. C. (2008) Simultaneous determination of pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds and hormone in soils by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1202**: 189-195.
- Yang J.; Metcalfe C. D. (2006) Fate of synthetic musk in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids. *The Science of the Total Environment*. **363**: (1-3) 149-165.
- Yang S.; Carlson K. H. (2004) Solid-phase extraction-high performance liquid-chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices *Journal of Chromatography A*. **1038** (2): 141-155.

Bibliografía

Ying G-G.; Kookana R. S.; (2007) Triclosan in wastewaters and biosolids from Australia wastewater treatment plants. *Environmental International*. **33**: 199-205.

Ying G-G.; Kookana R. S.; Dillon P. (2005) Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemical in aquifer material. *Water Research*. **37**: 3785-3791.

Ying G-G.; Kookana R. S, (2005a) Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **24** (10): 2640-2645.

Yu J. T.; Bouwer E. J.; Coelhan M. (2006) Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluents. *Agricultural Water Management*. **86**: 72-80.

Zuccato E.; Catrighioni S.; Fanelli R. (2005) Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. **122**: 205-209.

Zwiener C.; Frimmel F. H. (2003) Short-term test with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen and diclofenac. *The Science of the Total Environment*. **309**: 201-211.

ANEXO I CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

1. Contenido de materia orgánica en los terrenos estudiados

En la Tabla Anh 1.1 se muestran los resultados obtenidos a partir de las determinaciones del contenido de materia orgánica en los ocho puntos de muestreo de cada parcela estudiada siete días después del evento de riego

Tabla Anh 1.1 Contenido de materia orgánica en suelos siete días después del riego

Zona del terreno	Puntos de muestreo	Leptosol		Phaeozem	
		10 años	90 años	10 años	90 años
Zona alta	A	6,37	4,77	5,07	5,47
		6,31	4,21	5,43	5,62
		6,52	4,51	5,53	6,13
	B	5,07	4,37	4,8	5,52
		5,09	4,31	4,83	5,29
		5,18	4,64	3,87	5,32
	C	5,33	2,70	5,06	5,26
		5,31	2,84	4,25	5,02
		5,01	2,42	3,92	5,16
	D	6,40	4,84	4,98	6,00
		6,82	4,81	4,22	6,23
		6,39	4,52	5,17	6,42
Zona baja	A	5,30	4,38	5,55	4,35
		5,28	4,18	5,12	4,48
		5,46	4,12	5,17	4,37
	B	4,47	4,73	3,78	5,88
		4,28	5,01	3,91	5,77
		4,62	5,17	4,76	5,89
	C	4,85	8,66	4,34	5,62
		4,75	8,69	4,19	5,65
		4,76	9,00	4,25	5,90
	D	4,06	3,41	4,12	4,72
		4,28	3,39	3,74	4,68
		4,12	3,43	3,99	4,47

Anexos

Por su parte, la Tabla Anh 1.2 muestra las concentraciones de materia orgánica obtenidas del análisis por triplicado de los suelos prístinos.

Tabla Anh 1.2 Concentraciones de materia orgánica en los suelos prístinos

Puntos de muestreo	Suelo	
	BG1	BG2
A	5,34	4,75
	5,61	4,37
	5,58	4,32
B	6,55	4,13
	6,62	4,46
	6,76	4,50
C	7,09	4,83
	6,96	4,78
	7,11	4,78
D	5,02	4,47
	5,09	4,26
	5,00	4,47

Las Tablas Anh 1.3 a Anh 1.6 muestran las concentraciones de materia orgánica obtenidas en el análisis por triplicado de las muestras de suelo a través del perfil.

Anexos

Tabla Anh 1.3 Concentraciones de materia orgánica a través del perfil de suelo Phaeozem con 10 años bajo riego

Profundidad (cm)	Contenido de materia orgánica (%)
0	4.28
	4.20
	4.24
10	4.01
	4.12
	4.11
20	4.15
	4.12
	4.18
32	4.23
	4.15
	4.27
56	2.90
	2.85
	2.88

Tabla Anh 1.4 Concentraciones de materia orgánica a través del perfil de suelo Phaeozem con 90 años bajo riego

Profundidad (cm)	Contenido de materia orgánica (%)
0	4.36
	4.56
	4.52
40	4.55
	4.40
	4.58
56	1.84
	1.81
	1.78
100	0.59
	0.61
	0.58

Anexos

Tabla Anh 1.5 Concentraciones de materia orgánica a través del perfil de suelo Leptosol con 10 años bajo riego

Profundidad (cm)	Contenido de materia orgánica (%)
0	5.26
	5.42
	5.07
10	4.80
	5.01
	4.86
24	4.25
	4.20
	4.27
37	3.19
	3.21
	3.14

Tabla Anh 1.6 Concentraciones de materia orgánica a través del perfil de suelo Leptosol con 90 años bajo riego

Profundidad (cm)	Contenido de materia orgánica (%)
0	4.82
	4.36
	4.82
17	4.10
	4.36
	4.24
30	2.48
	2.41
	2.49
50	1.13
	1.14
	1.12

ANEXO II VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

1. Recuperación

a. Analitos

Las Tablas Anh 2.1 a Anh 2.4 muestran las recuperaciones de los analitos obtenidas a partir del análisis de muestras reales de ambas clases de suelo fortificadas.

Tabla Anh 2.1 Porcentajes de recuperación de fármacos ácidos y Carbamazepina obtenidos a partir del análisis de suelos fortificados de la clase Leptosol

Muestra	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Nivel bajo A	77	71	58	68
Nivel bajo B	83	75	60	56
Nivel bajo C	102	93	79	100
Nivel medio A	106	77	64	89
Nivel medio B	106	87	70	95
Nivel medio C	101	85	72	79
Nivel alto A	94	73	62	77
Nivel alto B	92	75	59	71
Nivel alto C	94	76	66	76

Anexos

Tabla Anh 2.2 Porcentajes de recuperación de fármacos ácidos y Carbamazepina obtenidos a partir del análisis de suelos fortificados de la clase Phaeozem

Muestra	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Nivel bajo A	101	99	79	106
Nivel bajo B	100	99	80	122
Nivel bajo C	104	81	76	103
Nivel medio A	100	102	82	122
Nivel medio B	101	99	79	102
Nivel medio C	105	103	79	111
Nivel alto A	89	74	71	95
Nivel alto B	91	73	69	85
Nivel alto C	94	75	73	93

b. Estándares de recuperación

Las Tablas Anh 2.5 a Anh 2.7 muestran las recuperaciones de los estándares de recuperación obtenidas a partir del análisis de muestras reales de suelo de las clases Leptosol y Phaeozem fortificadas. Así mismo, se muestran las recuperaciones encontradas en suelos no fortificados (Matriz).

Anexos

Tabla Anh. 2.5 Porcentajes de recuperación del estándar 3,4-D obtenidos a partir del análisis de suelos fortificados y no fortificados de las clases Leptosol y Phaeozem

Muestra	Phaeozem	Leptosol
Matriz A	110	126
Matriz B	116	109
Matriz C	122	109
Nivel bajo A	115	109
Nivel bajo B	115	99
Nivel bajo C	75	118
Nivel medio A	117	114
Nivel medio B	102	108
Nivel medio C	118	110
Nivel alto A	82	102
Nivel alto B	111	107
Nivel alto C	98	104
Promedio	107	110
desviación.estándar	15	7

Anexos

Tabla Anh. 2.6 Porcentajes de recuperación del estándar 4n-nonilfenoles obtenidos a partir del análisis de suelos fortificados y no fortificados de las clases Leptosol y Phaeozem

Muestra	Phaeozem	Leptosol
Matriz A	99	75
Matriz B	91	71
Matriz C	92	76
Nivel bajo A	91	83
Nivel bajo B	93	85
Nivel bajo C	47	79
Nivel medio A	81	79
Nivel medio B	87	76
Nivel medio C	85	75
Nivel alto A	76	78
Nivel alto B	83	76
Nivel alto C	83	76
promedio	84	77
desviación.estándar	13	4

Anexos

Tabla Anh. 2.7 Porcentajes de recuperación del estándar $^2\text{H}_4$ Estrona obtenidos a partir del análisis de suelos fortificados y no fortificados de las clases Leptosol y Phaeozem

Muestra	Phaeozem	Leptosol
Matriz A	97	91
Matriz B	90	75
Matriz C	82	83
Nivel bajo A	101	72
Nivel bajo B	96	70
Nivel bajo C	63	66
Nivel medio A	84	81
Nivel medio B	74	73
Nivel medio C	82	74
Nivel alto A	97	69
Nivel alto B	89	72
Nivel alto C	93	71
Promedio	87	75
desviación.estándar	11	7

Anexos

c. Cantidades de los analitos en los blancos

En las Tablas Anh 2.8 y Anh 2.9 se muestran las cantidades (en nanogramos) encontradas de los analitos a través del análisis por triplicado de los blancos

Tabla Anh 2.8 Cantidades presentes de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng) en los blancos analizados por triplicado

Muestra	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Blanco 1	<LOD	0,91	<LOD	<LOD
Blanco 2	<LOD	1,03	<LOD	<LOD
Blanco 3	<LOD	0,57	<LOD	<LOD

Tabla Anh 2.9 Cantidades presentes de los disruptores endócrinos (ng) en los blancos analizados por triplicado

Muestra	4-NPs	Triclosan	Bisfenol-A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17 β Estradiol
Blanco 1	119	1.4	7	714	<LDD	1290	<LDD	<LDD
Blanco 2	137	<LDD	7.2	873	<LDD	733	<LDD	<LDD
Blanco 3	99	2.8	1.9	795	<LDD	1569	<LDD	<LDD

2. Linealidad del método

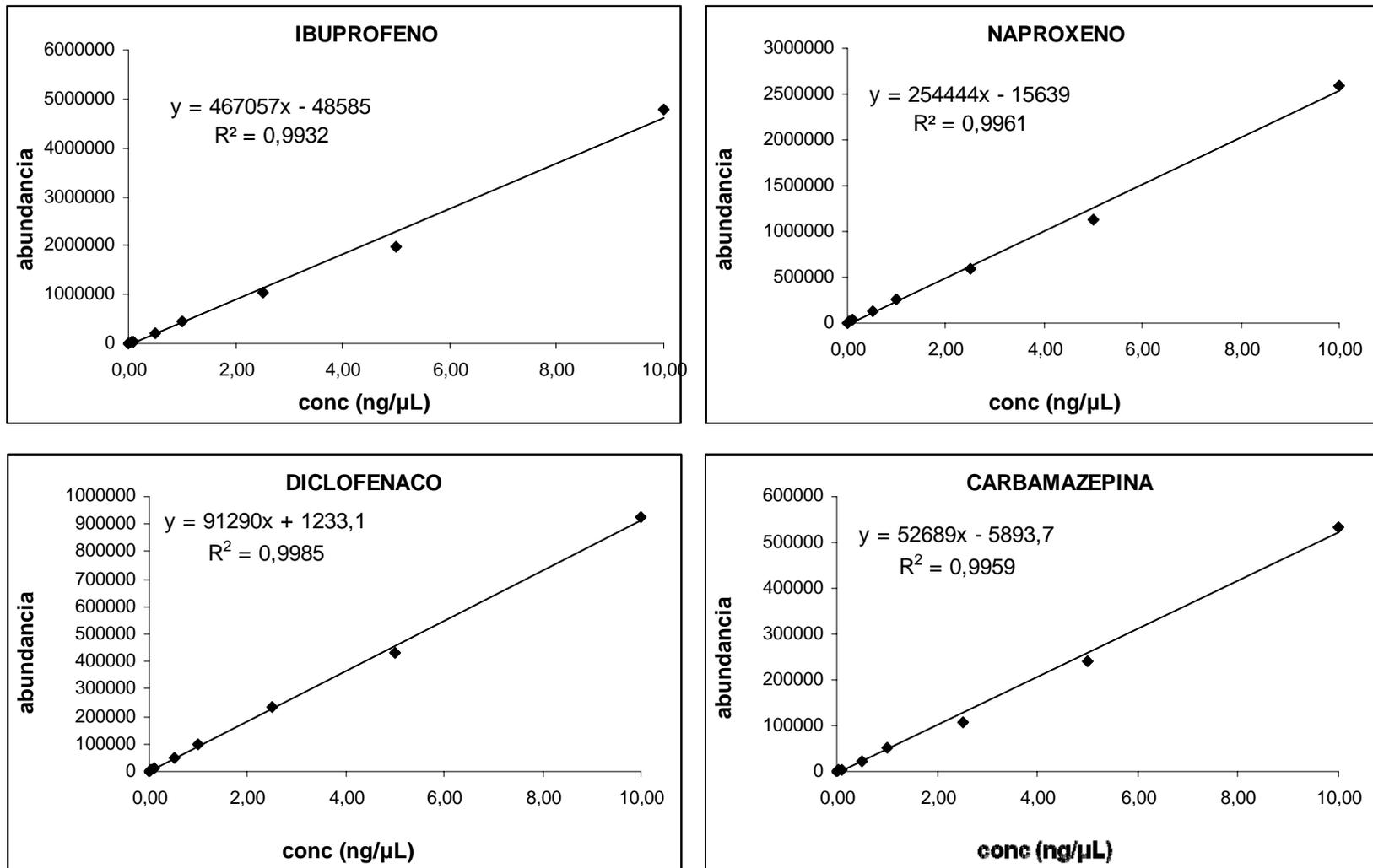
Las Tablas Anh 2.10 y Anh 2.11 muestran las respuestas cromatográficas promedio de los analitos a partir del análisis por triplicado de estándares con diferentes concentraciones. Por su parte, las figuras Anh 2.1 y Anh 2.2 muestran las curvas de linealidad y los coeficientes de correlación lineal obtenidos para cada compuesto.

Anexos

Tabla Anh 2.10 Respuestas cromatográficas de los fármacos ácidos, Carbamazepina y estándares internos en estándares con diferentes concentraciones

Muestra	Concentración	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina	2,3-D	10,11-Dihidrocarbamazepina
estandar 10.0	10,00	4783827	2594896	925829	533972	4726	35471
estandar 5.00	5,00	1987191	1131224	429021	240141	4971	44479
estandar 2.50	2,50	1053739	596499	235779	105954	4530	49414
estandar 1.00	1,00	433879	253582	101612	51312	4794	59078
estandar 0.50	0,50	222370	127532	49773	23831	5063	69198
estandar 0.10	0,10	51624	30208	11237	4428	5403	79721
estandar 0.05	0,05	23056	13447	4788	2146	5812	91939
estandar 0.01	0,01	4438	2646	944	595	6254	99380

Figura Anh 2.1 Linealidad del método para los fármacos ácidos y Carbamazepina

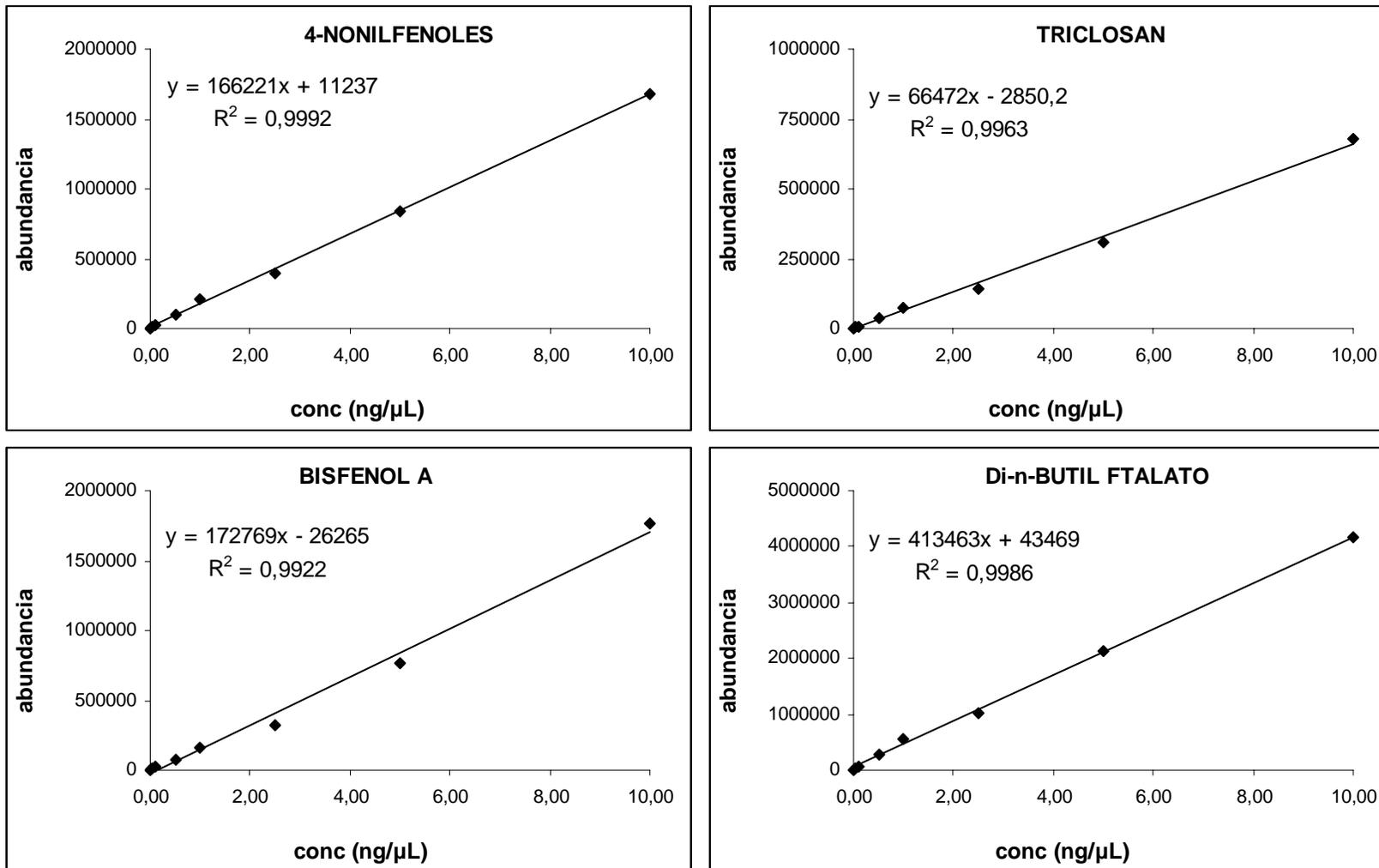


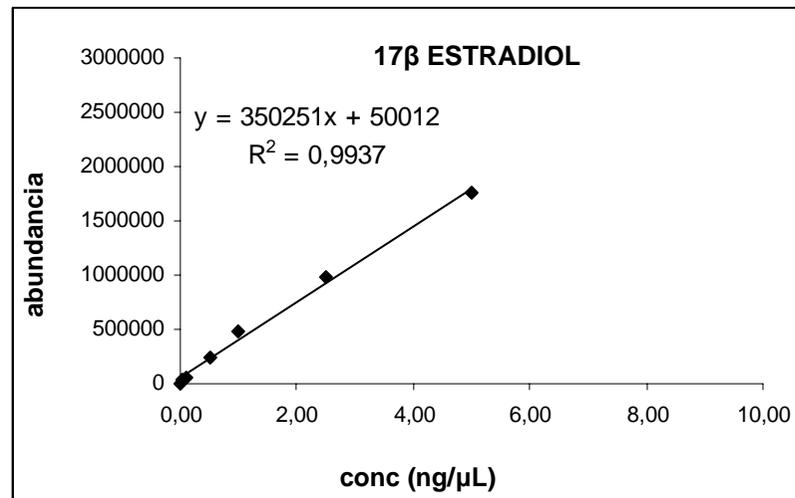
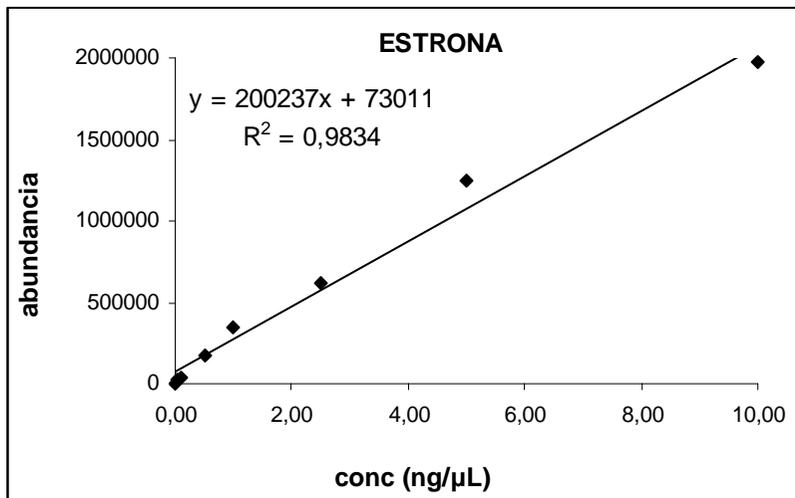
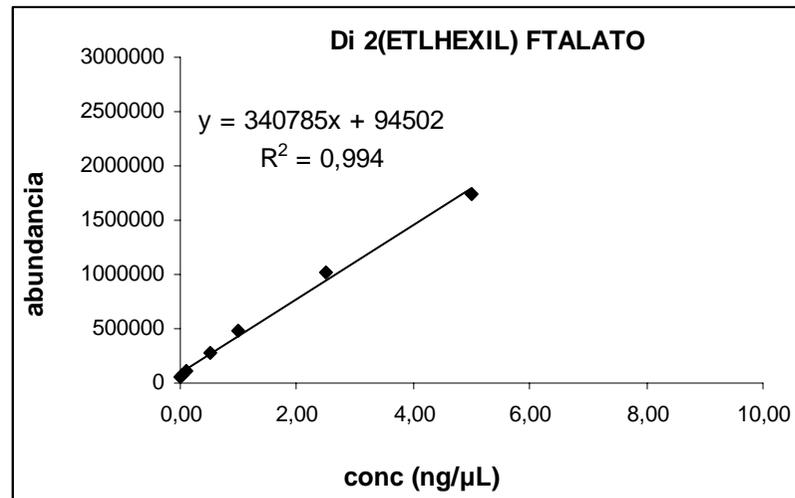
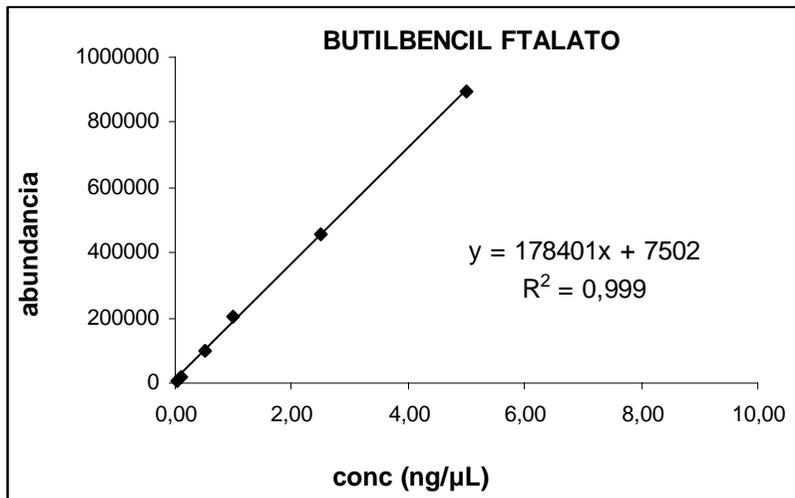
Anexos

Tabla Anh 2.11 Respuestas cromatográficas de los disruptores endócrinos y estándares internos en estándares con diferentes concentraciones

Muestra	Concentración	4-nonilfenoles	Triclosán	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol	² H ₄ 4-nonilfenol	² H ₄ DEHF	² H ₄ Estradiol
Estandar 10.0	10,00	1680558	677228	1760484	4178110	–	–	1971624	–	375499	184817	232215
Estandar 5.00	5,00	835725	305680	759985	2122927	894289	1747984	1245151	1759229	346179	160341	179173
Estandar 2.50	2,50	397884	143397	316180	1004159	456377	1027403	622775	974057	324244	147709	150270
Estandar 1.00	1,00	207910	75787	156201	563630	205793	484917	340405	482456	320086	134311	136388
Estandar 0.50	0,50	102007	35443	73524	286174	97482	273854	176663	248911	318251	127333	126884
Estandar 0.10	0,10	29887	8636	21013	71900	16384	104469	41040	60401	293182	114181	115778
Estandar 0.05	0,05	15566	3976	10439	36413	7059	81998	19240	27987	282005	104151	113891
Estandar 0.01	0,01	5152	652	2306	6391	–	62480	3725	5343	281356	101279	113469

Figura Anh 2.2 Linealidad del método para los disruptores endócrinos





3. Repetibilidad del método

En las Tablas Anh 2.12 a Anh 2.23 se muestran los valores de las respuestas cromatográficas obtenidos a partir del análisis, por sextuplicado, de estándares con tres concentraciones. Así mismo, se muestran los coeficientes de variabilidad expresados como porcentaje.

Tabla Anh 2.12 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concntraciones de Ibuprofeno

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	34628,46	0,06	6,29
	0,1	34686,42	0,06	
	0,1	38516,62	0,07	
	0,1	39894,84	0,07	
	0,1	39148,28	0,07	
	0,1	39117,38	0,07	
Conc. 1.0	1,0	301642,87	0,69	0,63
	1,0	300849,46	0,68	
	1,0	301961,26	0,69	
	1,0	302235,15	0,69	
	1,0	300503,94	0,68	
	1,0	297117,12	0,67	
Conc 10.0	10,0	2577233,98	5,39	0.7
	10,0	2548057,67	5,33	
	10,0	2577443,35	5,39	
	10,0	2560989,52	5,35	
	10,0	2540217,46	5,31	
	10,0	2584345,49	5,40	

Anexos

Tabla Anh 2.13 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Naproxeno

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coefficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	17576,76	0,05	5.85
	0,1	20004,55	0,06	
	0,1	20333,78	0,06	
	0,1	20515,86	0,06	
	0,1	20699,71	0,06	
	0,1	20290,66	0,06	
Conc. 1.0	1,0	172112,21	0,67	0.69
	1,0	172707,79	0,67	
	1,0	175159,29	0,68	
	1,0	174786,47	0,68	
	1,0	174442,58	0,68	
	1,0	173975,29	0,68	
Conc 10.0	10,0	1411025,57	5,44	0.64
	10,0	1407950,59	5,43	
	10,0	1408922,04	5,43	
	10,0	1425506,21	5,49	
	10,0	1399329,56	5,39	
	10,0	1418460,55	5,47	

Anexos

Tabla Anh 2.14 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Diclofenaco

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	6132,84	0,05	3.38
	0,1	6304,59	0,05	
	0,1	6528,34	0,05	
	0,1	6729,27	0,05	
	0,1	6621,11	0,05	
	0,1	6542,13	0,05	
Conc. 1.0	1,0	61245,83	0,59	1.18
	1,0	61938,06	0,60	
	1,0	63019,71	0,61	
	1,0	62445,99	0,61	
	1,0	62886,93	0,61	
	1,0	63135,60	0,61	
Conc 10.0	10,0	562999,24	6,08	0.77
	10,0	561940,60	6,07	
	10,0	560350,99	6,05	
	10,0	569686,62	6,15	
	10,0	557109,98	6,02	
	10,0	565756,25	6,11	

Anexos

Tabla Anh 2.15 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Carbamazepina

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coefficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	7916,98	0,08	6.51
	0,1	7929,55	0,08	
	0,1	7943,14	0,08	
	0,1	8120,45	0,08	
	0,1	8749,68	0,09	
	0,1	9205,67	0,09	
Conc. 1.0	1,0	203229,75	0,85	3.06
	1,0	213449,89	0,89	
	1,0	211169,80	0,88	
	1,0	205394,77	0,86	
	1,0	198133,99	0,83	
	1,0	198906,89	0,83	
Conc 10.0	10,0	486762,47	9,12	3.21
	10,0	510575,50	9,56	
	10,0	523336,60	9,80	
	10,0	524285,68	9,82	
	10,0	531218,50	9,95	
	10,0	528198,91	9,89	

Anexos

Tabla Anh 2.16 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de 4-nonilfenoles

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	251486,29	1,08	5.88
	0,1	235881,38	1,01	
	0,1	218378,66	0,94	
	0,1	225020,40	0,96	
	0,1	226984,06	0,97	
	0,1	214243,09	0,92	
Conc. 1.0	1,0	1870137,76	10,55	1.63
	1,0	1879571,17	10,61	
	1,0	1814433,10	10,24	
	1,0	1831179,62	10,33	
	1,0	1827613,23	10,31	
	1,0	1806121,68	10,19	
Conc 10.0	10,0	15903242,19	94,63	3.11
	10,0	16259037,75	96,75	
	10,0	16255716,44	96,73	
	10,0	15756699,91	93,76	
	10,0	15104991,88	89,88	
	10,0	15256667,96	90,78	

Anexos

Tabla Anh 2.17 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Triclosán

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coefficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	79404,50	1,18	4.68
	0,1	73755,03	1,09	
	0,1	72785,39	1,08	
	0,1	72665,39	1,08	
	0,1	70503,82	1,05	
	0,1	69714,34	1,03	
Conc. 1.0	1,0	575126,79	8,90	1.33
	1,0	586421,04	9,08	
	1,0	579129,09	8,96	
	1,0	575387,63	8,91	
	1,0	573108,46	8,87	
	1,0	563149,64	8,72	
Conc 10.0	10,0	5750402,97	84,91	3.42
	10,0	5723874,37	84,52	
	10,0	5719139,44	84,45	
	10,0	5521524,18	81,53	
	10,0	5332523,52	78,74	
	10,0	5360087,58	79,15	

Anexos

Tabla Anh 2.18 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Bisfenol A

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	185429,43	1,13	10.9
	0,1	172073,38	1,05	
	0,1	166130,24	1,01	
	0,1	199072,01	1,21	
	0,1	154045,24	0,94	
	0,1	149598,51	0,91	
Conc. 1.0	1,0	1297182,18	9,74	1.61
	1,0	1310867,46	9,85	
	1,0	1297213,03	9,74	
	1,0	1290287,82	9,69	
	1,0	1262831,02	9,48	
	1,0	1259198,49	9,46	
Conc 10.0	10,0	13100211,99	74,41	3.18
	10,0	12930767,10	73,45	
	10,0	13062744,87	74,20	
	10,0	12642308,33	71,81	
	10,0	12132339,72	68,91	
	10,0	12322566,72	70,00	

Anexos

Tabla Anh 2.19 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Di-n-BuF

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coefficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	674509,24	1,52	4.42
	0,1	644840,78	1,45	
	0,1	619743,91	1,40	
	0,1	618646,43	1,39	
	0,1	612648,42	1,38	
	0,1	596117,12	1,34	
Conc. 1.0	1,0	4050135,24	9,89	2.34
	1,0	4279027,12	10,45	
	1,0	4277879,95	10,44	
	1,0	4097389,91	10,00	
	1,0	4105075,57	10,02	
	1,0	4144720,34	10,12	
Conc 10.0	10,0	31175228,80	74,62	1.80
	10,0	32487589,56	77,76	
	10,0	31771750,70	76,04	
	10,0	31801022,04	76,11	
	10,0	30935097,64	74,04	
	10,0	31213891,75	74,71	

Anexos

Tabla Anh 2.20 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de BuBeF

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	212226,70	2,10	6.00
	0,1	205031,02	2,03	
	0,1	192585,68	1,90	
	0,1	184868,72	1,83	
	0,1	192367,60	1,90	
	0,1	181902,35	1,80	
Conc. 1.0	1,0	2004934,37	13,41	2.86
	1,0	2128271,63	14,23	
	1,0	2066765,67	13,82	
	1,0	1985025,73	13,27	
	1,0	1973678,77	13,20	
	1,0	2042585,37	13,66	
Conc 10.0	10,0	12565910,62	80,98	3.28
	10,0	12894209,42	83,10	
	10,0	12822352,23	82,63	
	10,0	12528046,33	80,74	
	10,0	11744731,14	75,69	
	10,0	12433287,42	80,13	

Anexos

Tabla Anh 2.21 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de DEHF

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coefficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	743720,22	1,43	3.56
	0,1	722326,09	1,39	
	0,1	709197,56	1,36	
	0,1	710797,92	1,36	
	0,1	702379,24	1,35	
	0,1	667048,55	1,28	
Conc. 1.0	1,0	3502851,03	12,30	2.00
	1,0	3597299,52	12,63	
	1,0	3583397,28	12,58	
	1,0	3427015,19	12,03	
	1,0	3444626,99	12,09	
	1,0	3487258,82	12,24	
Conc 10.0	10,0	21720712,34	83,43	2.15
	10,0	21753129,48	83,55	
	10,0	21517825,77	82,65	
	10,0	21510613,10	82,62	
	10,0	20744131,59	79,68	
	10,0	20777783,15	79,81	

Anexos

Tabla Anh 2.22 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de Estrona

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	103612,25	0,51	1.73
	0,1	105966,00	0,52	
	0,1	105445,09	0,52	
	0,1	108047,15	0,53	
	0,1	107828,07	0,53	
	0,1	105015,00	0,51	
Conc. 1.0	1,0	1270232,05	6,35	3.02
	1,0	1319492,78	6,60	
	1,0	1296240,43	6,48	
	1,0	1299842,10	6,50	
	1,0	1208323,01	6,04	
	1,0	1284851,82	6,43	
Conc 10.0	10,0	13005837,28	65,97	1.21
	10,0	13350488,43	67,71	
	10,0	13403854,84	67,98	
	10,0	13430137,62	68,12	
	10,0	13362257,19	67,77	
	10,0	13210596,74	67,00	

Tabla Anh 2.23 Respuesta cromatográfica, desviación estándar y coeficientes de variabilidad para tres concentraciones de 17 β Estradiol

Muestra	Concentración (ng/L)	Respuesta	Desviación estándar	Coficiente de variabilidad (%)
Conc. 0.1	0,1	187801,22	0,62	3.8
	0,1	190705,18	0,63	
	0,1	182997,24	0,61	
	0,1	180387,40	0,60	
	0,1	179553,02	0,60	
	0,1	171037,73	0,57	
Conc. 1.0	1,0	2011929,56	7,10	1.31
	1,0	2072890,28	7,32	
	1,0	2050228,49	7,24	
	1,0	2042974,40	7,21	
	1,0	1999235,95	7,06	
	1,0	2041497,76	7,20	
Conc 10.0	10,0	18274344,06	66,02	0-95
	10,0	18397015,55	66,47	
	10,0	18626879,80	67,30	
	10,0	18717911,13	67,63	
	10,0	18585740,23	67,15	
	10,0	18353338,82	66,31	

4. Selección del disolvente para la extracción acelerada con disolventes

La robustez del método analítico se probó mediante la evaluación de la recuperación de los analitos con diferentes disolventes en muestras reales de suelo sin fortificar. En la Tabla Anh 2.24 se muestran las concentraciones de los analitos obtenidas mediante la extracción de los analitos del suelo con acetona, metanol, la mezcla acetona-hexano 50:50 y acetona-hexano-ácido acético 49:49:2. Así mismo en las Tablas Anh 2.25 y Anh 2.26 se presentan los promedios y las desviaciones estándar de éste análisis.

Tabla Anh 2.24 Cocentraciones de los analitos encontradas a partir del análisis de muestras de suelo con diferentes disolventes

Disolvente	ibuprofeno	naproxeno	carbamazepina	NPs	triclosan	bisfenol-A	DEHF
Acetona 1	0,01	0,00	22,2	58,8	1,01	2,66	1413
Acetona 2	0,03	0,00	24,1	59,1	2,86	2,66	1749
Acetona 3	0,05	0,00	23,8	77,9	3,09	3,59	1619
Metanol 1	0,04	0,00	24,8	40,7	2,98	1,70	1285
Metanol 2	0,03	0,00	25,6	65,2	2,81	1,64	1039
Metanol 3	0,05	0,00	23,7	36,8	2,92	1,50	1400
Acetona-Hexano 1	0,03	0,04	24,9	35,4	3,50	2,89	1770
Acetona-Hexano 2	0,05	0,07	25,5	69,1	3,56	2,72	1676
Acetona-Hexano 3	0,03	0,03	23,5	61,1	3,73	2,89	1190
Acetona-Hexano-Acido 1	0,07	0,20	21,6	38,3	2,01	2,02	1398
Acetona-Hexano-Acido 2	0,07	0,23	25,7	40,3	2,89	8,54	1509
Acetona-Hexano-Acido 3	0,09	0,23	25,4	77,1	3,29	7,84	2011

Tabla Anh 2.25 Valores medios de las concentraciones de analitos encontradas

Disolvente	ibuprofeno	naproxeno	carbamazepina	NPs	triclosan	bisfenol-A	DEHF
Acetona	0,03	0,00	23,3	65,3	2,32	2,97	1594
Metanol	0,04	0,00	24,7	47,6	2,90	1,61	1241
Acetona-Hexano	0,03	0,05	24,6	55,2	3,59	2,84	1545
Acetona-Hexano-Ácido	0,08	0,22	24,3	51,9	2,73	6,13	1639

Tabla Anh 2.26 Desviaciones estándar de las concentraciones medias encontradas

Disolvente	ibuprofeno	naproxeno	carbamazepina	NPs	triclosan	bisfenol-A	DEHF
Acetona	0,02	0,00	1,02	10,9	1,14	0,54	169
Metanol	0,01	0,00	0,97	15,4	0,09	0,10	185
Acetona-Hexano	0,01	0,02	1,04	17,6	0,12	0,10	311
Acetona-Hexano-Ácido	0,01	0,02	2,27	21,9	0,65	3,58	327

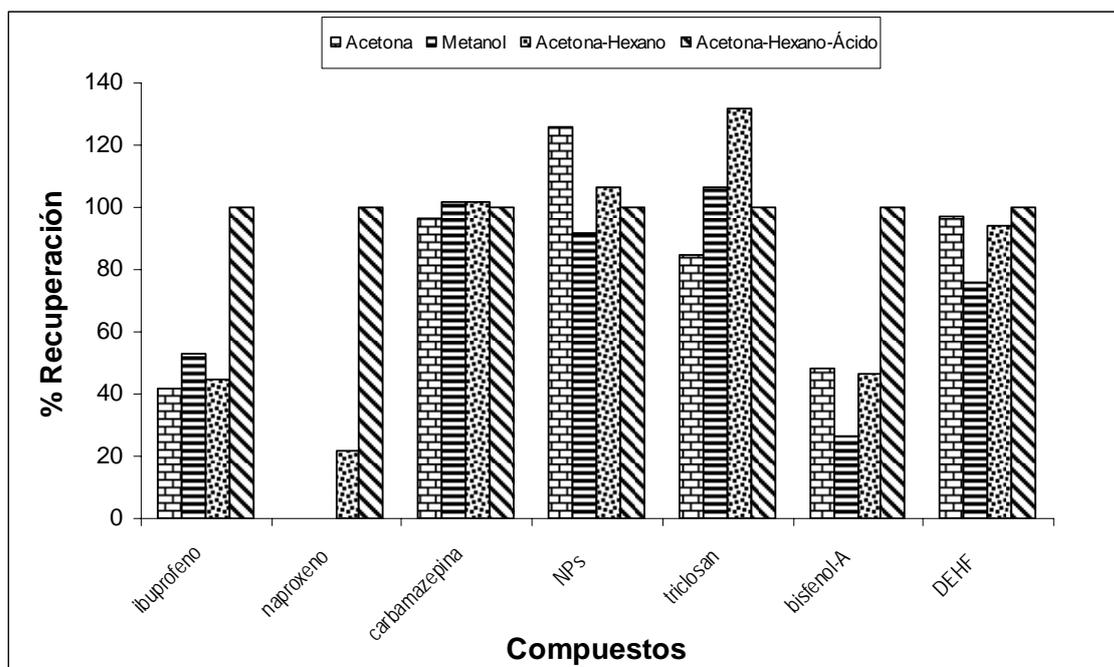
Anexos

La Tabla Anh 2.27 muestra las concentraciones normalizadas de los analitos obtenidas a partir del análisis, por triplicado, de las muestras de suelo con cuatro disolventes, tomando como valor de referencia las recuperaciones resultantes de la mezcla acetona-hexano-ácido acético 49:49:2. Finalmente, la Figura Anh 2.3 muestra comparativamente las recuperaciones obtenidas en los cuatro tratamientos. A partir de este experimento se concluye que el mejor disolvente para la extracción acelerada con disolventes es la mezcla acetona-hexano-ácido acético 49:49:2 debido a la combinación de disolventes con diferentes polaridades, los cuales tienen un efecto sinérgico en la extracción junto con el ácido acético.

Tabla Anh 2.27 Cocentraciones normalizadas de los analitos encontradas a partir del análisis de muestras de suelo con diferentes disolventes

Disolvente	ibuprofeno	naproxeno	carbamazepina	NPs	triclosan	bisfenol-A	DEHF
Acetona	42,02	0,00	96,23	125,69	84,93	48,39	97,22
Metanol	53,19	0,00	101,75	91,65	106,27	26,28	75,73
Acetona-Hexano	44,83	21,75	101,47	106,32	131,58	46,25	94,25
Acetona-Hexano-Ácido	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Figura Anh 2.3 Comparación de las recuperaciones de los analitos con cuatro disolventes



ANEXO III ANÁLISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN SUELOS

1. Análisis de contaminantes emergentes en las zona alta y baja de los terrenos

En las Tablas Anh 3.1 a Anh 3.8 se muestran las concentraciones de los contaminantes emergentes, obtenidas a partir del análisis por triplicado de las muestras de ambas clases de suelo con dos edades bajo riego.

a. Fármacos ácidos y Carbamazepina

Tabla Anh 3.1 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) en la zona alta y baja del terreno correspondiente a la clase de suelo Phaeozem con 10 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Phaeozem 10 zona alta A	0,05	0,23	0	4,41
Phaeozem 10 zona alta B	0,05	0,29	0	4,98
Phaeozem 10 zona alta C	0,05	0,30	0	4,85
Phaeozem 10 zona baja A	0,02	0,09	0	2,70
Phaeozem 10 zona baja B	0,04	0,08	0	2,53
Phaeozem 10 zona baja C	0,03	0,07	0	2,42

Tabla Anh 3.2 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) en la zona alta y baja del terreno correspondiente a la clase de suelo Phaeozem con 90 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Phaeozem 90 zona alta A	0,10	0,43	0	5,91
Phaeozem 90 zona alta B	0,10	0,41	0	6,26
Phaeozem 90 zona alta C	0,11	0,45	0	6,25
Phaeozem 90 zona baja A	0,07	0,36	0	3,86
Phaeozem 90 zona baja B	0,08	0,35	0	3,45
Phaeozem 90 zona baja C	0,09	0,33	0	3,16

Tabla Anh 3.3 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) en la zona alta y baja del terreno correspondiente a la clase de suelo Leptosol con 10 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Leptosol 10 zona alta A	0,10	0,55	0	5,18
Leptosol 10 zona alta B	0,08	0,47	0	5,10
Leptosol 10 zona alta C	0,11	0,53	0	5,07
Leptosol 10 zona baja A	0,10	0,32	0	3,29
Leptosol 10 zona baja B	0,09	0,33	0	3,29
Leptosol 10 zona baja C	0,09	0,34	0	3,07

Tabla Anh 3.4 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) en la zona alta y baja del terreno correspondiente a la clase de suelo Leptosol con 90 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Leptosol 90 zona alta A	0,11	0,61	0	7,68
Leptosol 90 zona alta B	0,10	0,60	0	7,43
Leptosol 90 zona alta C	0,10	0,61	0	7,38
Leptosol 90 zona baja A	0,07	0,54	0	4,69
Leptosol 90 zona baja B	0,05	0,37	0	5,29
Leptosol 90 zona baja C	0,07	0,53	0	4,69

b. Disruptores endócrinos

Tabla Anh 3.5 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) en la zona alta y baja del terreno de la clase de suelo Phaeozem con 10 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosán	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Phaeozem 10 zona alta A	84,4	10,1	6,26	273	367	793	0	0
Phaeozem 10 zona alta B	86,9	9,83	5,35	276	363	793	0	0
Phaeozem 10 zona alta C	86	10,4	6,16	268	415	814	0	0
Phaeozem 10 zona baja A	4,07	1,13	4,00	201	67,1	424	0	0
Phaeozem 10 zona baja B	6,92	1,28	3,55	249	71,4	448	0	0
Phaeozem 10 zona baja C	3,79	1,25	3,24	195	65,3	433	0	0

Tabla Anh 3.6 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) en la zona alta y baja del terreno de la clase de suelo Phaeozem con 90 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosán	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Phaeozem 90 zona alta A	72,2	15,9	3,09	815	246	206	0	0
Phaeozem 90 zona alta B	75,6	12,8	1,98	786	325	215	0	0
Phaeozem 90 zona alta C	67,5	15,8	3,18	836	250	346	0	0
Phaeozem 90 zona baja A	56,2	11,5	1,47	323	173	227	0	0
Phaeozem 90 zona baja B	60,8	13,2	1,52	353	223	219	0	0
Phaeozem 90 zona baja C	57,6	11,9	1,65	325	213	240	0	0

Tabla Anh 3.7 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) en la zona alta y baja del terreno de la clase de suelo Leptosol con 10 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosán	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Leptosol 10 zona alta A	53,2	10,1	4,30	429	56,2	709	0	0
Leptosol 10 zona alta B	55,5	10,7	4,14	328	75,8	633	0	0
Leptosol 10 zona alta C	60	10,7	4,27	466	61,5	768	0	0
Leptosol 10 zona baja A	5,47	0,91	1,05	380	30,5	608	0	0
Leptosol 10 zona baja B	7,41	0,95	1,04	326	19,4	469	0	0
Leptosol 10 zona baja C	5,55	0,89	0,95	371	28,5	596	0	0

Tabla Anh 3.8 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) en la zona alta y baja del terreno de la clase de suelo Leptosol con 90 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosán	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Leptosol 90 zona alta A	108	17,1	9,73	1860	376	1277	0	0
Leptosol 90 zona alta B	109	16,7	9,48	1912	374	1459	0	0
Leptosol 90 zona alta C	110	16,4	10,3	2251	529	1750	0	0
Leptosol 90 zona baja A	48,6	7,4	2,53	415	265	750	0	0
Leptosol 90 zona baja B	17,5	2,3	0,84	435	300	715	0	0
Leptosol 90 zona baja C	49,3	7,4	3,17	254	276	363	0	0

2. Concentración de los contaminantes emergentes en suelos prístinos

En las Tablas Anh 3.9 y Anh 3.10 se muestran las concentraciones de los contaminantes emergentes a partir de los análisis por triplicado de las muestras de suelos prístinos.

Tabla Anh 3.9 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) encontradas en el análisis, por triplicado, de los suelos prístinos

Sitio	ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
suelo BG1 A	0,05	0,02	0	0
suelo BG1 B	0,04	0,01	0	0
suelo BG1 C	0,03	0,08	0	0
suelo BG2 A	0,01	0	0	0
suelo BG2 B	0,01	0	0	0
suelo BG2 C	0	0,04	0	0

Tabla Anh 3.10 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) encontradas en el análisis, por triplicado, de los suelos prístinos

Sitio	4-NPs	Triclosán	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	Estradiol
suelo BG1 A	1.51	1.58	0	201	0	613	0	0
suelo BG1 B	3.52	1.86	0	286	0	358	0	0
suelo BG1 C	4.48	2.34	0	254	0	379	0	0
suelo BG2 A	12.6	0	1.33	157	0	502	0	0
suelo BG2 B	3.59	0	4.5	312	0	509	0	0
suelo BG2 C	5.17	0	0.5	188	0	498	0	0

3. Concentraciones de los contaminantes emergentes a través del perfil de suelo

En las Tablas Anh 3.11 a Anh 3.18 se muestran las concentraciones de los contaminantes emergentes, obtenidas mediante el análisis por triplicado de los tres primeros horizontes de cada perfil.

a. Fármacos ácidos y Carbamazepina

Tabla Anh 3.11 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Phaeozem con 10 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Phaeozem 10 Horizonte 1 A	0,31	2,64	0	12,7
Phaeozem 10 Horizonte 1 B	0,29	2,34	0	14,1
Phaeozem 10 Horizonte 1 C	0,29	2,21	0	13
Phaeozem 10 Horizonte 2 A	0,28	1,71	0	15,4
Phaeozem 10 Horizonte 2 B	0,26	1,47	0	13,9
Phaeozem 10 Horizonte 2 C	0,34	1,40	0	19,9
Phaeozem 10 Horizonte 3 A	0,19	0,21	0	3,72
Phaeozem 10 Horizonte 3 B	0,13	0,18	0	3,77
Phaeozem 10 Horizonte 3 C	0,11	0,17	0	3,47

Anexos

Tabla Anh 3.12 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Phaeozem con 90 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Phaeozem 90 Horizonte 1 A	0,23	0,39	0	6,73
Phaeozem 90 Horizonte 1 B	0,21	0,41	0	6,56
Phaeozem 90 Horizonte 1 C	0,24	0,36	0	5,36
Phaeozem 90 Horizonte 2 A	0,25	0	0	0,76
Phaeozem 90 Horizonte 2 B	0,17	0	0	0,70
Phaeozem 90 Horizonte 2 C	0,20	0	0	0,84
Phaeozem 90 Horizonte 3 A	0,19	0	0	0,00
Phaeozem 90 Horizonte 3 B	0,10	0	0	0,17
Phaeozem 90 Horizonte 3 C	0,10	0	0	0,12

Tabla Anh 3.13 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Leptosol con 10 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Leptosol 10 Horizonte 1 A	0,15	0,61	0	4,93
Leptosol 10 Horizonte 1 B	0,19	0,65	0	4,93
Leptosol 10 Horizonte 1 C	0,20	0,65	0	5,22
Leptosol 10 Horizonte 2 A	0,05	0,28	0	5,76
Leptosol 10 Horizonte 2 B	0,05	0,32	0	6,12
Leptosol 10 Horizonte 2 C	0,05	0,28	0	6,22
Leptosol 10 Horizonte 3 A	0,05	0,15	0	4,57
Leptosol 10 Horizonte 3 B	0,04	0,17	0	4,60
Leptosol 10 Horizonte 3 C	0,04	0,19	0	4,69

Tabla Anh 3.14 Concentraciones de los fármacos ácidos y Carbamazepina (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Leptosol con 90 años bajo riego

Sitio	Ibuprofeno	Naproxeno	Diclofenaco	Carbamazepina
Leptosol 90 Horizonte 1 A	0,22	0,94	0	3,66
Leptosol 90 Horizonte 1 B	0,25	0,99	0	3,80
Leptosol 90 Horizonte 1 C	0,21	1,01	0	3,76
Leptosol 90 Horizonte 2 A	0,23	0,65	0	3,51
Leptosol 90 Horizonte 2 B	0,22	0,63	0	3,77
Leptosol 90 Horizonte 2 C	0,19	0,63	0	3,95
Leptosol 90 Horizonte 3 A	0,08	0	0	0,11
Leptosol 90 Horizonte 3 B	0,11	0	0	0,17
Leptosol 90 Horizonte 3 C	0,09	0	0	0,21

b. Disruptores endócrinos

Tabla Anh 3.15 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Phaeozem con 10 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosan	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Phaeozem 10 Horizonte 1 A	295	34,4	32	616	541	980	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 1 B	276	39,4	31,7	578	563	1041	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 1 C	325	32	26,8	580	498	944	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 2 A	298	31,2	24,9	523	430	973	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 2 B	295	30,6	26	496	442	862	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 2 C	279	29,6	27,5	535	462	926	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 3 A	79,5	1,06	2,35	238	9,85	436	0,	0
Phaeozem 10 Horizonte 3 B	88,8	1,62	3,38	244	13,1	416	0	0
Phaeozem 10 Horizonte 3 C	91,1	1,13	4,71	225	10,8	410	0	0

Tabla Anh 3.16 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Phaeozem con 90 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosan	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Phaeozem 90 Horizonte 1 A	89,1	3,60	6,32	179	139	551	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 1 B	79,5	3,14	6,24	177	121	478	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 1 C	88,2	3,03	5,35	182	113	494	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 2 A	82,4	1,04	2,71	183	4,41	269	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 2 B	61,2	0,12	1,18	183	4,44	251	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 2 C	73,6	0,13	0,80	168	8,87	221	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 3 A	57,4	0,42	1,71	153	0,00	252	0,	0
Phaeozem 90 Horizonte 3 B	65	0,43	1,78	144	0,00	251	0	0
Phaeozem 90 Horizonte 3 C	55,4	0,38	1,98	162	0,00	270	0	0

Tabla Anh 3.17 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Leptosol con 10 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosan	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Leptosol 10 Horizonte 1 A	89,3	8,68	3,96	226	127	614	0	0
Leptosol 10 Horizonte 1 B	96,2	9,61	6,14	196	113	550	0	0
Leptosol 10 Horizonte 1 C	93,2	8,80	5,23	216	114	576	0	0
Leptosol 10 Horizonte 2 A	54,8	7,38	3,00	370	234	304	0	0
Leptosol 10 Horizonte 2 B	59,3	7,79	3,56	419	180	310	0	0
Leptosol 10 Horizonte 2 C	62,8	8,16	3,38	418	178	329	0	0
Leptosol 10 Horizonte 3 A	45,7	1,58	2,00	443	195	219	0,	0
Leptosol 10 Horizonte 3 B	40,3	1,78	2,34	347	183	222	0	0
Leptosol 10 Horizonte 3 C	52,4	1,96	2,33	333	135	249	0	0

Tabla Anh 3.18 Concentraciones de los disruptores endócrinos (ng/g) a través del perfil de suelo de la clase Leptosol con 90 años bajo riego

Sitio	4-NPs	Triclosan	Bisfenol A	Di-n-BuF	BuBeF	DEHF	Estrona	17β Estradiol
Leptosol 90 Horizonte 1 A	168	18,8	8,97	220	156	439	0	0
Leptosol 90 Horizonte 1 B	148	14,5	7,79	208	154	392	0	0
Leptosol 90 Horizonte 1 C	166	16,9	11,2	162	174	431	0	0
Leptosol 90 Horizonte 2 A	120	6,01	7,82	320	113	324	0	0
Leptosol 90 Horizonte 2 B	109	5,04	7,22	297	135	303	0	0
Leptosol 90 Horizonte 2 C	135	7,66	8,64	307	107	320	0	0
Leptosol 90 Horizonte 3 A	70,2	0,74	2,74	220	0	450	0,	0
Leptosol 90 Horizonte 3 B	64,8	0,49	1,67	186	0	520	0	0
Leptosol 90 Horizonte 3 C	69,9	0,50	3,03	197	0	495	0	0