



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MÉXICO**

---

**POSGRADO EN CIENCIAS  
BIOLÓGICAS**

**INSTITUTO DE ECOLOGÍA**

**“Determinación de disruptores  
endocrinos por cromatografía de  
gases-masas en la zona lacustre de  
Xochimilco, Distrito Federal”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

(Biología Ambiental)

**P R E S E N T A**

**QFB EMILIO DÍAZ TORRES**

**Directora: Dra. Marisa Mazari Hiriart**



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.

*¿ Qué más puedo pedir ?:*

*Con mi mente voy a donde quiero, cuando quiero y con quien quiero; qué más puedo pedir?*

*No puedo ser mas que yo mismo, nadie dijo que yo tenía que ser perfecto, a veces sonrío, a veces me enojo, a veces lloro; qué más puedo pedir?*

*Claro está que ante los ojos de los demás nunca tendré éxito... pero acaso no formo parte del plan divino?; qué más puedo pedir?*

*Me siento vivo y estoy aprendiendo el valor de la bondad, la humildad y la humanidad; qué más puedo pedir?*

*Emilio.*

## **Agradecimientos**

Agradezco al posgrado en Ciencias Biológicas y al Instituto de Ecología de la UNAM por abrirme las puertas para aprender y poner en práctica los conocimientos recibidos.

Quiero aclarar que el orden en el que aparecen cada uno de ustedes no importa porque para Emilio todas las personas tienen el mismo valor por el simple hecho de SER:

A la Dra. Marisa Mazari por aceptarme en este proyecto, este laboratorio y aconsejarme pese a mi terquedad y a mi vocabulario no muy refinado que digamos... Gracias Suprema.

Al Dr. Richard William Gibson por su paciencia y enseñanza ya que sin él, este trabajo no se hubiera llevado a cabo... Thank's a lot Mr. Gibson.

Al Dr. Mario Villalobos por aceptar ser parte del comité sin conocerme, por su guía y sus acertados comentarios en este trabajo... Gracias Patrón.

A la Dra. Selva Rivas por hacerme interesar más en el mundo de la endocrinología.

Al Dr. Fernando González por aceptar formar parte de este trabajo y por su ojo de halcón en cuanto a sus observaciones.

A TOD@S mis compañeros del laboratorio por orientarme y sobretodo por aguantar mi carácter gruñón e impaciente (algunas veces, no siempre soy así, además les consta que sé pedir perdón):

Dra. Ana Cecilia Espinosa, M. en C. Jazmín Aguilar (Doña Jazz), M. en C. Gustavo Pérez (Gustraguito), Adriana Pérez (Lady Apache), M. en C. René Arredondo...gracias compas, neta que en verdad me ayudaron mucho con cada comentario y también por las conversaciones amenas.

Al M en I. Víctor Alcántara por ayudarme con sus conocimientos en cromatografía y su paciencia sin esperar nada a cambio... Gracias Moreno.

Al M en C. David Ortiz por esa ayudadota enorme en la parte estadística... Gracias Mandrilito.

A mis carnales del alma: Alinka Olea, David Ortiz, Katia Olea, Viviana Ramírez, Víctor Alcántara, Carlos Illescas, Ernesto Delgadillo, Elsa Arellano, Bárbara Cuesta, Adriana Canúl, Francisco Solís, Ruth Luna... por cada momento compartido.

A los errores que he cometido y que he corregido ya que sin ellos, no hubiera realizado este trabajo.

Y a muchas personas más que sin saberlo... estuvieron presentes.

GRACIAS.

## Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Resumen</b>   | <b>I</b>  |
| <b>Abstract</b>  | <b>II</b> |
| <b>1. Antecedentes</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Introducción</b>   | <b>3</b>  |
| <b>3. Características del área de estudio</b>                            | <b>8</b>  |
| <b>4. Disruptores endocrinos como contaminantes en el medio ambiente</b> |           |
| 4.1.1 Legado de la contaminación química en sistemas naturales           | 11        |
| 4.1.2 Algunos efectos de DE's observados en fauna silvestre              | 12        |
| 4.1.3 Mecanismos de acción de los DE's                                   | 14        |
| 4.1.4 Evidencias de los efectos de DE's <i>in vitro</i>                  | 16        |
| <b>5. Regulación en el uso de los DE's</b>                               | <b>22</b> |
| <b>6. Objetivos</b>  | <b>25</b> |
| <b>7. Hipótesis</b>  | <b>26</b> |
| <b>8. Método</b>   |           |
| 8.1 Método de campo  | 27        |
| 8.2 Análisis experimental  | 29        |
| 8.2.1 Tratamiento de las muestras  | 29        |
| 8.2.2 Preparación y derivatización de las muestras                       | 30        |
| <b>9. Resultados</b>   |           |
| 9.1 DE's   | 32        |
| 9.2 Físicoquímicos   | 36        |
| <b>10. Análisis y discusión</b>  | <b>38</b> |
| <b>11. Conclusiones</b>  | <b>42</b> |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>44</b> |
| <b>Anexo I</b>   | <b>49</b> |
| <b>Anexo II</b>  | <b>51</b> |

## Resumen

Se determinó la concentración de los siguientes compuestos químicos: Estradiol, Estrona, Etinilestradiol, Bisfenol-A, 4-n-Nonilfenol, Pentaclorofenol, Triclosán, Dietilhexilftalato, Di-n-butilftalato y Butilbencilftalato por cromatografía de gases-masas en la zona lacustre de Xochimilco durante un ciclo anual tomando puntos de muestreo en los cuales están involucradas diferentes actividades como agricultura, ganadería y urbanismo así como también se determinó su presencia en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) Cerro de la Estrella, la cuál abastece gran cantidad de agua a la zona de estudio. La razón por la cual se determinaron estos compuestos deriva en que están presentes en una gran cantidad de productos tales como cosméticos, productos para higiene doméstica, farmacéutica y alimentaria. La importancia de determinar estos compuestos es que tienen la capacidad de alterar el sistema endocrino de los vertebrados, en particular el funcionamiento de glándulas reproductivas afectando el desarrollo de los organismos y a su descendencia incluyendo el ser humano, a estos compuestos actualmente se les conoce como disruptores endocrinos (DE's). Cabe mencionar que en México no se habían llevado a cabo este tipo de estudios en sistemas naturales ni en sistemas impactados por actividades antropogénicas como es la zona lacustre de Xochimilco.

La concentración a la cuál se presentaron los compuestos: Pentaclorofenol, Triclosán, Bisfenol A, ButilBencilFtalato, Estrona y Estradiol en los puntos de muestreo, fue en un orden de magnitud de ng/L excepto el Etinilestradiol el cual se encontró por debajo del límite de detección del equipo. Estos compuestos mostraron una tendencia de mayor concentración en época de lluvias probablemente debido a los escurrimientos en dicha temporada.

Los compuestos cuyos resultados no fueron confiables con base en la metodología utilizada son el 4-n-Nonilfenol, Di-n-Butilftalato y Dietilhexilftalato por lo que quedan en reserva ya que se deben realizar más evaluaciones para comprobar que el método es adecuado o no.

## Abstract

The concentration of the follow chemical compounds was determinated: Estradiol, Estrone, Ethynylestradiol, Bisphenol-A, 4-n-Nonylphenol, Pentachlorophenol, Triclosan, Diethylhexylphthalate, Di-n-butylphthalate and Butylbencylphthalate by gas chromatography with mass spectrometry in water samples from the lacustrine area of Xochimilco, as well as treated wastewater from “Cerro de la Estrella” treatment plant, that provides the most amount of water that recharges a canal system. Covering an annual cycle and different activities such as agriculture, stock-farm and urbanized zones; water samples were taken in order to determine the presence of this compounds. Analytical determinations were established by the reason that these substances are present in many products such as cosmetics, home cleaning items, pharmaceuticals, and food. The most important issue is that these compounds are able to change the endocrine system of vertebrates, particularly the reproductive glands altering their development and offspring, including human beings; these compounds are known like endocrine disruptors (ED).

It is worth mentioning that in Mexico this is one of the first studies in natural systems or systems impacted by anthropogenic activities, taking as a pilot area Xochimilco, South of the urban area of Mexico City.

The concentration at which the follow compounds were detected is in the order of ng/L: Pentachlorophenol, Triclosan, Bisphenol A, Butylbencylphthalate, Estrone and Estradiol. Ethynylestradiol was founded under limit detection of the equipment. These compounds showed a trend towards greater concentration in the rainy season likely and due to the runoff in that season.

The compounds whose results were not reliable based on the methodology used are the 4-n-nonylphenol, Di-n-Dietilhexilftalato at Butilftalato and placed in reserve and to be further evaluation to verify that the method is suitable or not .

## **1. Antecedentes**

Históricamente la cuenca de México se caracteriza por su gran riqueza vegetal y animal la cual ha brindado las condiciones adecuadas para el establecimiento de asentamientos humanos que desarrollaron un sistema agrícola altamente productivo en la región sur de la cuenca, misma que hasta la fecha se conoce como “chinampa” (Jiménez-Osornio *et al.*, 1995).

Las chinampas son terrenos de cultivo contruidos artificialmente en áreas pantanosas de agua dulce, por medio de la apilación de vegetación y sedimento, elevando su nivel por encima del lago. Cabe mencionar que la composición química y biológica del suelo, hace que estos sistemas sean extraordinariamente fértiles para la agricultura, además de facilitar el drenaje natural y la irrigación (Rojas, 1995).

Sin embargo, en los últimos cincuenta años el incremento de las presiones antropogénicas han transformado considerablemente estos ecosistemas invadiéndolos con construcciones urbanas, industrias, etc. así como por la explotación intensiva de los recursos naturales. Esto se ha hecho con una carencia de visión que evite el creciente deterioro ambiental, mismo que se debe tanto a la contaminación química como microbiológica ya que se vierten aguas residuales semitratadas a los canales, las cuales son utilizadas para riego y en las que el contenido de sustancias nocivas (metales pesados, detergentes, agroquímicos, microorganismos patógenos, etc.) se encuentran en alta y concentración (Mazari-Hiriart *et al.*, 2008).

Con base en esta problemática, se han estado monitoreando periódicamente en la zona lacustre de Xochimilco, parámetros microbiológicos tales como enterobacterias y enterovirus (Mazari-Hiriart *et al.*, 2008; Espinosa A, 2008; Aguilar J, 2007), parámetros fisicoquímicos como pH, temperatura, oxígeno disuelto (DO), sólidos totales disueltos, conductividad, nutrientes (Nitratos, Nitritos, Fosfatos), pesticidas (organoclorados y

organofosforados) (Hernández I, 2005) y también investigaciones con respecto a la introducción de especies exóticas como la carpa (*Cyprinus carpio*) y la tilapia (*Oreochromis niloticus*) con la finalidad de evaluar los impactos generados por las actividades antropogénicas sobre este ecosistema (Zambrano *et al.*, 2001; Zambrano *et al.*, 2008).

La explotación intensiva del agua subterránea de los yacimientos a la que ha estado sujeta de la zona lacustre de Xochimilco durante los últimos 50 años debido a la expansión urbana, así como su consecuente contaminación por la carencia de redes de drenaje en la zona chinampera, han generado el aporte de aguas residuales directamente a los canales (Rojas, 1985).

Estos cambios en la cantidad y calidad de agua, se deben en gran parte al cambio en el tipo de agua que se utiliza para riego en la zona chinampera la cual se refleja en su productividad y por tanto la zona lacustre de Xochimilco ha sido forzada a abastecerse de agua residual tratada procedente de la PTAR del Cerro de la Estrella. En materia de calidad del agua principalmente está enfocado principalmente hacia metales pesados (plomo, arsénico, cadmio, cromo, etc), nutrientes (nitrógeno y fósforo provenientes de actividades agrícolas y ganaderas) y en los aspectos de calidad microbiológica están las bacterias coliformes totales y fecales, no obstante, al ser un lugar de descargas, no sólo de asentamientos humanos sino también de agua residual proveniente de una zona urbano-industrial de diverso tipo como farmacéuticas y cosmética, en las que se utilizan un gran número de sustancias químicas que resultaría relevante estudiar con base en su posible capacidad de alterar el sistema endocrino de los seres vivos que habitan la región, incluyendo al ser humano (Aguilar *et al.*, 2005).

## **2. Introducción**

Actualmente mediante esfuerzos aislados de diferentes disciplinas que involucran no sólo los aspectos ecológicos sino también los aspectos sociales, se está tratando de evaluar y aminorar el impacto ambiental en los remanentes del sistema lacustre de la cuenca de México incluida la zona lacustre de Xochimilco (Zambrano *et al.*, 2008).

A pesar de que se tienen limitaciones, existen alternativas para mejorar el aprovechamiento y conservación de este tipo de ecosistemas.

La calidad de un ambiente acuático puede evaluarse por medio de un conjunto de análisis cualitativos y/o cuantitativos fisicoquímicos y microbiológicos, a través de los cuales se determina el estado del hábitat, la naturaleza de los contaminantes químicos y la biota encontrada en los cuerpos de agua, así como también la incidencia de enfermedades asociadas al consumo y utilización de los recursos brindados por este tipo de ecosistemas (Bojórquez *et al.*; 1995).

Algunas alternativas utilizadas para evaluar y disminuir el impacto en cuanto a la contaminación del agua son:

1. Análisis de sedimentos ya que en estos se encuentran adsorbidos una gran cantidad de compuestos orgánicos (Oropesa, 2008).
2. Evaluaciones periódicas en la calidad del agua desde el punto de vista químico y microbiológico.
3. Inversión en procesos de tratamiento de aguas residuales para un adecuado reúso.

Entre las organizaciones que se dedican a tratar el asunto de calidad de agua en México está la Comisión Nacional del Agua (CNA, 2008), el Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACM) las cuales muestran datos generales para el país, en los que sólo el 25% de las aguas residuales son tratadas, esto quiere decir que por cada 100 litros de agua, 75 litros no cuentan con ningún tipo de tratamiento y además son

vertidas directamente a ríos y lagos, como lo es el caso de la zona lacustre de Xochimilco.

También el Instituto Mexicano de la Tecnología del Agua (IMTA, 2002; publicación trimestral editado por la Subcoordinación del Centro de Consulta del Agua) lleva a cabo investigación sobre el tratamiento de aguas residuales.

No obstante, durante las últimas cinco décadas, junto con el desarrollo de la industria, se han reportado casos de alteraciones a nivel morfológico, conductual y reproductivo de individuos en poblaciones de seres vivos dentro de sistemas naturales y en distintas regiones geográficas. Esto ha generado una incógnita cuya respuesta puede estar sustentada en la posibilidad de relacionar estas alteraciones con la interacción entre seres vivos y compuestos químicos (Carson, 1962).

En este trabajo se determinó la concentración de compuestos disruptores endocrinos en la zona lacustre de Xochimilco, en la cual no se habían llevado a cabo este tipo de estudios pese a que ya se tienen evidencias sobre su presencia en cuerpos de agua de países como Alemania, España, Gran Bretaña, Holanda, Canadá, Estados Unidos, Brasil y Japón principalmente (Tabla 1).

**Tabla 1. Presencia de disruptores endocrinos en agua reportada por varios autores**

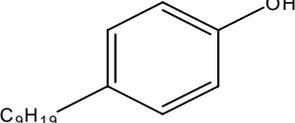
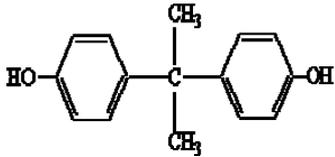
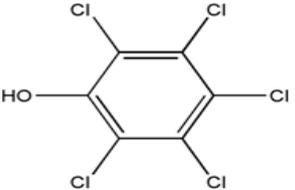
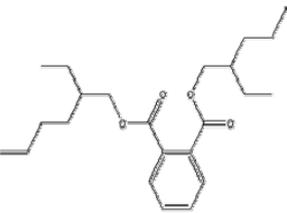
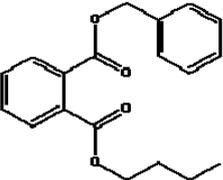
| Compuesto              | Matriz                            | Concentración (ng/L) | Fuente  | País                                   |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------|---|--|
| 4-n-Nonilfenol (NF's)  | Agua residual                     | 100                  | Jeannot <i>et al.</i> , 2002                                  | Ontario, Canadá                        |
| 17- $\beta$ -estradiol | Agua residual<br>Agua superficial | 15.6<br>n.d.         | Servos <i>et al.</i> , 2005<br>Ternes <i>et al.</i> , 1999    | Ontario, Canadá<br>Ontario, Canadá     |
| DEHF                   | Agua residual<br>Agua superficial | 49,000<br>330        | Nasu <i>et al.</i> , 2001<br>Peijnenburg <i>et al.</i> , 2006 | Tokyo, Japón<br>Oregon, EUA            |
| Triclosán              | Agua residual<br>Agua superficial | 520<br>20            | Singer <i>et al.</i> , 2002<br>Singer <i>et al.</i> , 2002    | Dübendorf, Suiza<br>Dübendorf, Suiza   |
| Bisfenol-A             | Agua residual<br>Agua subterránea | 790<br>50            | Gatidou <i>et al.</i> , 2007<br>Latorre <i>et al.</i> , 2003  | Atenas, Gracia<br>Barcelona,<br>España |
| Estrona                | Agua residual<br>Agua superficial | 49<br>n.d.           | Servos <i>et al.</i> , 2005<br>Ternes <i>et al.</i> , 1999    | Ontario, Canadá<br>Ontario, Canadá     |
| Di-n-BuF               | Agua residual<br>Agua superficial | 2,300<br>210         | Nasu <i>et al.</i> , 2001<br>Peijnenburg <i>et al.</i> , 2006 | Tokyo, Japón<br>Oregon, EUA            |

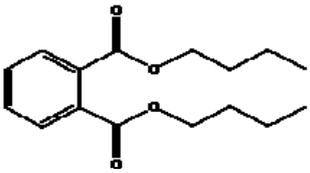
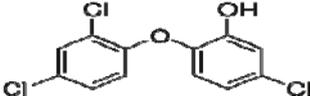
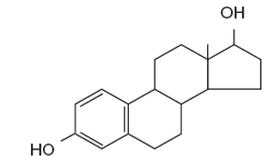
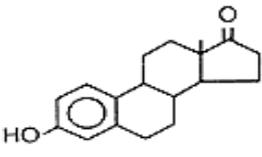
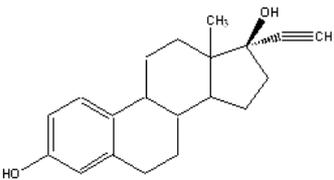
n.d: no detectada

Los siguientes compuestos fueron seleccionados para analizarse en la zona de estudio con base en su amplia distribución y grado de consumo:

Estradiol, Estrona, Etinilestradiol (EE2), Bisfenol-A, 4-n-Nonilfenol, Pentaclorofenol, Triclosán, Dietilhexilftalato, Di-n-Butilftalato y ButilBencilftalato (Tabla 2).

**Tabla 2. Estructura química y propiedades físicas de los compuestos**

| Compuesto   | Propiedades Físicas  | Tiempo de vida media en agua | Fuente  |
|---|--|------------------------------|---|
|  <p>4-n-Nonilfenol</p>                 | <p>Solubilidad en agua: 6.3 µg/L a 25° C</p> <p>PM: 220 g/mol</p>          | 30-60 años                   | UNEP, 1997.                                     |
|  <p>Bisfenol - A</p>                   | <p>Solubilidad en agua: 120-300 µg/L a 21.5° C</p> <p>PM: 228.29 g/mol</p> | Aprox. 20 años               | UNEP, 1998.                                     |
|  <p>Pentaclorofenol (PCF)</p>         | <p>Solubilidad en agua: 14 mg/L a 20° C</p> <p>PM: 266.25 g/mol</p>        | 23-178 días                  | UNEP, 1997; ATSDR, 2001; EPA, 1998; IPCS, 2006. |
|  <p>Di-2-Etilhexilftalato (DEHF)</p> | <p>Solubilidad en agua: 0.3 mg/L a 20° C</p> <p>PM: 390 g/mol</p>          | Aprox. de 1-43 días          | UNEP, 1997; EPA, 2001; IPCS, 2006.              |
|  <p>Butilbencilftalato (BubeF)</p>   | <p>Solubilidad en agua: 9.9 mg/L</p> <p>PM: 312 g/mol</p>                  | No determinada               | www.greenfacts.org                              |

|  |  |                       |   |
|--|--|-----------------------|---|
|  <p>Di-n-Butilftalato (DiBuF)</p> | <p>Solubilidad en agua: 10 mg/L</p> <p>PM: 278 g/mol</p>               | <p>No determinada</p> | <p>www.greenfacts.org</p>                           |
|  <p>Triclosán</p>                 | <p>Solubilidad en agua: poco soluble</p> <p>PM: 289.5 g/mol</p>        | <p>No determinada</p> | <p>PLM, 2008.</p>                                   |
|  <p>Estradiol</p>                 | <p>Solubilidad en agua: 3.7-15 mg/L a 25° C</p> <p>PM: 272 g/mol</p>   | <p>No determinada</p> | <p>Segner <i>et al.</i>, 2003; Oropesa A. 2008.</p> |
|  <p>Estrona</p>                 | <p>Solubilidad en agua: 4.2-14.5 mg/L a 25° C</p> <p>PM: 270 g/mol</p> | <p>No determinada</p> | <p>Segner <i>et al.</i>, 2003; Oropesa A. 2008</p>  |
|  <p>Etinilestradiol (EE2)</p>   | <p>Solubilidad en agua: 4.7-19 mg/L a 25° C</p> <p>PM: 297 g/mol</p>   | <p>92 días</p>        | <p>PLM, 2008; Oropesa A, 2008.</p>                  |

A pesar de que estos compuestos son liposolubles pueden ser detectados en medio acuoso debido a que sus grupos hidroxilo forman puentes de hidrógeno con el agua aunque su coeficiente de partición entre sedimento-agua indica que la principal detección se da en sedimento y materia orgánica (Oropesa; 2008).

### **3. Características del área de estudio**

El presente estudio se realizó en la zona lacustre de Xochimilco (Figura 3), localizada al sur de la Ciudad de México entre las coordenadas 19°09' y 19°19' de latitud norte y 98°58' y 99°10' longitud oeste, con una superficie de aproximadamente 36 km<sup>2</sup>, cuya profundidad en la mayoría de los canales es menor a 2 metros (Jiménez-Osornio, 1990).

El clima predominante es templado subhúmedo con una temperatura media anual de 16° C y una precipitación media anual entre 700 y 900 mm al año principalmente entre los meses de junio a septiembre.

La zona lacustre de Xochimilco está formada por una red de canales enmarcados por pequeñas chinampas que miden de 4 a 6 m de ancho y de 5 a 100 m de largo, algunas de las cuales son utilizadas como parcelas de cultivo y se divide en tres zonas fisiográficas de acuerdo con Vidrio y Ávila (2000):

\* La primera es el cinturón Ajusco-Teuhtli, un área cuya deforestación ha provocado aridez en las partes altas y con escurrimientos que llegan a las zonas bajas destinadas a la producción agropecuaria.

\* La segunda es el cinturón central del Topilejo-Milpa Alta, ubicado en la parte sur, la cual se caracteriza por la baja calidad de suelos y escasa cantidad de agua además del terreno pedregoso que dificultan la actividad agrícola.

\* La tercera es la zona de canales, la cual se ubica en la parte central y es donde se concentra la actividad agrícola.

Actualmente Xochimilco es la zona agrícola más importante en la cuenca de México en la cual se produce la mayor cantidad de vegetales consumidos (Rojas, 1985). Aproximadamente el 90% del agua que mantiene Xochimilco es agua tratada que proviene principalmente de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) del Cerro de la Estrella (Aguilar *et al.*, 2006), (Tabla 3) y en la que se llevan a cabo

procedimientos para depurar el agua y posteriormente transportarla a través de un sistema de drenaje a los canales de Xochimilco con un flujo de suroeste a noroeste.

Tales procedimientos son:

- \* un pretratamiento.
- \* tres fases: primaria, secundaria y terciaria.

En el pretratamiento las aguas residuales son conducidas por medio de una red de alcantarillado hasta una PTAR en la cual se eliminan los sólidos de mayor tamaño como son troncos, piedras, botellas de plástico, etc. comúnmente a través de la retención en rejillas; posteriormente el agua es conducida a un compartimento en el cual los sólidos de menor tamaño son depositados en el fondo por acción de la gravedad y la etapa final del pretratamiento consiste en concentrar partículas en suspensión de baja densidad como aceites y grasas.

El tratamiento primario o físico consiste otra vez en una reducción en el contenido de sólidos por medio de una decantación facilitada por un flujo de baja velocidad de circulación del agua; la limpieza de espumas se realiza mediante brazos radiales que barren la superficie del agua.

En el tratamiento secundario o biológico, el agua decantada pasa a un recinto amplio y poco profundo conocido como de lodos activados, donde es sometida a la acción de microorganismos principalmente bacterias y protozoarios aerobios que se alimentan de las sustancias orgánicas disueltas en el agua residual; la aportación de oxígeno en esta fase es para favorecer la productividad microbiana e incrementar el consumo de materia orgánica. En este proceso se forman lodos debido al crecimiento en masa de microorganismos que son separados por medio de un decantador, donde el agua superficial más clarificada es vertida a otro compartimento.

En la fase terciara se lleva a cabo un proceso de cloración ya sea con hipoclorito de sodio, peróxido de cloro o gas cloro a concentraciones de 0.2 ppm, para la eliminación microbiana.

**Tabla 3. Plantas de tratamiento y volúmenes de agua residual que se aportan a los canales de la zona lacustre de Xochimilco. (GDF, SACM, 2005).**

| Planta de tratamiento (Delegación)       | Nivel de tratamiento | L / seg. estiaje | L / seg. lluvias |
|--|----------------------|------------------|------------------|
| <b>Cerro de la Estrella (Iztapalapa)</b> | <b>terciario</b>     | <b>900.0</b>     | <b>881.0</b>     |
| San Luis Tlaxiataltemalco (Xochimilco)   | terciario            | 65.0             | 0.0              |
| San Lorenzo (Tlahuac)                    | terciario            | 30.0             | 0.0              |
| <b>TOTAL</b>                             |                      | <b>995.0</b>     | <b>881.0</b>     |

#### **4. Disruptores endocrinos como contaminantes en el medio ambiente**

De la gran cantidad de sustancias químicas que se vierten al medio ambiente se han encontrado un grupo de compuestos denominados disruptores endocrinos (DE's), los cuales provienen de productos y subproductos farmacéuticos e industriales tales como: medicamentos hormonales para tratar el hipogonadismo femenino, píldoras anticonceptivas, tratamientos para el cáncer de mama y de próstata, envases para alimentos y bebidas, recubrimientos de productos enlatados, productos para la higiene personal como champús, jabones, pastas dentales, desodorantes, cosméticos, productos para limpieza el hogar como limpiapisos, limpiadores de vidrios, suavizantes de ropa y detergentes entre otros (Itria, 2002; Gibson *et al.*, 2007). En los últimos 50 años, las sustancias químicas artificiales han adquirido gran importancia debido a las consecuencias que producen en la salud de los ecosistemas en tal medida, que es poco probable encontrar un sistema natural que esté libre por lo menos de alguno de los numerosos compuestos con capacidad de alterar la respuesta endocrina en los seres vivos. (Colborn *et al.*, 1993; Lascombe *et al.*, 2000).

##### **4.1.1 Legado de la contaminación química en sistemas naturales**

La hipótesis patogénica subyace en que algunas de las sustancias químicas se comportan como hormonas, alterando la homeostasis del sistema endocrino produciendo un desequilibrio en el balance de los estrógenos, andrógenos y hormonas tiroideas. La idea de que algunas sustancias pueden tener un efecto adverso sobre la salud humana y animal no es un tema nuevo. A comienzos de los años 60, Rachel Carson (Carson, 1962) advirtió que ciertos productos químicos industriales utilizados para el control de plagas en la agricultura, tenían la capacidad de afectar a los organismos vivos y además podían tener efectos latentes y expresarse en generaciones posteriores (Fisher *et al.*, 1999).

Las observaciones experimentales en distintas especies animales (peces, anfibios, reptiles, aves y mamíferos) de algunas sustancias sintéticas como el DDT o las dioxinas, motivaron a realizar una conferencia en el Instituto Nacional de Salud y Medio Ambiente de Estados Unidos (NIEH) en 1979 llamada *Estrogens in the Environment*, donde se constató la presencia en el medio ambiente de sustancias que alteraban el equilibrio hormonal de los seres vivos (Andrade-Ribeiro *et al.*, 2006). Con base en las alteraciones observadas en distintas especies animales como el caso de la pérdida en la capacidad reproductiva de las águilas calvas en la región norte de los Estados Unidos o la disminución en las poblaciones de lagartos en el Lago Apopka, Florida (Carson, 1962) décadas anteriores. En 1996, la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (EPA) implementó una estrategia para dar seguimiento continuo a compuestos sospechosos de causar alteraciones endocrinas llamada *Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee* (EDSTAC), con el objetivo de desarrollar metodologías para evaluar los posibles daños y finalmente emitir recomendaciones y/o restricciones en el uso y consumo de dichos compuestos (Patlak, 1996; EPA, 2000).

#### **4.1.2 Algunos efectos de DE's observados en fauna silvestre**

La endocrinología ha tomado un fuerte impulso como ciencia aplicada a estudios ecofisiológicos, debido a una creciente evidencia de que muchos compuestos químicos pueden producir una disfunción reproductiva alterando el funcionamiento normal del sistema endocrino en poblaciones silvestres. Una de las bases fundamentales para el estudio de compuestos disruptores endocrinos en diversos organismos silvestres se basa en que los sistemas hormonales son similares en todos los organismos vertebrados, si bien existen diferencias entre los peces ya que estos no poseen un sistema porta sanguíneo a nivel hipotálamo-hipofisial. Otra diferencia consiste en la presencia de la 11-ceto-testosterona como principal andrógeno en peces en vez de la dihidroxitestosterona en el resto de los vertebrados (Folmar *et al.*,

2001; Segner *et al* 2003). Las posibles alteraciones reproductivas pueden evidenciarse por una potencialización de los caracteres sexuales (aumento de testosterona en machos o bien de estradiol en hembras), procesos de feminización en machos o masculinización en hembras u organismos sexualmente indiferenciados. Diferentes compuestos pueden tener efectos de tipo estrogénico o androgénico y estas alteraciones no son solo producidas a nivel gonadal sino que puede afectar el hipotálamo con base en el mecanismo de acción del DE (Segner *et al*, 2003).

Entre los biomarcadores utilizados para estudios de disrupción endocrina en organismos silvestres se pueden destacar: inhibición de la aromatasa citocromo P-450 la cuál es una enzima que interviene en la síntesis de estradiol y progesterona en la placenta para el crecimiento de los conductos mamarios, secreción de prolactina e incremento de flujo sanguíneo en el útero (González-Merlo, 2006), alteración en órganos reproductores así como malformaciones e inviabilidad de gametos. Existe un método muy particular utilizado sólo para organismos ovíparos para la determinación de vitelogenina (proteína precursora de la formación de la yema del huevo). La síntesis de esta hormona se produce por la estimulación de receptores estrogénicos hepáticos por la acción del estradiol presente en hembras y machos pero sólo las primeras y bajo condiciones naturales pueden sintetizarla debido a que la concentración del estradiol en machos es tan baja que no alcanza a estimular la producción de vitelogenina excepto por disrupción endocrina (Folmar *et al*, 1996; Segner *et al*, 2003).

Como se ha dicho anteriormente los DE's son compuestos que tienen la capacidad de alterar los procesos hormonales de los seres vivos (Tabla 6) y debido a su estructura y composición química tienden a acumularse principalmente en el tejido adiposo por consiguiente pasan entre organismos a través de la cadena trófica además de intervenir en los procesos metabólicos. Los DE's son también considerados como fuente importante de intersexualidad, teratogénesis y carcinogénesis (Guillette *et al.*, 1994,1995., Folmar *et al.*, 1998).

Algunas de las alteraciones que se asocian con la presencia de DE's son las siguientes:

- \* Potencializar los caracteres sexuales (aumento de testosterona en machos o bien 17- $\beta$ -estradiol en hembras), procesos de feminización en machos o masculinización en hembras (Oropesa., 2008)
- \* Estimulan la síntesis y secreción de vitelogenina en peces macho (Folmar *et al.*, 1996; Hansen *et al.*, 2004).
- \* La función tiroidea en peces y oso polar (Olea *et al.*, 2002; Braathen *et al.*, 2004)
- \* La fertilidad de los seres vivos en particular aves, peces y crustáceos (Carlsen *et al.*, 1992; Harris *et al.*, 1997; Willingham *et al.*, 2000)
- \* Deformidades de nacimiento (Guillette *et al.*, 1995)
- \* Anormalidades metabólicas y conductuales (Porterfield *et al.*, 1994; Jacobson *et al.*, 1996)
- \* Cáncer de mama y de ovario (Colborn *et al.*, 1992; Hunter *et al.*, 1997; Istas, 2002).
- \* Cáncer de próstata y testículo (Colborn *et al.*, 1992; Istas, 2002).
- \* Trastornos de carácter reproductivos (disminución en cantidad de espermias, Giwercman *et al.*, 1993).
- \* Endometriosis (Istas, 2002).

#### **4.1.3 Mecanismos de acción de los DE's**

Los efectos que pueden causar en los seres humanos han sido poco estudiados, tomando en cuenta que hay más de 100,000 sustancias químicas artificiales registradas, y este número aumenta en más de 1,000 cada año. En animales vertebrados acuáticos y terrestres se ha encontrado que los DE's afectan los procesos reproductivos y se ha registrado la aparición de características del sexo opuesto (Jobling *et al.*, 1998., Hansen *et al.*, 2004). Estas sustancias interfieren en el funcionamiento hormonal mediante tres mecanismos principalmente: actúan como agentes agonistas hormonales, como agentes antagonistas bloqueando los receptores disminuyendo los niveles hormonales o como sinergistas incrementando niveles hormonales en las células diana y su metabolismo (Danzo,1997., Istas, 2002) (Figura 1).

**Mecanismos a través de los cuales los DE's interfieren en el funcionamiento hormonal.**

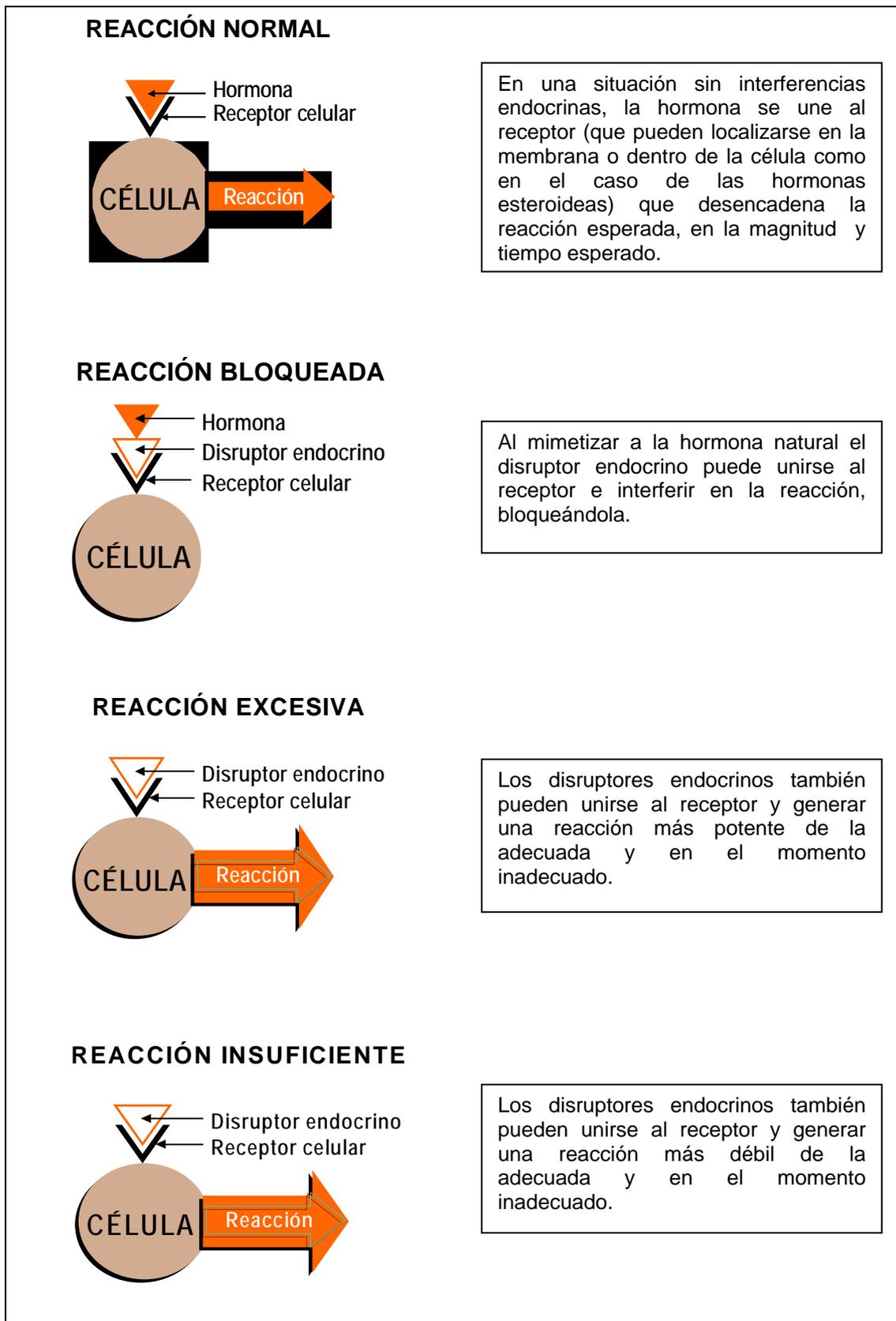


Figura 1. Fuente: Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (Istas, 2002)

#### 4.1.4 Evidencias de los efectos de DE's *in vitro*

El principal problema de estas sustancias químicas es que en la mayoría se desconocen sus efectos a largo plazo y su evaluación dosis-respuesta no está lo suficientemente documentada en sistemas naturales (Tabla 5). No obstante, se han estado llevando a cabo estudios como los realizados *in vitro* por Folmar *et al.* (1996) en Estados Unidos, en el cual expusieron a peces macho de la especie *Cyprinodon variegatus* a distintas concentraciones de 17- $\beta$ -estradiol, 17- $\beta$ -etinilestradiol y dietilstilbestrol (Tabla 4), administrados durante 16 días consecutivos, utilizando un dosificador programado para suministrar 20 dosis/hora a 16 acuarios de 60 litros cada una, cuyas condiciones experimentales en la concentración de los compuestos y parámetros fisicoquímicos fueron las siguientes:

**Tabla 4. Experimento realizado por Folmar *et al.*, 1996.**

| Compuesto                    | Acuario | No. de peces | Concentración (ng/L) |
|------------------------------|---------|--------------|----------------------|
| 17- $\beta$ -estradiol       | 1       | 32           | 20                   |
|                              | 2       | 32           | 200                  |
|                              | 3       | 32           | 500                  |
|                              | 4       | 32           | 1000                 |
|                              | 5       | 32           | 2000                 |
| 17- $\beta$ -etinilestradiol | 6       | 32           | 20                   |
|                              | 7       | 32           | 100                  |
|                              | 8       | 32           | 200                  |
|                              | 9       | 32           | 500                  |
|                              | 10      | 32           | 1000                 |
| dietilstilbestrol            | 11      | 32           | 20                   |
|                              | 12      | 32           | 100                  |
|                              | 13      | 32           | 200                  |
|                              | 14      | 32           | 500                  |
|                              | 15      | 32           | 1000                 |
| <b>Control</b>               | 16      | 32           | -                    |

Nota: todos los peces contaban con un año de edad y una talla promedio de 5.5 cm.

| T ° C      | Fotoperíodo | OD (mg/L) | Salinidad (ppt) | pH      |
|------------|-------------|-----------|-----------------|---------|
| 25 $\pm$ 1 | 16 L : 8 D  | 5.3-7.7   | 18.0-21.0       | 7.5-8.0 |

Finalmente se confirmó y cuantificó mediante la técnica de ELISA, la presencia de vitelogenina; una hormona de naturaleza proteica la cual sólo la producen las hembras durante la época de reproducción; en el plasma de los especímenes en experimentación dando como resultado que concentraciones de 20 ng/L de dietilstilbestrol, 100 ng/L de 17- $\beta$ -etinilestradiol y 200 ng/L de 17- $\beta$ -estradiol, fueron suficientes para inducir la síntesis de esta hormona junto con una disminución de testosterona en los individuos expuestos.

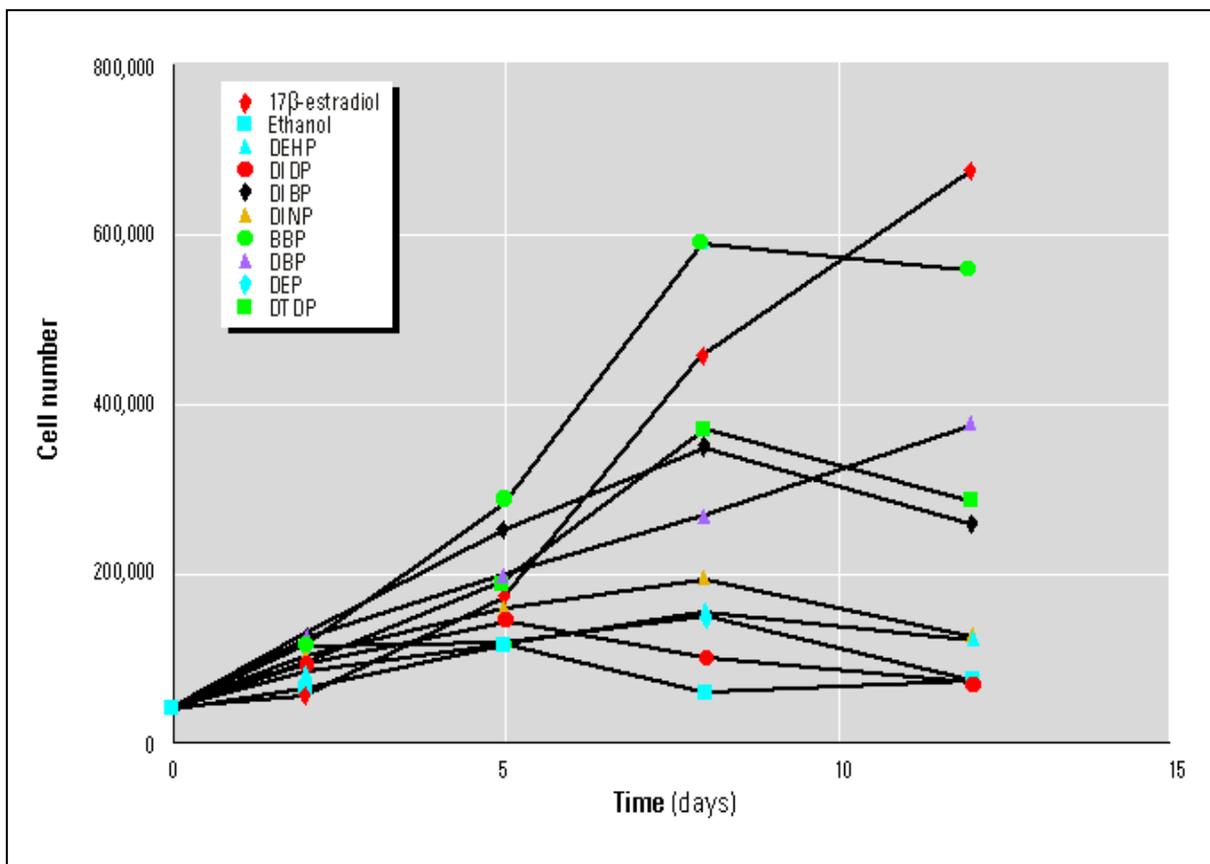
Otro estudio fué el realizado por Crain *et al.* (1997), con lagartos del lago Woodruff, Florida, en el cual tomaron muestras de huevos (cinco huevos de cada nido) de lagarto *Alligator mississippiensis* en diferentes nidos sobre la ribera del lago y cinco días después de la recolección (antes de que la temperatura determine el sexo ya que a 30°C de incubación, el sexo de los lagartos es hembra y a 33°C es macho); los huevos fueron tratados con 17- $\beta$ -estradiol (0.014, 0.14, 1.4 y 14 ppm), tamoxifeno (0.14, 1.4 y 14 ppm), vinclozolina (0.14, 1.4 y 14 ppm), atrazina (0.14, 1.4 y 14 ppm) y ácido 2,4-D-diclorofenoxiacético (0.14, 1.4 y 14 ppm) dando los siguientes resultados:

Los huevos tratados con 17- $\beta$  estradiol y con tamoxifeno e incubados a 33°C produjeron intersexualidad con todas las concentraciones probadas y los huevos incubados a 30°C produjeron hembras con anormalidades morfológicas en las gónadas; la vinclozolina no mostró tener efecto alguno sobre el sexo y la morfología en las gónadas de las crías de lagarto a corto plazo; la atrazina y el ácido 2,4-D-diclorofenoxiacético produjeron en machos y hembras anormalidades morfológicas en las glándulas suprarrenales en respuesta también a todas las concentraciones evaluadas.

La atrazina y el ácido 2,4-D-diclorofenoxiacético son utilizados como herbicidas (<http://www.greenfacts.org/>), el tamoxifeno es un fármaco utilizado para el tratamiento de cáncer de mama (PLM, 2008), el dietilstilbestrol es una hormona sintética prescrita

en embarazos con amenaza de aborto (PLM, 2008) y la vinclozolina es utilizada como plaguicida (<http://www.quimnet.com.mx/vinclozolina.html>).

En cuanto a los Ftalatos está el estudio realizado por Harris *et al*; 1997 (Figura 2) en el cual evaluó el efecto que pueden tener estos compuestos sobre la mitosis en cultivos celulares de tejido mamario humano MCF-7, la cual puede desencadenar una proliferación celular incontrolada. Los cultivos celulares fueron expuestos en presencia de Di-Etilhexilftalato, Di-isodecilftalato, Di-isobutilftalato, Di-isononilftalato, Butilbencilftalato, Di-n-butilftalato, Dietilftalato y Di-tridecilftalato a concentraciones de 0.001 Molar de cada uno, como control positivo se utilizó 17- $\beta$  estradiol a una concentración de  $1 \times 10^{-8}$  Molar y como control negativo se utilizó Etanol al 0.1%; se monitoreó la proliferación celular durante 12 días, obteniendo los siguientes resultados:



**Figura 2. Resultados obtenidos por Harris et al., 1997.**

Con base en los resultados obtenidos por Harris *et al* concluyen que, bajo dichas condiciones experimentales, los ftalatos tienen una capacidad estrogénica en un orden de magnitud de  $1 \times 10^6$  a  $1 \times 10^7$  más débil que el estrógeno natural 17- $\beta$  estradiol.

Con respecto al pentaclorofenol (Tabla 5) se cuenta con información suficiente acerca de su toxicidad *in vitro* y entre las investigaciones que destacan con respecto a este compuesto se encuentran los datos de estudios experimentales llevados a cabo por Castillo *et al.*, 1989, en los que muestran sus efectos letales en animales de laboratorio.

**Tabla 5. Experimento realizado por Castillo et al., 1999.**

| Toxicidad aguda del pentaclorofenol (Dosis letal 50) |                 |                |                         |               |                       |
|--|-----------------|----------------|-------------------------|---------------|-----------------------|
| Especie  | Oral<br>(mg/kg) | Dérmica(mg/kg) | Respiratoria<br>(mg/kg) | IP<br>(mg/kg) | Subcutánea<br>(mg/kg) |
| Rata   | 25              | 261            | 320                     | 56            | 100                   |
| Ratón  | 13              | 200            | 100                     | 30            | 85                    |
| Conejo   | 58              | 355            | 355                     | 150           | 220                   |

\* DL 50: Dosis Letal Media: Dosis capaz de matar al 50 % de una población expuesta

IP: Intraperitoneal

Así como los estudios mencionados en párrafos anteriores; se siguen evaluado *in vitro*, un gran número de compuestos los cuales se cree que tienen la capacidad de alterar el sistema endocrino de los seres vivos; en tales investigaciones involucran aspectos como: dosis-efecto, mecanismos moleculares de interacción a nivel receptor-disruptor, etc. No obstante, falta más investigación *in situ* y sus implicaciones en

sistemas naturales para poder elaborar normativas que regulen y/o restrinjan el uso de estos compuestos.

Se ha sugerido que los DE's presentan características particulares que los diferencian de otras sustancias tóxicas medio ambientales y condicionan la relación de causalidad buscada entre exposición y presencia de patologías (Colborn *et al.*, 1993), (Canales *et al.*, 2003); esta forma particular de toxicidad podría deberse a:

- El momento de la exposición que es determinante en la evolución del efecto. Los efectos son distintos sobre un embrión, un feto o un adulto. Si actúan durante un periodo crítico, como por ejemplo, en los estadios tempranos de la vida, caracterizados por una rápida diferenciación celular y organogénesis, producen lesiones irreversibles.
- Que los efectos pueden no aparecer en el momento de la exposición y las consecuencias se manifiestan con mayor frecuencia en la progenie que en el progenitor expuesto.
- Que los efectos pueden permanecer latentes durante años e incluso hacerse presentes en la descendencia en lugar de los individuos expuestos.
- Que no se han logrado determinar las concentraciones exactas y precisas para el desarrollo de los efectos tóxicos en los organismos expuestos *in vivo* e *in situ*, aunque tales estudios se encuentren en proceso.

**Tabla 6. Compuestos determinados y efectos reportados en la literatura**

| Compuesto  | Usos  | Efectos Toxicológicos observados  |
|--|---|---|
| Pentaclorofenol (PCF)  | Conservación de la madera en aserraderos contra hongos, bacterias e insectos.   | Anemia aplásica, leucemia, aberraciones cromosómicas, daño a hígado, riñón, cerebro, sistema inmunológico, cáncer (EPA, 1988; Jobling <i>et al.</i> , 1998; ATSDR 2000; IPCS 2004).   |
| Triclosán  | Astringente/Desinfectante, que se encuentra en productos cosméticos.  | Baja toxicidad pero con capacidad a desarrollar resistencia en bacterias (PLM, 2008).   |
| Ftalatos (DEHF, BuBeF, Di-n-BuF)                                       | Elaboración de plásticos ya que confieren flexibilidad, pinturas, pegamentos, repelente de insectos, aerosoles para el cabello, esmalte para las uñas y perfumes. | En ratas produce alteración en la capacidad reproductiva (disminución en la producción de espermatozoides) (Guillette <i>et al.</i> , 1994; IPCS 2004); Alteraciones en glándula tiroidea de vertebrados (Portfield, 1994), cáncer de mama en humanos (Harris <i>et al.</i> , 1997).  |
| Bisfenol-A   | Elaboración de plásticos, recubrimientos de enlatados, productos de limpieza para el hogar e higiene personal.  | En animales de laboratorio causa alteraciones en el desarrollo embrionario (Aneuploidías), mimetiza la acción de los estrógenos naturales, intersexualidad en peces, reptiles, aves y mamíferos (Jobling <i>et al.</i> , 1998; Segner <i>et al.</i> , 2003; Istas 2005). Alteraciones neurológicas o intelectuales en humanos (Jacobson, 1996). |
| 4-n-Nonilfenol (NF's)  | Elaboración de productos de higiene personal (cosméticos) y limpieza del hogar (limpiapisos, detergentes, suavizantes de telas).                                  | Dermatitis, edemas pulmonares, alteraciones estrogénicas en peces, aves y mamíferos (Segner <i>et al.</i> , 2003) cáncer. (Itria <i>et al.</i> , 2002). Alteraciones neurológicas o intelectuales en humanos (Jacobson, 1996).  |
| Ethinilestradiol (píldora anticonceptiva: Microdiol®, Minulet®). (EE2) | Tratamiento de: síntomas postmenopáusicos, hipogonadismo femenino y anticonceptivo.   | Cáncer de útero y mamario, disminución de los caracteres sexuales masculinos en humanos (PLM, 2008). Síntesis de vitelogenina en peces macho (Segner <i>et al.</i> , 2003) Intersexualidad en peces (Folmar <i>et al.</i> , 1996; Carlsen <i>et al.</i> , 1998).  |
| Estrona (Estragyn®).   | Inyecciones I.M. para mantener el correcto funcionamiento ovárico.  | Síntesis de vitelogenina en peces macho (Segner <i>et al.</i> , 2003). Cáncer de útero y mamario, disminución de los caracteres sexuales masculinos e intersexualidad en humanos (PLM, 2008).   |

## **5. Regulación en el uso de DE's**

Entre las principales organizaciones a nivel mundial que se encargan de regular y/o restringir el uso de compuestos sospechosos de causar alteraciones ambientales y sus efectos sobre la salud están las agencias Estadounidenses EPA (*Environmental Protection Agency*), la ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Diseases Record*), la UNEP (*United Nations Environment Programme*), la IPCS (*International Programme on Chemical Safety*), la Unión Europea (2002) la cual elaboró una lista de 550 sustancias y que retomó Argemi *et al* en “*El Acta Bioquímica Latinoamericana*” 2005 (Tabla 6), de cuyas sustancias se tiene sospecha de capacidad efectiva, potencial o insuficientemente documentada de causar disrupciones endocrinas las cuales han sido categorizadas de la siguiente manera:

UE2: sustancias con pruebas que confirman su capacidad efectiva o potencial para causar alteraciones endocrinas y que sin embargo no son objeto de restricción en la Directiva Europea.

UE3: sustancias con pruebas que confirman su capacidad efectiva o potencial para causar alteraciones endocrinas y son objeto de reglamentación en el ámbito de aplicación de la Directiva Europea.

UE4: sustancias insuficientemente documentadas y se encuentran en investigación.

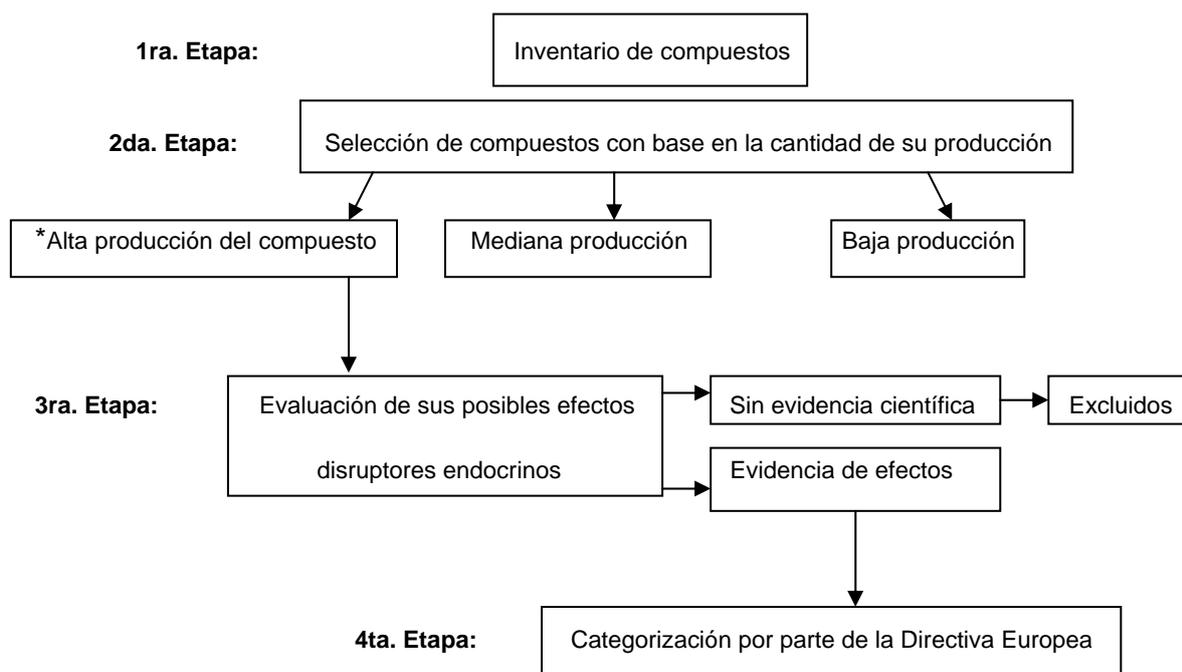
NS: sustancias cuya capacidad de alteración endocrina se ha confirmado y se encuentran en la Directiva Europea.

Grupo I: Alto nivel de exposición a animales y humanos.

Grupo II: Nivel medio de exposición.

Grupo III: Bajo nivel de exposición.

El protocolo que lleva a cabo la Unión Europea (Figura 3) para la evaluación de compuestos vertidos al medio ambiente con sospecha de actividad endocrina para regular y/o restringir su uso es el siguiente:



\* Volumen de producción mayor a una tonelada al año.

**Figura 3. Protocolo para la evaluación de DE's (Unión Europea modificado por Blundell, 2003).**

**Tabla 6. Substancias seleccionadas para este estudio y su categorización con base en la Unión Europea, 2002. ([www.istas.net/ma/decops/2002](http://www.istas.net/ma/decops/2002)., Argemi *et al.*, 2005).**

| Compuesto             | Categoría | Grupo |
|-----------------------|-----------|-------|
| Pentaclorofenol (PCF) | UE3       | I     |
| Triclosán             | UE2       | I     |
| 4-n-Nonilfenol (NF's) | UE3       | I     |
| Bisfenol-A            | UE4       | I     |
| DEHF                  | UE4       | II    |
| BuBeF                 | UE4       | II    |
| Etinilestradiol (EE2) | UE3       | I     |

Además de las organizaciones anteriormente mencionadas está también la organización CWQC (*Canadian Water Quality Guidelines*), la cuál ha llevado a cabo investigaciones en el tema para aportar información sobre los efectos nocivos de compuestos con capacidad de alterar los procesos hormonales y que están presentes en el medio ambiente; estableciendo límites permisibles para la protección de sistemas acuáticos naturales; entre los compuestos evaluados por esta organización, se encuentran el 4-n-Nonilfenol, Bisfenol-A y BuBeF, en la que dicha organización concluye que los niveles no deben de exceder a 1000 nanogramos de 4-n-Nonilfenol y Bisfenol-A por litro de agua y de 2000 nanogramos de BuBeF por litro de agua. (CWQG, 2006. [www.ec.ca/cegg-rcqe/](http://www.ec.ca/cegg-rcqe/)).

## **6. Objetivos**

### **6.1 Objetivo general**

Determinar la presencia de DE's en agua de la zona lacustre de Xochimilco y en el agua de la PTAR "Cerro de la Estrella".

### **6.2 Objetivos particulares**

- Determinar la presencia de DE's (Estradiol, Estrona, Etinilestradiol (EE2), Bisfenol-A, 4-n-Nonilfenol (NF's) Pentaclorofenol (PCF), Triclosán, ButilBencilftalato (BuBeF), Di-n-Butilftalato (Di-n-BuF) y Dietilhexilftalato (DEHF)) en muestras de agua de la zona lacustre de Xochimilco en época de lluvias y secas.
- Utilizar la metodología analítica llevada a cabo por Gibson *et al* 2007, para el análisis de dichos compuestos en la zona lacustre de Xochimilco.
- Correlacionar la presencia de DE's con respecto a la actividad asociada a los sitios de muestreo y a la época muestreada.
- Determinar las concentraciones de los DE's en la PTAR Cerro de la Estrella en el influente, en los lodos activados y en los tanques donde se lleva a cabo el proceso de cloración, con el fin de evaluar la fuente principal de abastecimiento de agua a la zona de estudio.

## **7. Hipótesis**

Se considera que se encontrarán DE's en el agua de la PTAR "Cerro de la Estrella" ya que es la fuente principal de abastecimiento de agua a la zona lacustre de Xochimilco y en la cual no se llevan a cabo procedimientos para degradar, neutralizar o eliminar este tipo de compuestos, y que están presentes en una vasta cantidad de productos, se espera encontrar DE's en el agua de los diferentes sitios muestreados, con una mayor concentración en época de secas, debido a la cantidad de agua aportada por la planta durante esta época y al efecto de dilución que se presenta en época de lluvias.

Además, se espera encontrar la presencia de los DE's con base en las actividades realizadas en los sitios muestreados, de tal manera que el PCF será más abundante en zonas agrícolas y ganaderas, los compuestos fenólicos y ftalatos en zonas urbanas, las hormonas en zonas urbanas y ganaderas y el triclosán en zonas urbanas.

## **8. Método**

### **8.1 Métodos de campo**

Se llevaron a cabo dos colectas: una en época de secas (febrero del 2009) y otra en época de lluvias (agosto del 2008), tomando muestras por triplicado en botellas de polipropileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) lavadas previamente con agua destilada y almacenadas en refrigeración a 4° C hasta su procesamiento, en los sitios de colecta como se muestra en la Figura 4 y Tabla 7; incluyendo los dos afluentes principales de la PTAR del Cerro de la Estrella: La Draga y San Diego, en los cuales se midieron *in situ* los parámetros fisicoquímicos tales como pH, temperatura, oxígeno disuelto y sólidos totales disueltos con un equipo multiparámetro YSI Modelo 6600 con número de serie 9309730 (Ohio, EUA).

Estos sitios de muestreo fueron seleccionados con base en:

1. La información de la calidad del agua y el estado de salud de los organismos reportados en el trabajo de tesis de Contreras (2006) y en los estudios de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos reportados en la zona lacustre de Xochimilco (Espinosa *et al.*, 2009; Mazari-Hiriart *et al.*, 2008; Zambrano *et al.*, 2008), los cuales no todos los sitios cumplen con los lineamientos de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 y la NOM-003-SEMARNAT-1997 en las que se establecen los límites máximos permisibles de contaminación química y microbiológica en aguas residuales tratadas para su reuso (Anexo II, Tabla 1 y Tabla 2 ).
2. Las diversas actividades humanas que se llevan a cabo en esos sitios como asentamientos urbanos, agricultura y ganadería.

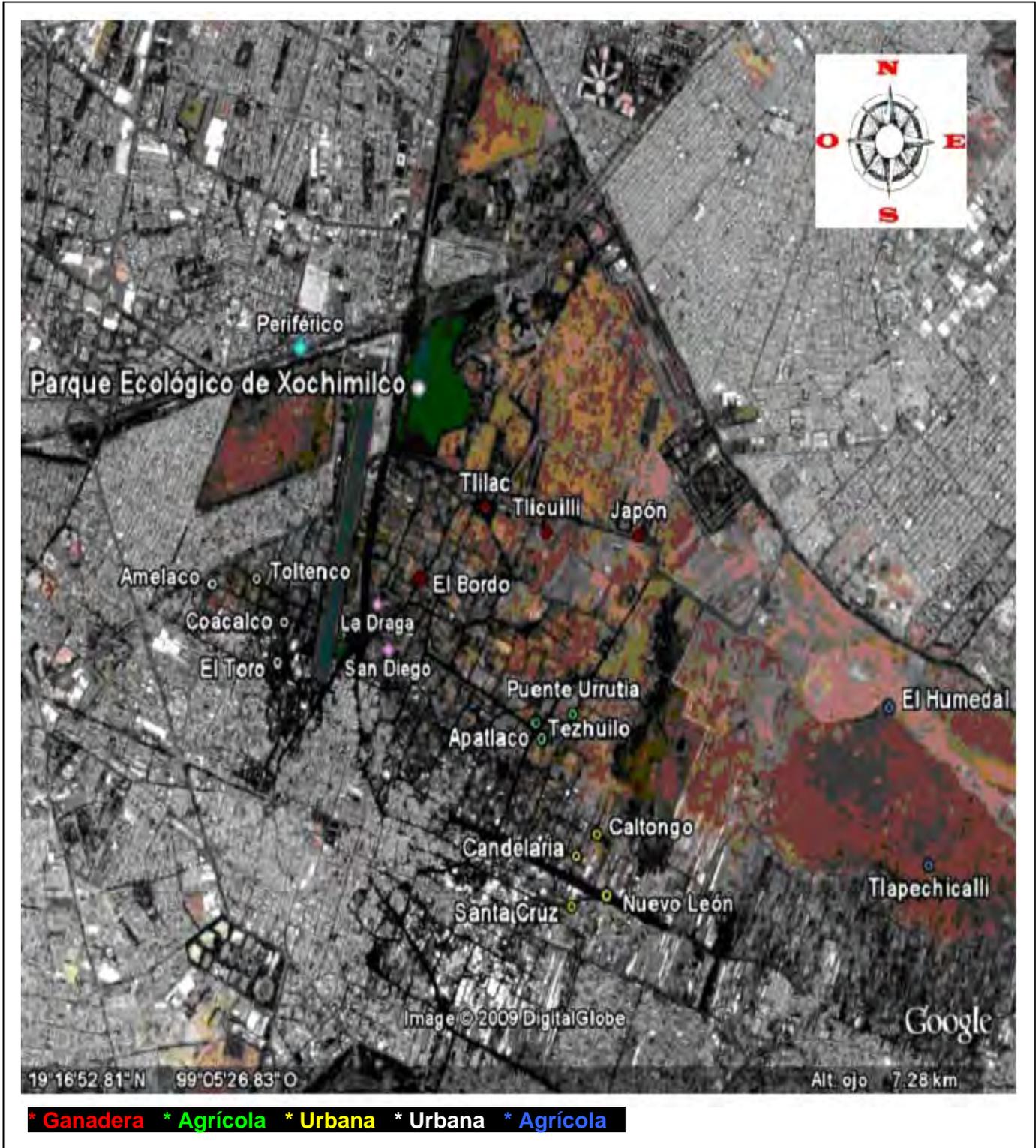


Figura 4. Área de estudio y sitios muestreados durante lluvias (2008) y estiaje (2009).  
 Fuente: Google Earth.

**Tabla 7. Ubicación geográfica de los sitios muestreados por medio de un Geoposicionador satelital marca GARMIN, modelo 12 XL (Taiwán, China).**

| <b>Zona A (Ganadera)</b>     | <b>Latitud N</b> | <b>Longitud W</b> |
|------------------------------|------------------|-------------------|
| El Bordo                     | 19° 16' 44.57"   | 99° 05' 53.39"    |
| Tlilac                       | 19° 17' 02.40"   | 99° 05' 37.24"    |
| Tlicuilli                    | 19° 16' 59.04"   | 99° 05' 18.57"    |
| Japón                        | 19° 17' 02.02"   | 99° 04' 52.43"    |
| <b>Zona B (Agrícola)</b>     |                  |                   |
| Tezhuilo                     | 19° 16' 17.85"   | 99° 05' 16.06"    |
| Apatlaco                     | 19° 16' 14.74"   | 99° 05' 13.72"    |
| Puente Urrutia               | 19° 16' 21.01"   | 99° 05' 05.55"    |
| <b>Zona C (Urbana)</b>       |                  |                   |
| Candelaria                   | 19° 15' 50.93"   | 99° 05' 00.85"    |
| Caltongo                     | 19° 15' 56.29"   | 99° 04' 55.85"    |
| Santa Cruz                   | 19° 15' 39.85"   | 99° 05' 00.82"    |
| Nuevo León                   | 19° 15' 43.57"   | 99° 04' 50.68"    |
| <b>Zona D (Urbana)</b>       |                  |                   |
| Amelaco                      | 19° 16' 36.31"   | 99° 06' 52.30"    |
| Toltenco                     | 19° 16' 38.89"   | 99° 06' 39.62"    |
| Coacalco                     | 19° 16' 30.60"   | 99° 06' 30.80"    |
| El Toro                      | 19° 16' 21.54"   | 99° 06' 31.28"    |
| <b>Zona E (Agrícola)</b>     |                  |                   |
| El Humedal                   | 19° 16' 33.46"   | 99° 03' 35.90"    |
| Tlapechicalli                | 19° 16' 01.25"   | 99° 03' 20.56"    |
| <b>Afluentes de la PTAR:</b> |                  |                   |
| <b>La Draga</b>              | 19° 16' 38.05"   | 99° 06' 04.65"    |
| <b>San Diego</b>             | 19° 16' 28.41"   | 99° 06' 00.01"    |

## **8.2 Análisis experimental**

Las muestras de agua colectadas se analizaron por triplicado en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas de acuerdo con el método de Gibson y colaboradores (2007) para determinar la concentración de DE's en la zona lacustre de Xochimilco.

### **8.2.1 Tratamiento de las muestras**

Se tomó un litro de agua en cada punto de muestreo a dos terceras partes de profundidad del canal, en botellas de polipropileno y posteriormente en el laboratorio, se llevó a cabo su filtración (Whatman 1.2 µm de diámetro). Una vez filtrada la muestra

se le agregaron los estándares surrogados o de recuperación (SUPELCO, Illinois, EUA): 50  $\mu\text{L}$  de 4-n-Nonilfenol, 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{d}_{16}$ -Bisfenol-A, 25  $\mu\text{L}$   $\text{d}_4$ -Estrona y ácido acético. De esta manera la muestra quedó lista para ser transferida a través de los cartuchos de extracción OASIS HLB (Massachusetts, EUA) cuya composición consiste en proporciones equilibradas de una parte hidrofílica (N-vinilpirrolidona) y una parte lipofílica (divinilbenceno) el cuál brinda la capacidad para optimizar la retención de los analitos con grupos funcionales polares.

El acondicionamiento de los cartuchos se hace primero con 10 mL de acetona y después se le agregan 5 mL de agua mezclada con 250  $\mu\text{L}$  de ácido acético e inmediatamente se pasa la muestra a través del cartucho.

Posteriormente se lleva a cabo una primera elusión de los cartuchos con 5.5 mL de una solución buffer de bicarbonato de sodio y acetona en una proporción de 60:40 y 5 mL de agua y se evaporan los cartuchos durante una hora por medio de vacío.

### **8.2.2 Preparación y derivatización de las muestras**

Se realizó una segunda elusión utilizando 5 mL de acetona y esta fracción se colectó en viales de 15 mL SUPELCO (Illinois, EUA) los cuales se evaporaron con gas nitrógeno hasta un volumen aproximado de 500  $\mu\text{L}$ ; una vez que se obtuvo el volumen indicado, se agregó 1 mL de acetato de etilo y sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua que puede contener la muestra.

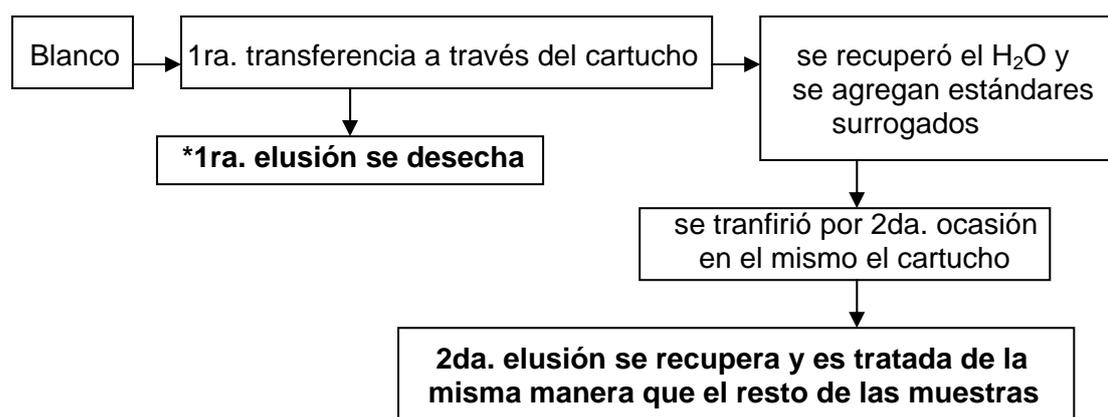
Se transfirió a un vial para cromatografía de gases SUPELCO (Illinois, EUA) y se evaporó nuevamente la muestra a un volumen aproximado de 200  $\mu\text{L}$ , se le agregaron los estándares internos (SUPELCO, Illinois, EUA): 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{d}_4$ -4-n-Nonilfenol, 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{d}_4$  – DEHF y 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{d}_3$  – Estradiol.

Se realizó una última evaporación hasta la sequedad con gas nitrógeno y se añadieron los derivatizantes (15  $\mu\text{L}$  de piridina y 35  $\mu\text{L}$  de BSTFA) con la finalidad de evitar la adsorción irreversible de los analitos a determinar en la columna del cromatógrafo a

través de la formación de puentes de hidrógeno de grupos funcionales como hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ), aminas ( $-\text{NH}_3$ ) o compuestos capaces de ceder un protón ( $\text{H}^+$ ), ya que ésta contiene dióxido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y silicatos ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) los cuales pueden reaccionar modificando su estructura y volatilidad; posteriormente la muestra fué calentada en una parrilla a  $60^\circ\text{C}$  por 30 minutos, se diluyó con acetato de etilo (aprox.  $100\ \mu\text{L}$ ) y finalmente  $1\ \mu\text{L}$  de la muestra fué inyectada en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies Modelo 6890N con una columna capilar de Silca ( $30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$  de espesor) acoplado a un detector de masas Agilent Technologies modelo 5973 (California, EUA) cuyos límites de detección y cromatograma correspondiente se muestran en anexo Tabla 3 y anexo Figura 1.

El gas acarreador fue helio con un flujo constante de  $0.1\ \text{mL}/\text{min}$  y para el análisis de todos los compuestos la temperatura del equipo fue de  $280^\circ\text{C}$ .

Para la preparación de los blancos (Figura 5) se utilizó agua de los canales muestreados y se manipuló de la misma manera excepto que se pasó a través de los cartuchos de extracción OASIS (Massachussets, EUA) por duplicado como se muestra en el siguiente diagrama de flujo:



**Figura 5. Preparación de los blancos.**

\* En la 1ra. transferencia se quedan adheridos en el cartucho los compuestos a determinar y al ser el blanco no importa su recuperación por lo que la elusión es desechada.

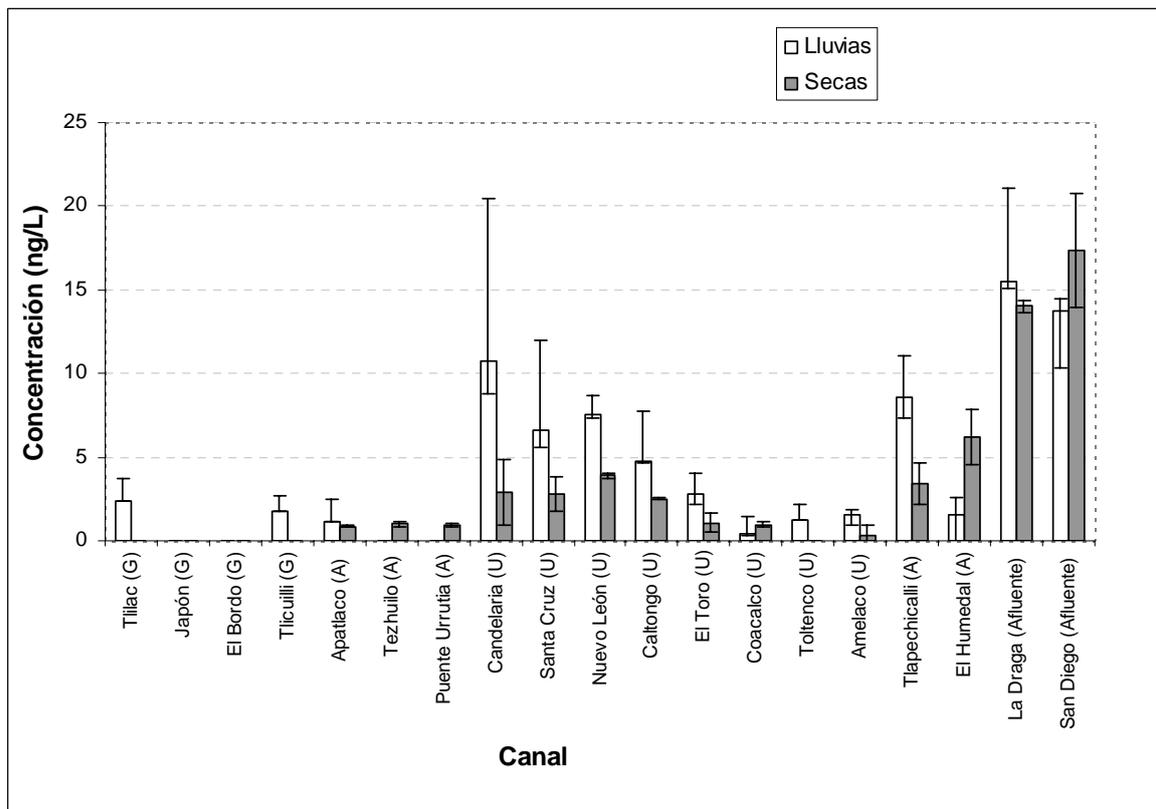
**Nota: Los reactivos utilizados en el análisis de muestras fueron de grado HPLC.**

## 9. Resultados

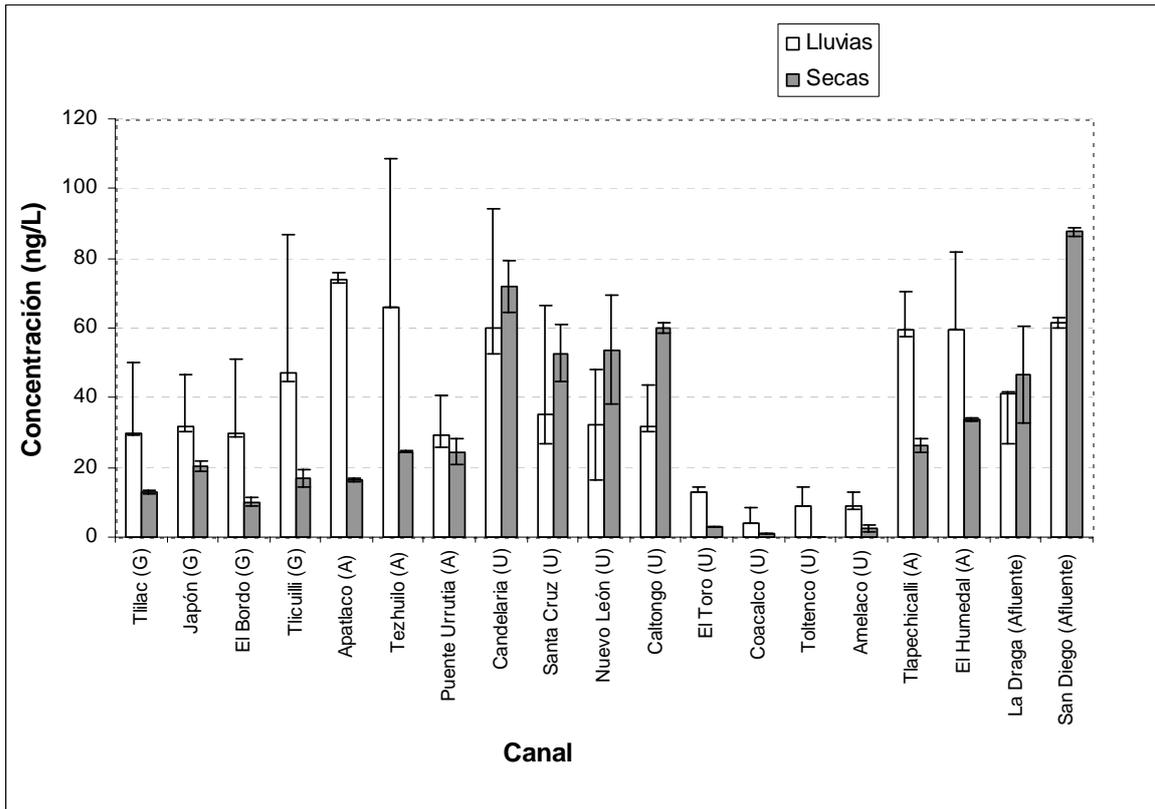
### 9.1 DE's

En las gráficas que se presentan a continuación (1 a 6), se muestran los promedios y la desviación estándar de las concentraciones de los compuestos determinados en cada época (lluvias y secas) y en cada sitio (agrupados por actividad) donde (A): Agrícola, (G): Ganadera, y (U): Urbana.

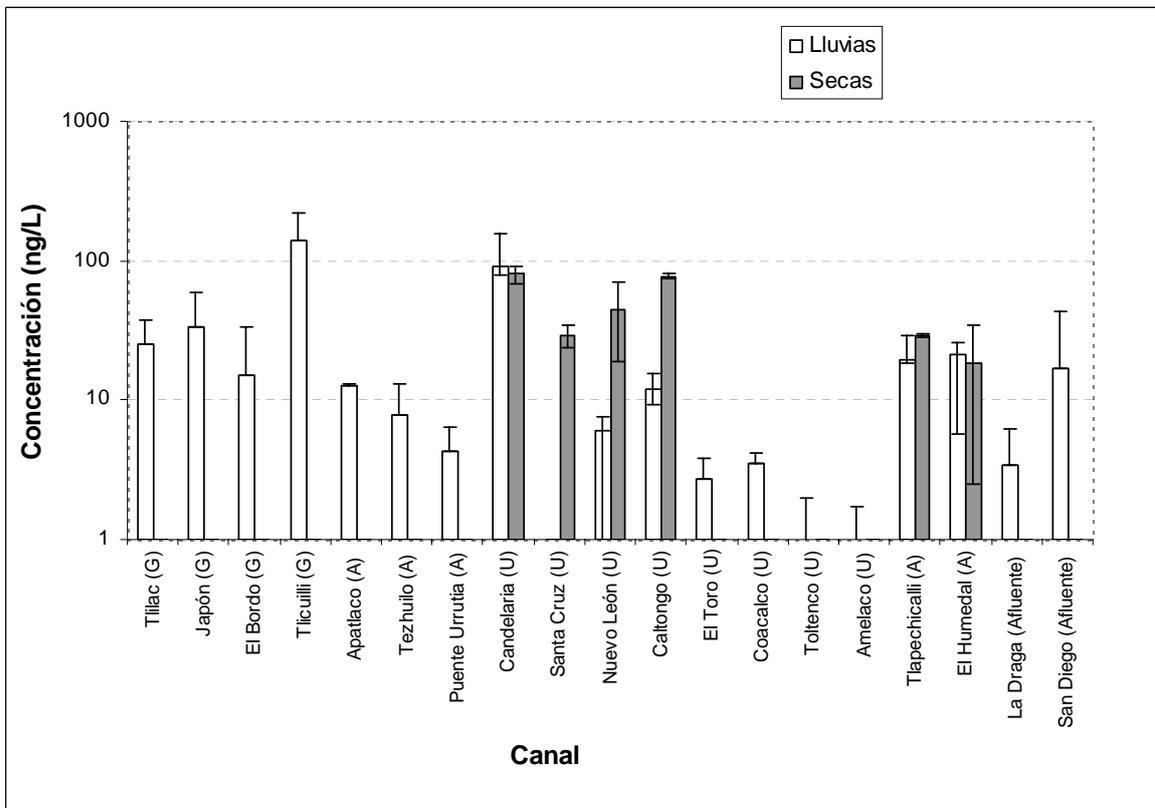
Los resultados de los compuestos 4-n-Nonilfenol, Di-n-BuF y DEHF se encuentran en la sección de Anexo I debido a que no son confiables con base en la metodología utilizada.



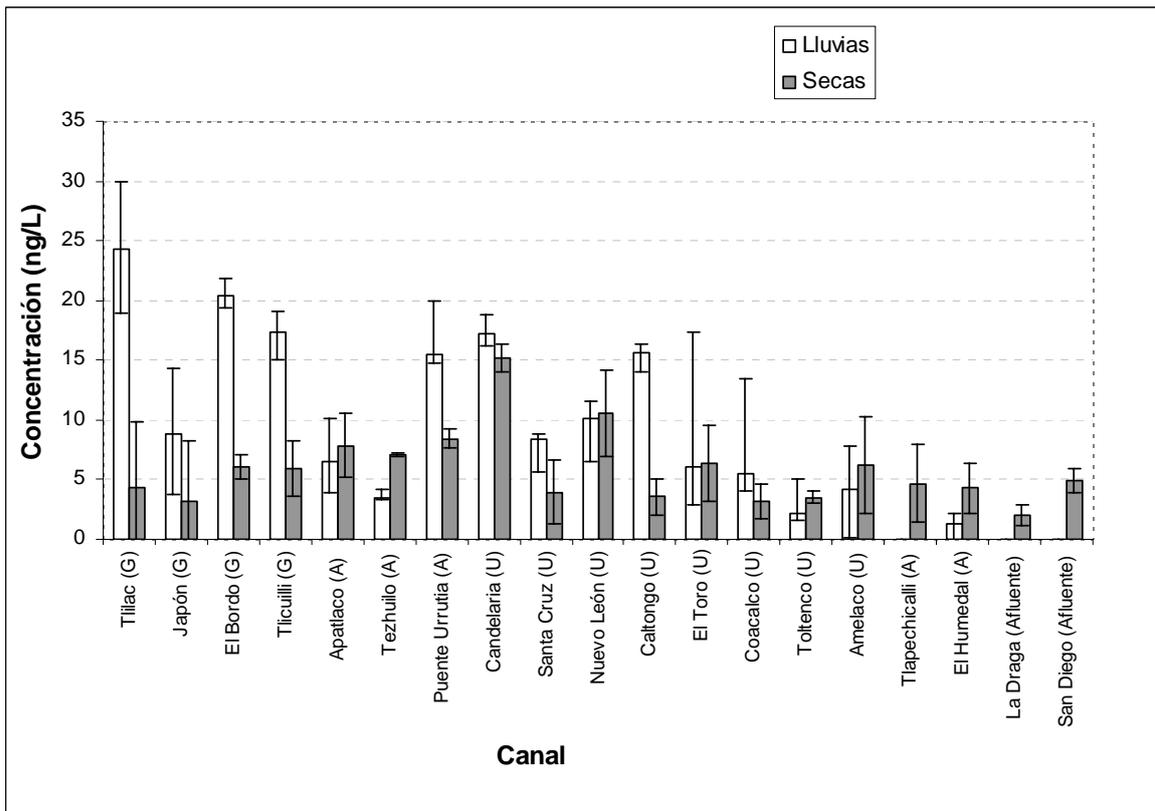
Gráfica 1. Promedio y desviación estándar de PCF en cada sitio y época muestreada.



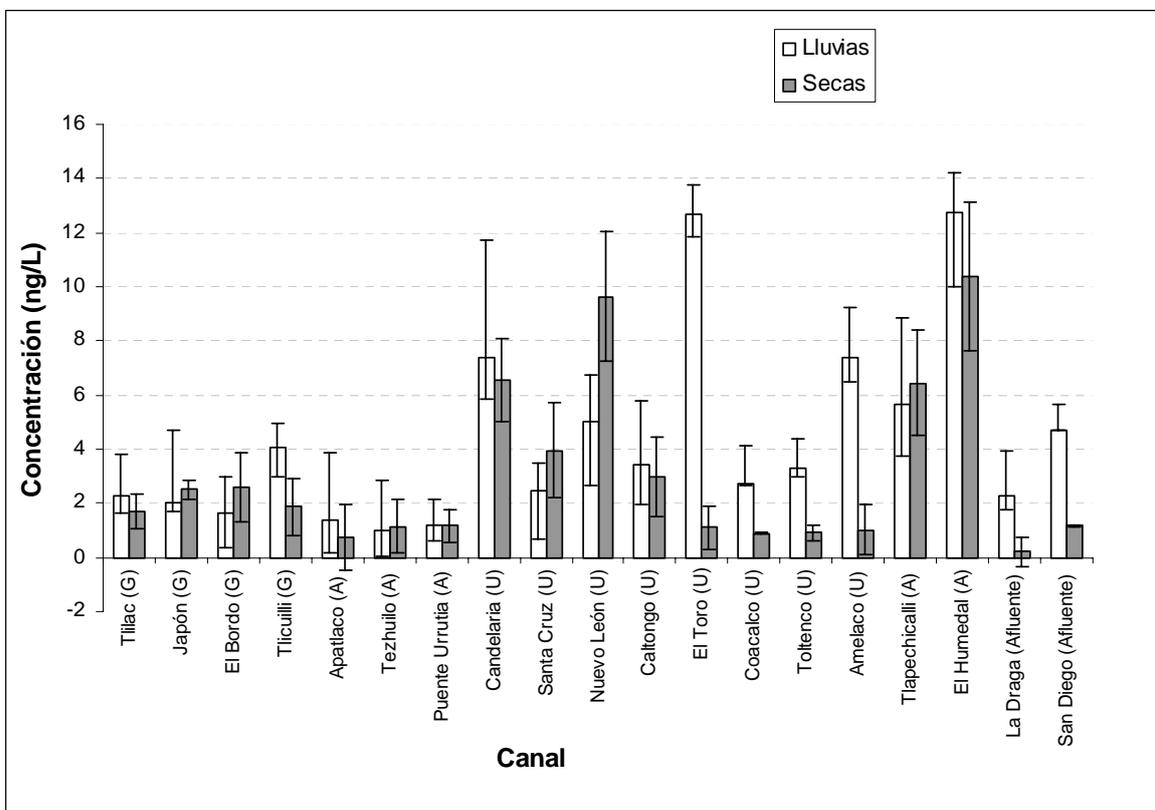
Gráfica 2. Promedio y desviación estándar de Triclosán en cada sitio y época muestreada.



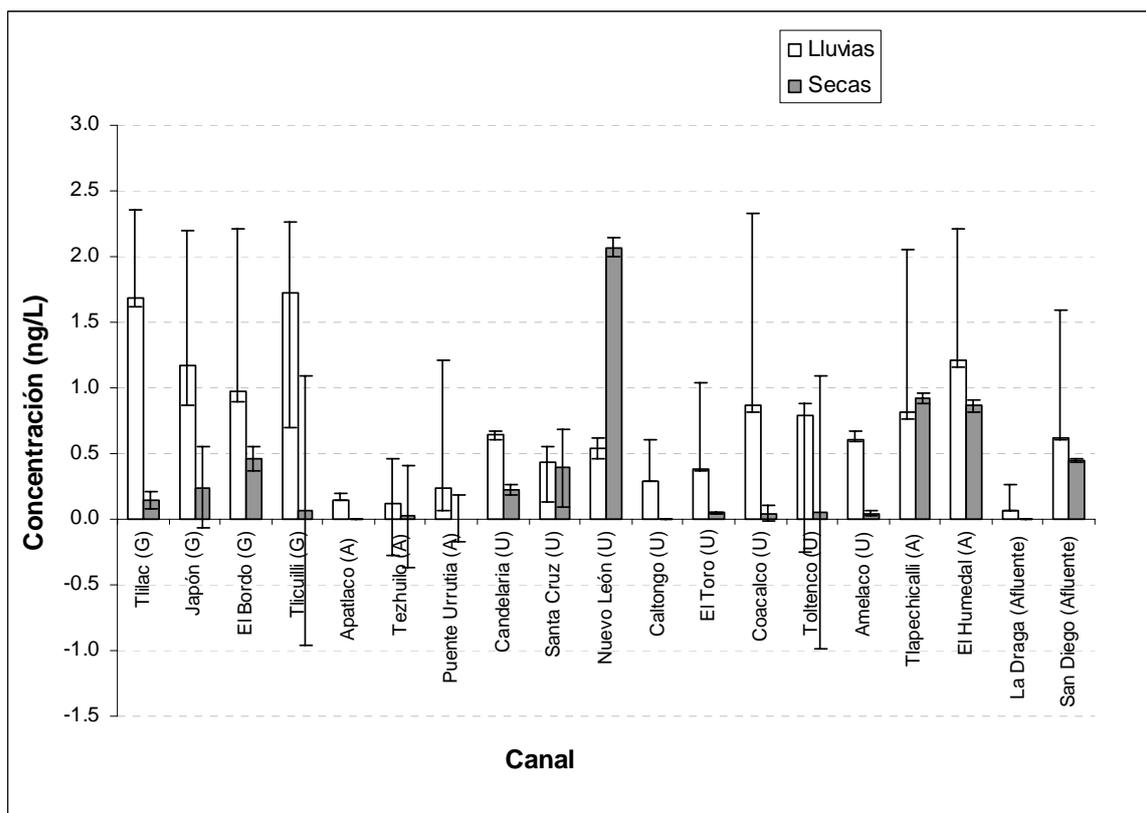
Gráfica 3. Promedio y desviación estándar de Bisfenol A en cada sitio y época muestreada (se utilizó escala logarítmica debido a la diferencia en la cuál se encontraron las concentraciones de los compuestos en los distintos sitios con el propósito de mostrarlos en la misma gráfica).



Gráfica 4. Promedio y desviación estándar de BuBeF en cada sitio y época muestreada.



Gráfica 5. Promedio y desviación estándar de Estrona en cada sitio y época muestreada.



Gráfica 6. Promedio y desviación estándar de Estradiol en cada sitio y época muestreada.

La presencia de Etinilestradiol no fué detectada debido a que se encontró por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases-masas (< 0.6, ver Anexo II Tabla 4) en todos los sitios muestreados por lo que la gráfica se omite.

### 9.1.2 Resultados de los compuestos obtenidos en la PTAR Cerro de la Estrella.

Tabla 8. Promedio y \*desviación estándar de la concentración de los compuestos determinados en la PTAR Cerro de la Estrella (ng/L).

| Sitio           | NFs     | PCF   | Triclosán | Bisfenol A | Di-n-BuF | BuBeF | DEHF   | Estrona | Estradiol | EE2  |
|-----------------|---------|-------|-----------|------------|----------|-------|--------|---------|-----------|------|
| Influyente      | 1566.95 | 4.28  | 179.31    | 67.73      | 682.12   | 52.96 | 408.68 | 10.00   | 1.85      | 0.00 |
|                 | -       | -     | -         | -          | -        | -     | -      | -       | -         | -    |
| Lodos activados | 1379.67 | 6.49  | 69.10     | 41.14      | 461.93   | 38.24 | 292.95 | 2.46    | 0.59      | 0.15 |
|                 | 284.78  | 0.69  | 9.41      | 11.40      | 404.14   | 6.08  | 28.77  | 0.41    | 0.16      | 0.41 |
| Salida          | 493.53  | 13.64 | 24.92     | 4.40       | 145.12   | 3.47  | 96.63  | 1.97    | 0.34      | 0.00 |
|                 | 8.94    | 0.21  | 0.66      | 1.40       | 4.01     | 0.43  | 1.60   | 0.04    | 0.01      | 0.00 |

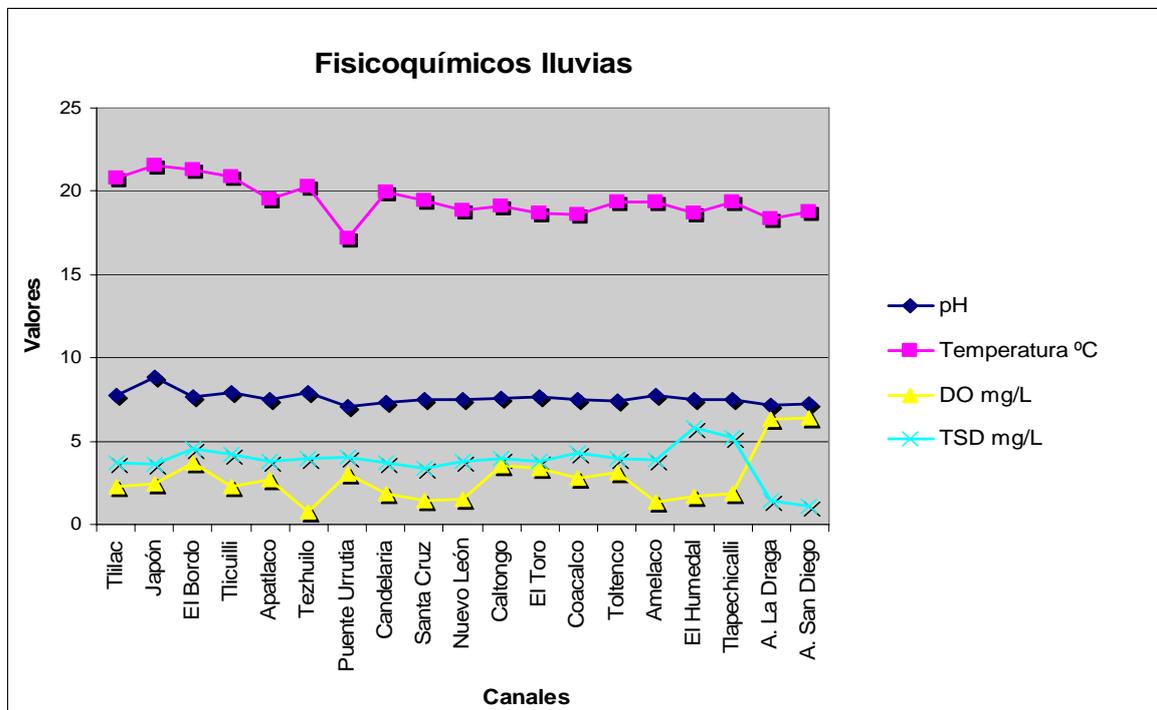
\* En el influente se tomó una sola muestra.

## 9.2. Físicoquímicos

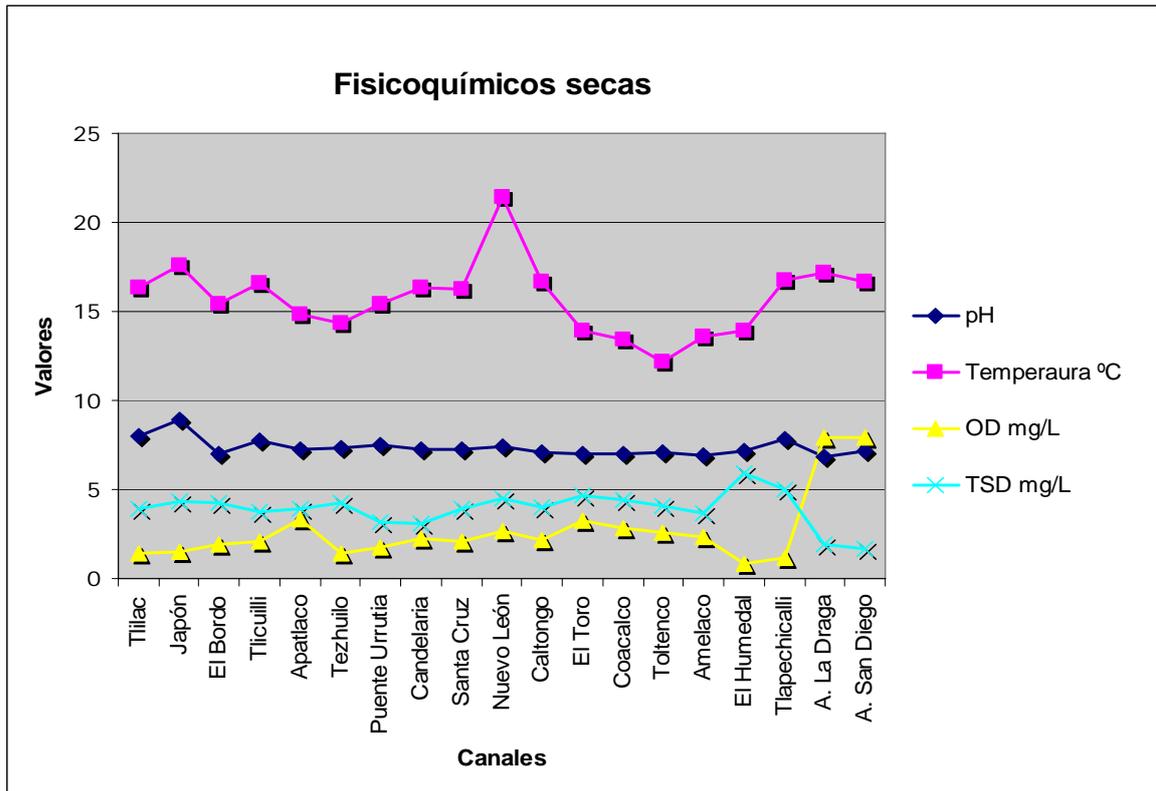
A continuación se presentan los resultados obtenidos de los parámetros físicoquímicos medidos *in situ* en todos los sitios muestreados y en ambas épocas.

**Tabla 9. Parámetros físicoquímicos evaluados en la zona lacustre de Xochimilco y los principales afluentes.**

| Parámetro  | PROMEDIO DE LOS SITIOS MUESTREADOS |                  | AFLUENTES     |           |             |           |
|------------|------------------------------------|------------------|---------------|-----------|-------------|-----------|
|            | (valor menor-valor mayor)          |                  | Lluvias, 2008 |           | Secas, 2009 |           |
|            | Lluvias 2008                       | Estiaje 2009     | La Draga      | San Diego | La Draga    | San Diego |
| T°C        | 19.5 (17.1-21.5)                   | 15.7 (12.2-21.4) | 18.32         | 18.80     | 17.18       | 16.70     |
| pH         | 7.58 (7.06-8.82)                   | 7.36 (6.80-8.93) | 7.15          | 7.22      | 6.80        | 7.15      |
| OD(mg/L)   | 2.75 (0.72-3.68)                   | 2.71 (0.81-3.25) | 6.28          | 6.37      | 7.92        | 7.88      |
| TSD (mg/L) | 380 (335-584)                      | 391 (309-595)    | 147.00        | 110.00    | 189.00      | 164.00    |



**Gráfica 7. Tendencia de los parámetros físicoquímicos evaluados en época de lluvias del 2008.**



**Gráfica 8. Tendencia de los parámetros fisicoquímicos evaluados en época de secas del 2009**

**Tabla 10. Parámetros fisicoquímicos evaluados en PTAR Cerro de la Estrella**

| Parámetro  | Influyente | Lodos Activados | Tanque de cloración |
|------------|------------|-----------------|---------------------|
| T ° C      | 20.14      | 19.83           | 19.47               |
| pH         | 7.85       | 7.01            | 6.98                |
| OD (mg/L)  | 1.10       | 4.27            | 3.89                |
| TSD (mg/L) | 485        | 122             | 257                 |

## **10. Análisis y discusión**

De acuerdo con los resultados generados en este estudio, los blancos muestran una mayor concentración de los compuestos 4-Nonilfenol, Di-n-BuF y DEHF (ver Anexo I, Gráficas 1-3) que las muestras analizadas, lo cuál puede deberse a diversos factores entre los que destacan a que dichos compuestos pueden estar presentes tanto en los solventes utilizados como en los cartuchos, por lo que son fuente de contaminación y debe realizarse una substracción de los blancos a las muestras (Gibson *et al*; 2007); sin embargo no se obtuvieron resultados satisfactorios de estos compuestos aún con la operación realizada por lo que estos resultados no son concluyentes y deben llevarse a cabo más análisis con base en esta metodología para tener respuestas confiables o cambiar el método para dichos compuestos.

Para el análisis estadístico de los compuestos que no presentaron el problema de los blancos, se utilizó un modelo lineal el cuál permite estimar los efectos de los factores (época y actividad) sobre la variable respuesta (compuestos determinados), es decir, se determinó si la época y la actividad tienen influencia sobre la concentración de los compuestos evaluados. En este caso la variable respuesta se transformó con logaritmo natural de Y mas 0.001. Los factores considerados en el modelo fueron época, actividad y la interacción de ambas (época x actividad) como efectos fijos y como efectos aleatorios se consideraron los canales en cada zona.

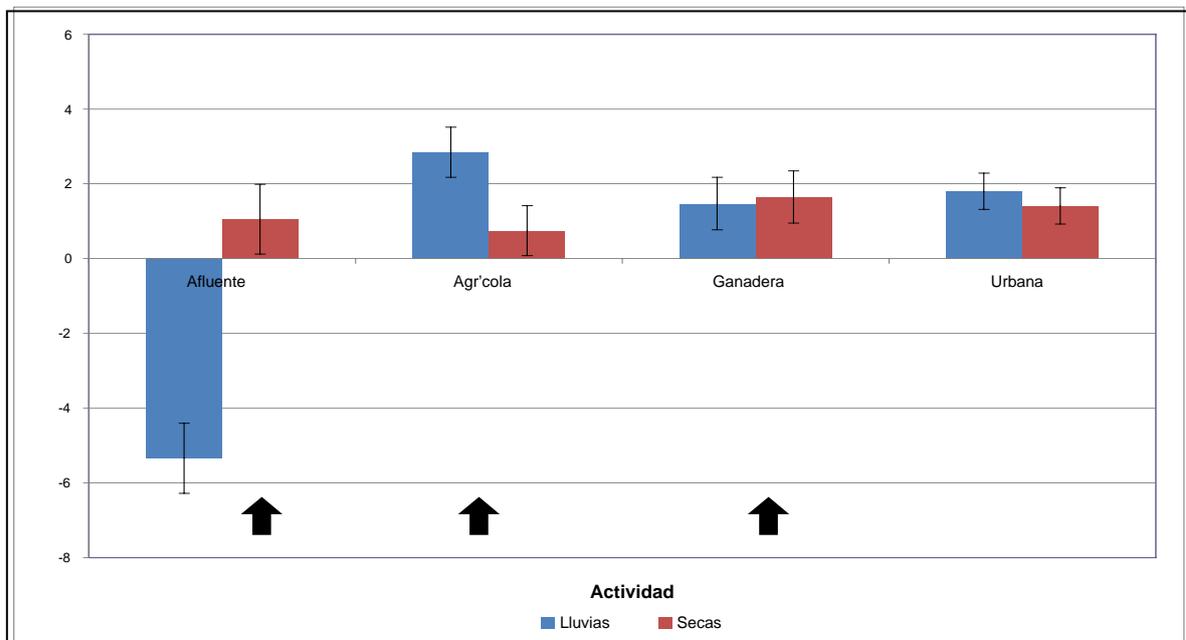
En el modelo se permitió que la varianza de zona fuera distinta entre épocas y que la varianza de canal fuera distinta para cada canal en cada época.

No en todas las variables (concentración de compuestos) se pudo ajustar el modelo considerando varianzas distintas; sólo se pudo hacer para , PCF, Bisfenol A y Triclosán, en el resto de los compuestos el modelo consideró varianzas distintas.

Cuando hubo efecto significativo en cuanto a la actividad, se comparó las medias con la prueba T corregida por Tukey la cuál es utilizada para identificar las diferencias más significativas de cada factor sobre las variables.

Para los efectos de interacción se hizo una prueba F para comparar actividades en cada época y épocas en cada actividad; posteriormente se llevó a cabo una prueba T ajustada por Tukey sólo para las comparaciones necesarias en las zonas en cada época. Con base en el análisis estadístico de los resultados obtenidos se observa que en este trabajo realizado no se encontraron diferencias en cuanto a la presencia de Triclosán y Estrona por efecto de las actividades, de las épocas muestreadas ni de la interacción entre época y actividad; con respecto al Bisfenol-A hubo diferencias sólo en cuanto a la época y no a las actividades mostrando una mayor concentración en lluvias y esto puede ser debido a los escurrimientos producidos por la misma lluvia que llegan directamente a los canales y que además estos compuestos son utilizados para la limpieza del hogar y como cosméticos; el PCF mostró una mayor abundancia con respecto a las actividades urbanas y en solo uno de los afluentes sin presentar efecto debido a la época.

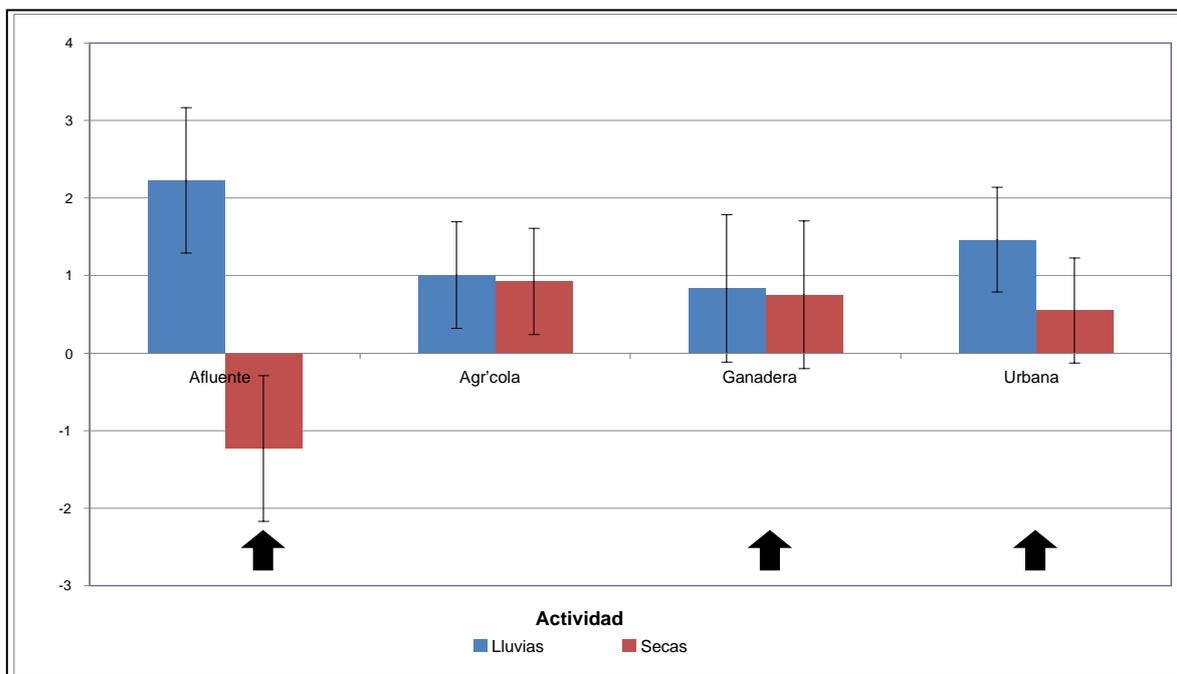
Los compuestos que estadísticamente mostraron una mayor influencia por la actividad, por la época o por la interacción de ambos fueron el BuBeF y el Estradiol (Gráficas 9 y 10).



**\*Gráfica 9. Efecto estadístico significativo de la actividad y época sobre el BuBeF**

\*Las flechas indican que hay diferencias dadas por interacciones entre época con respecto a la actividad; las barras sin flecha significa que hay igualdad de medias.

El BuBeF muestra diferencias con respecto a la época para el caso de los afluentes y de las actividades agrícolas siendo mayor en secas mientras que en lluvias mostró una mayor concentración dentro de las actividades ganaderas lo cuál puede deberse a los escurrimientos ocurridos durante la época de lluvias.



**\*Gráfica 10. Efecto estadístico significativo de la época sobre el Estradiol**

\*Las flechas indican que hay diferencias dadas por interacciones entre época con respecto a la actividad; las barras sin flecha significa que hay igualdad de medias.

El Estradiol se encontró en mayor concentración durante la época de lluvias principalmente en zonas donde se llevan a cabo actividades ganaderas y urbanas, lo cual puede ser debido al uso de esta hormona por parte del sector ganadero para acelerar el proceso de desarrollo y reproductivo en los animales.

El Etinilestradiol (EE2) se encontró por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases-masas ( $< 0.6$ , ver Anexo II Tabla 4), por lo que su análisis estadístico se omite.

En cuanto a los resultados obtenidos en la PTAR Cerro de la Estrella (Tabla 8) se observa una notoria disminución en la concentración de todos los compuestos conforme van pasando a través de los procesos secundario y terciario de la planta

excepto el PCF, lo cual puede deberse a errores en el procesamiento de la muestra, a que algún compuesto aromático reaccione durante el proceso de cloración y de cómo resultado la síntesis del mismo o a que en el momento de la toma de muestra en el proceso de los lodos activados no hayan transformado el PCF en algún otro compuesto.

Con respecto a los parámetros fisicoquímicos en los canales (Tabla 9, Gráficas 7 y 8), el pH no presenta variación significativa tanto en los puntos muestreados como en las épocas; los cambios en la temperatura se deben principalmente a la hora de su medición y a la época, sin embargo el oxígeno y los sólidos disueltos si muestran una notable variación en los afluentes de La Draga y San Diego con respecto a los canales en ambas temporadas; en la cuál se observa que la concentración de oxígeno disuelto es inversamente proporcional a la concentración de los sólidos disueltos, lo cual puede ser debido al flujo continuo en los afluentes y que provienen directamente de la PTAR Cerro de la Estrella y a la baja cantidad de materia orgánica presente ya que las muestras de los afluentes se tomaron directamente de las descargas y no del canal al cuál se vierte el agua proveniente.

Los parámetros fisicoquímicos en la PTAR evaluada (Tabla 10) más relevantes son el oxígeno disuelto el cual llega a la planta en baja cantidad y aumenta notoriamente al pasar al compartimento de lodos activados debido a su menor profundidad y a la actividad microbiana que se alimenta de la materia orgánica y los sólidos totales disueltos los cuales son retenidos a través de barreras físicas como rejillas y filtros.

## **11. Conclusiones**

Con base en el método analítico utilizado en este trabajo, se observa que para los compuestos 4-Nonilfenol, Di-n-BuF y DEHF los resultados deben ser tomados con reserva ya que no se obtuvieron resultados confiables; no obstante su aplicación con respecto al resto de los compuestos determinados (PCF, Triclosán, Bisfenol A, BuBeF, Estrona y Estradiol), sí mostró tener buenos resultados; sin embargo, es importante seguir haciendo análisis con esta metodología para probar su eficiencia ya que es robusta, está siendo aplicada y probada para determinar una vasta cantidad de compuestos orgánicos, como los seleccionados en este trabajo, en aguas residuales tratadas que tienen contacto con usuarios del sistema, fauna silvestre y doméstica.

Con base en el análisis estadístico, el efecto que puede ejercer la época y/o las actividades realizadas en las diferentes zonas con respecto a la concentración de los compuestos determinados, puede observarse que las condiciones en las cuales se encuentra hoy en día la zona lacustre de Xochimilco, pese a ser un sistema fuertemente impactado por actividades antropogénicas, se puede decir que hasta el momento, aún no se encuentran concentraciones bajo las cuales pueda estar en riesgo el ecosistema en cuanto a los DE's con base en la literatura consultada, en la que algunos compuestos han sido ya evaluados *in vitro* por diferentes métodos en el que muestran que sus efectos toxicológicos comienzan a manifestarse en los seres vivos o cultivos celulares a partir de concentraciones en órdenes de magnitud de  $\mu\text{g/L}$ , no obstante es importante tomar en cuenta que estos compuestos son acumulables en tejido adiposo y en sedimentos, además de que en los resultados obtenidos en ensayos biológicos y bajo condiciones controladas como temperatura, pH, incidencia luminosa, etc, no siempre son extrapolables a las condiciones naturales de un ecosistema en constante cambio donde cada uno de sus elementos se encuentra interconectado directa o indirectamente con los fenómenos físicos, químicos y biológicos que lo conforman, incluyendo al hombre junto con sus diversas actividades.

En cuanto a las organizaciones internacionales encargadas de regular y/o restringir el uso de estos compuestos, es necesario obtener más información para aplicar las normativas adecuadas a través de aportaciones multidisciplinarias que demuestren evidencia sobre el efecto nocivo que estos compuestos pueden tener en sistemas naturales aunque una de las desventajas en algunos de los DE's es que sus efectos se manifiestan a largo plazo.

Es importante también tomar en cuenta otras alternativas tecnológicas las cuales exigen un esfuerzo y que involucran nuevas combinaciones de fenómenos físicos, químicos y biológicos aplicados para el tratamiento de aguas residuales como el uso de ozono, la fotocatalisis heterogénea para optimizar la desinfección después de pasar por el contenedor de lodos activados, etc. Aunque en los resultados obtenidos de estos compuestos en la PTAR Cerro de la Estrella se observa una disminución en la concentración de los mismos así como también en los parámetros fisicoquímicos, no se sabe realmente si con el tratamiento convencional se están generando compuestos más perjudiciales para la salud de los ecosistemas como es el caso del proceso de cloración en el cual el cloro reacciona con la materia orgánica u otras sustancias del agua residual principalmente con moléculas insaturadas que podría producir compuestos cancerígenos como trihalometanos o cloraminas provenientes de la reacción del cloro con el amoníaco las cuales a pesar de tener actividad desinfectante, pueden dar origen a la generación de microorganismos cada vez más resistentes.

## Bibliografía

- \***Agency for Toxic Substances and Diseases Record (ATSDR).** <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- \***Aguilar J.** 2007. "Detección de factores de virulencia de *Escherichia coli*, *Shigella* y *Salmonella* en agua superficial y subterránea de Xochimilco". Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas, Instituto de Ecología UNAM.
- \***Aguilar A, Espinosa A, Carballo C.** 2006. "El Manejo del agua. Tema central en Xochimilco: un proceso de gestión participativa. UNESCO-México. pp. 183-192, ISBN No. 92-990041-1-0.
- \***Andrade-Ribeiro A, Pacheco-Ferreira A, Nóbrega da Cunha C, Mendes-Kling A.** 2006. "Disruptores Endocrinos: potencial problema para la salud pública y medio ambiente". *Revista de Biomedicina*; 17: 146-150.
- \***Angoa M, Rivas S.** 2006. "Acciones protectoras de los estrógenos en el sistema nervioso central". *Revista de la Facultad de Medicina UNAM*; 49 (6): 43-47.
- \***Aranda M.** Página web Disruptores Endocrinos. <http://disruptor.ugr.es/>
- \***Argemi F, Cianni N, Porta A.** 2005. "Disrupción endocrina: perspectivas ambientales y salud pública". *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*. 39 (3):291-300.
- \***Arnold S, Vonier P, Collins B, Klotz D, Guillette J, McLachlan J.** 1997. "In Vitro Synergistic Interaction of *Alligator mississippiensis* and Human Receptors with Combinations of Environmental Chemicals". *Environmental Health Perspectives*; 105: 615-618.
- \***Blundell T.** 2003. "Chemicals in Products Safeguarding the Environment and Human". Health twenty-fourth Report. London: Royal Commission on Environmental Pollution. Informe No. 5827, 307 pp.
- \***Braathen M, Derocher A, Wigg O, Sormo E, Lie E, Skaare, Jenssen B.** 2004. "Relationships between Bisphenol-A and Thyroid Hormones in Female and Male Polar Bears (*Ursus maritimus*)". *Environmental Health Perspectives*; 112(8): 826-833.
- \***Canales A, de Celis R, Salgado H, Feria A.** 2003. "Xentoestrógenos: función y efectos". *Revista Digital Científica y Tecnológica e-GNOSIS*; 01: 1-11. [www.e-gnosis.udg.mx](http://www.e-gnosis.udg.mx). Universidad de Guadalajara, México.
- \***Carlsen E, Giwercman A, Keiding N, Skakkebaek N.** 1992 "Evidence for Decreasing Quality of Semen During Past 50 Years", *British Medical Journal*; 305: 609-613.
- \***Castillo M, Bárcenas C.** 1989. "Pentaclorofenol: toxicología y riesgos". *Madera y Bosques* 4 (2): 21-37.
- \***Conteras V.** 2006. "Distribución potencial del *Ambystoma mexicanum* en los canales de la zona chinampera de Xochimilco". Tesis de licenciatura (Biología), Facultad de Ciencias, UNAM.

- \***Colborn T, Vom-Saal F, Soto A.** 1993. "Developmental Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wildlife and Humans", *Environmental Health Perspectives*; 101:378-84.
- \***Crain A, Guillette L, Rooney A, Pickford D.** 1997. "Alterations in Steroidogenesis in Alligators (*Alligator mississippiensis*) Exposed Naturally and Experimentally to Environmental Contaminants". *Environmental Health Perspectives*; 105: 528-533.
- \***Danzo B.** 1997. "Environmental Xenobiotics May Disrupt Normal Endocrine Function by Interfering with the Binding of Physiological Ligands to Steroid Receptors and Binding Proteins". *Environmental Health Perspectives*; 105: 294-301.
- \***Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC).** Final report 1996, EPA/743/R-96/00.
- \***Environmental Protection Agency (EPA)** 2002. "Endocrine Disruptor Screening Program Report to Congress".  
<http://www.epa.gov/scipoly/oscp/endo/reporttocongress0800.pdf>
- \***Espinosa A.** 2008. "Presencia de virus entéricos en agua: efecto de la calidad del agua sobre su estabilidad e infectividad". Tesis de Doctorado en Ciencias Biomédicas, Instituto de Ecología, UNAM.
- \***Espinosa A, Arias C, Sánchez-Colón S, Mazari-Hiriart M.** 2009. "Comparative Study of Enteric Viruses, Coliphages and Indicator Bacteria for Evaluating Water Quality in a Tropical High Altitude System". ACEPTADO en *Environmental Health*. Ref:1338503898244479.
- \***Fisher J, Turner K, Brown D, Sharpe R.** 1999. "Effect of Neonatal Exposure to Estrogenic Compounds on Development of the Rat Through Puberty to Adulthood" *Environmental Health Perspectives*; 107: 397-405.
- \***Folmar L, Denslow N, Kroll K, Enblom J, Metcalfe J, Guillette L.** 1996. "Comparative estrogenicity of estradiol in an *in vitro* male fish (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay". *Aquatic Toxicology*; 49: 77-88.
- \***Folmar L, Denslow N, Rao V, Chow M, Crain D, Louis J, Gillette L.** 2001. "Vitellogenin induction and reduced serum testosterone concentrations in fetal male carp (*Cyprinus carpio*) captured near a major metropolitan sewage treatment plant". *Environmental Health Perspective*; 104: 1096-1101.
- \***Gatidou G, Thomaidis N, Stasinakis A, Lekkas T.** 2007. "Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenols, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry". *Journal of Chromatography*. 1138:32-41
- \***GDF, SACM** 2005. Delegación Xochimilco. Plan de Desarrollo Regional de Xochimilco.
- \***Gibson R, Wang M, Padgett E, Beck A.** 2003. "Analysis of 4-n-nonylphenols, phthalates and polychlorinated bisphenyls 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*; 43: 31-39.

\***Giwercman A, Carlsen E, Keiding N.** 1993. "Evidence for increasing incidence of abnormalities of the human testis". *British Medical Journal*; 309: 65-71.

\***Guillette L, Gross T, Masson G, Matter J, Percival H, Woodward A.** 1994. "Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated lakes in Florida, USA". *Environmental Health Perspectives*; 102: 680-688.

\***González-Merlo.** 2006. *Obtetricia*, 5ta edición, editorial Masson, pp:104-106. España.

\***Guillette L.** 1995. "Endocrine disrupting environmental contaminants and developmental abnormalities in embryos". *Human Ecology Risk Asses*; 01: 25-36.

\***Hansen H, Hock B, Marx A, Sherry J, Bilitewski B.** 2003, "Endocrine Disrupting on Environmental Sources". *Environmental Research*; 202: 4-7.

\***Harris C, Henttu P, Parker M, Sumpter J.** 1997. "The Estrogenic Activity of Phthalate Esters *in vitro*". *Environmental Health Perspectives*; 105: 802-811.

\***Hernández I.** 2005. "Pesticidas organoclorados en el agua de los canales de Xochimilco". Tesis de Licenciatura (Química), Facultad de Química, UNAM.

\***Hunter D, Hankinson S, Laden F, Colditz G, Manson J, Willett W, Speizer F, Wolf M,** 1997. "Plasma organochlorine levels and the risk of breast cancer". *Medical Journal*; 337:1253 -1258.

\***Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS),** 2002. "Curso de Introducción a los Disruptores Endocrinos": 1-34. Barcelona, España.

\***International Programme on Chemical Safety (IPCS).** 2009.

<http://www.who.int/ipcs/>

V Foro , 2006, Bruselas, Bélgica.

\***International Programme on Chemical Safety (IPCS),** Global Assessment of EDC's. 2004. Chapters 1, 3, 6 & 7.

\***Itria R, Lozada M, Tullio L & Erijman L.** 2002. "Efecto de surfactantes nonilfenol etoxilados sobre la estructura de la comunidad microbiana en plantas de tratamientos de efluentes"., *Recursos Naturales y Ambiente*; 4ta. Jornada de Desarrollo e Innovación:1-3.

\***Jacobson J.** 1996. "Intellectual impairment in children exposed to polychlorinated biphenyls in utero". *Medical Journal*; 335: 783-789.

\***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* 974:143-159.

\***Jiménez-Osornio J, Rojas R.** 1995. "Componentes esenciales de la tecnología chinampera". *Presente, pasado y futuro de las chinampas*, Centro de Investigaciones y

Estudios Superiores en Antropología Social. Patronato del Parque Ecológico de Xochimilco, México, D.F. CIESAS.

\***Jobling S, Nolan M, Tyler Ch, Brighty G, Sumpter J.** 1998, "Widespread Sexual Disruption in Wild Fish". *Environmental Science*; 32: 2498-2506.

\***Lascombe I, Beffa D, Rüg U, Tarradellas J, Wahli W.** 2000. "Estrogenic Activity Assessment of Environmental Chemicals Using *in vitro* Assays: Identification of two New Estrogenic Compounds". *Environmental Health Perspectives*. 108: 621-629.

\***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.

\***Liney K, Hagger J, Tyler C, Depledge M, Galloway, Jobling S.** 2006. "Health Effects in Fish of Long-Term Exposure to Effluents from Wastewater Treatment Works". *Environmental Health Perspectives*; 114: 81-87

\***Mazari-Hiriart M, Mackay D.** 1993, "Potential for groundwater contamination in Mexico City". *Environmental Science & Technology*; 27 (5): 794-802.

\***Mazari-Hiriart M, Ponce de León S, López-Vidal Y, Islas-Macías P, Amieva-Fernández R, Quiñones-Falconi G.** 2008. "Microbiological Implications of Periurban Agriculture and Water Reuse in Mexico City". *PLoS ONE*. 3:1-8. <http://www.plosone.org>

\***Nasu M, Goto M, Kato H, Oshima Y, Tanaka H.** 2001. "Study on Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater Treatment Plants". *Science and Technology* 43(2):100-108.

\***NOM-001-SEMARNAT-1996.** Límites máximos permisibles para contaminantes básicos.

\***NOM-003-SEMARNAT-1997.** Límites máximos permisibles de contaminación en aguas residuales tratadas para su reuso.

\***Oropesa A.** 2008. "Disruptores endocrinos en el medio ambiente: caso del 17- $\alpha$ -etinilestradiol". *Observatorio Medioambiental*. 11:63-76.

\***Patlak M.** 1996. "A testing deadline for endocrine disrupters". *Environmental Science and Technology*; 30: 540-544.

\***Peijnenburg W, Struijs J.** 2006. "Occurrence of Phtalate Esters in the Environment in the Netherlands". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63:204-215.

\***PLM Thompson.** 2008 "Diccionario de Especialidades Farmacéuticas". <http://www.plm.wyeth.com.mx>

\***Portfield S.** 1994. "Vulnerability of developing brain to thyroid abnormalities: environmental insults to the thyroid system". *Environmental Health Perspectives*; 102: 125-130.

\***Rojas R.** 1985. "La cosecha del agua en la Cuenca de México y la pesca en el medio lacustre y chinampero de San Luis Tlaxialtemalco México D.F.". , Centro de

Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social. Patronato del Parque Ecológico de Xochimilco, México, D.F. CIESAS.

\***Rivas A, Granada A, Jiménez M, Olea F, Olea N.** 2004. "Exposición humana a disruptores endocrinos". *Ecosistemas*, revista científica y técnica de ecología y medio ambiente., Asociación Española de Ecología Terrestre (AEET); 13 (3): 7-12.

\***Segner H, Navas J, Schäfers C, Wenzel A.** 2003. "Potencies of estrogenic compounds in *in vitro* screening assays and in life cycle tests with zebrafish *in vivo*". *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 54:315-322.

\***Segner H, Carrol K, Fenske M, Janssen C, Maack G, Pascoe D, Schäfers C, Vandenberg G, Watts M, Wenzel A.** 2003. "Identification of endocrine disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates". Report from the European IDEA Project. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 54:302-314.

\***Servos M, Bennie D, Burnison B, Jurkovic A, McInnis R, Neheli T, Schnell A, Seto P, Smyth S, Ternes T.** 2005. "Distribution of estrogens 17- $\beta$ -estradiol and estrone in Canadian Municipal Wastewater Treatment Plants". *The Science of the Total Environment* 336:155-170.

\***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*. 36:1998-2004.

\***Ternes T, Stumpf M, Müller J, Heberer K, Wilken R, Servos M.** 1999. "Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants". Institute of Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*. 225:81-90.

\***Torres P, Cruz C, González M, Gutiérrez H, Barba E, Escobar J, Delgado G.** 2008. "Pentachlorophenol reduction in raw Cauca river water through activated carbon adsorption in water purification". *Revista de Ingeniería e Investigación*. 28(3):92-95.

\***United Nations Environment Programme (UNEP).** <http://www.unep.org/>

\***Vidrio C, Ávila J.** 2000. Delegación Xochimilco en Garza Villarreal G. (Coordinador). "La Ciudad de México en el fin del segundo milenio". Departamento del Distrito Federal, México. 1ra. edición.

\***Willingham E, Rhen T, Sakata J, Crews D.** 1999. "Embryonic Treatment with Xenobiotics Disrupts Steroid Hormone Profiles in Hatchling Red-Eared Slider Turtles (*Trachemys scripta elegans*)". *Environmental Health Perspectives*; 108: 329-332.

\***Ying G, Kookana R.** 2007. "Triclosan in Wastewaters and Biosolids from Australian Wastewater Treatment Plant". *Environmental International*.. 33(2):199-205.

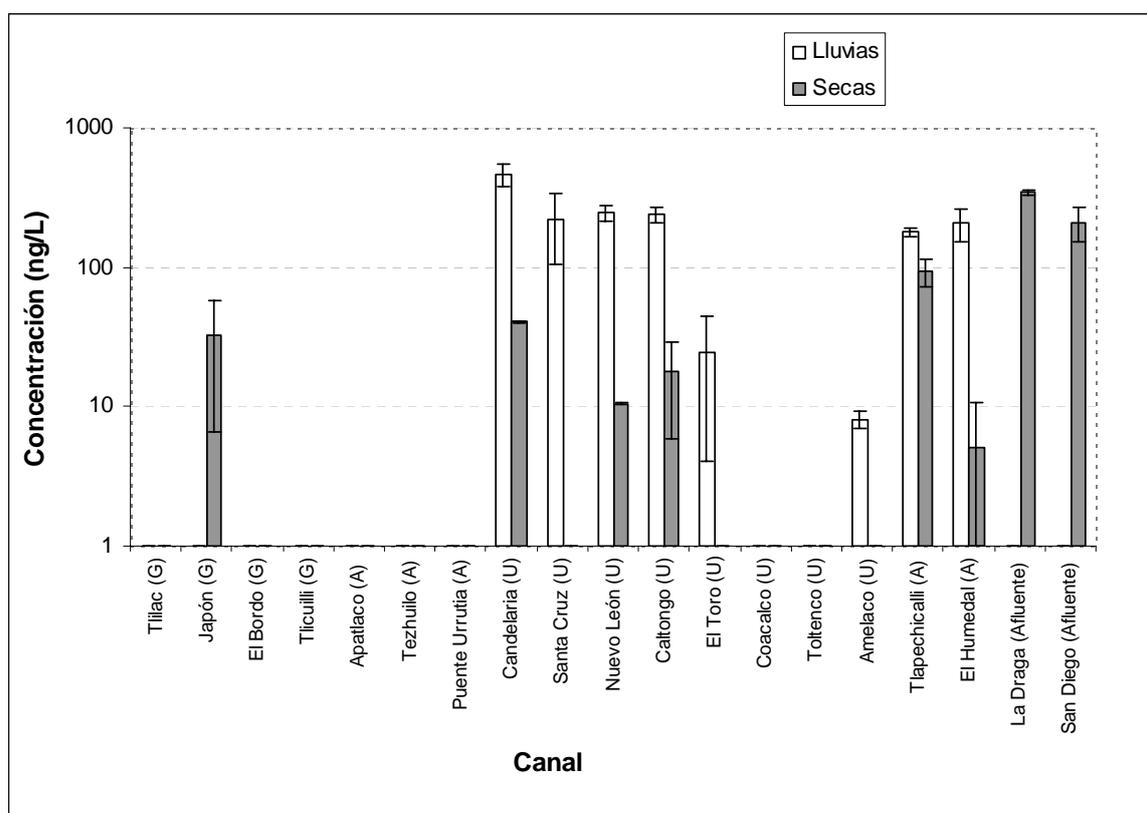
\***Zambrano L, Contreras V, Mazari-Hiriart M, Zarco-Arista A.** 2008. "Spatial heterogeneity of water quality in highly degraded tropical freshwater ecosystem". *Environmental Management*, ENM-07-0397. R1.

\***Zambrano L., Scheffer, M. & Martinez-Ramos M.** 2001 "Catastrophic response of lakes to response to benthivorous fish introduction". *Oikos*. 94: 344-350.

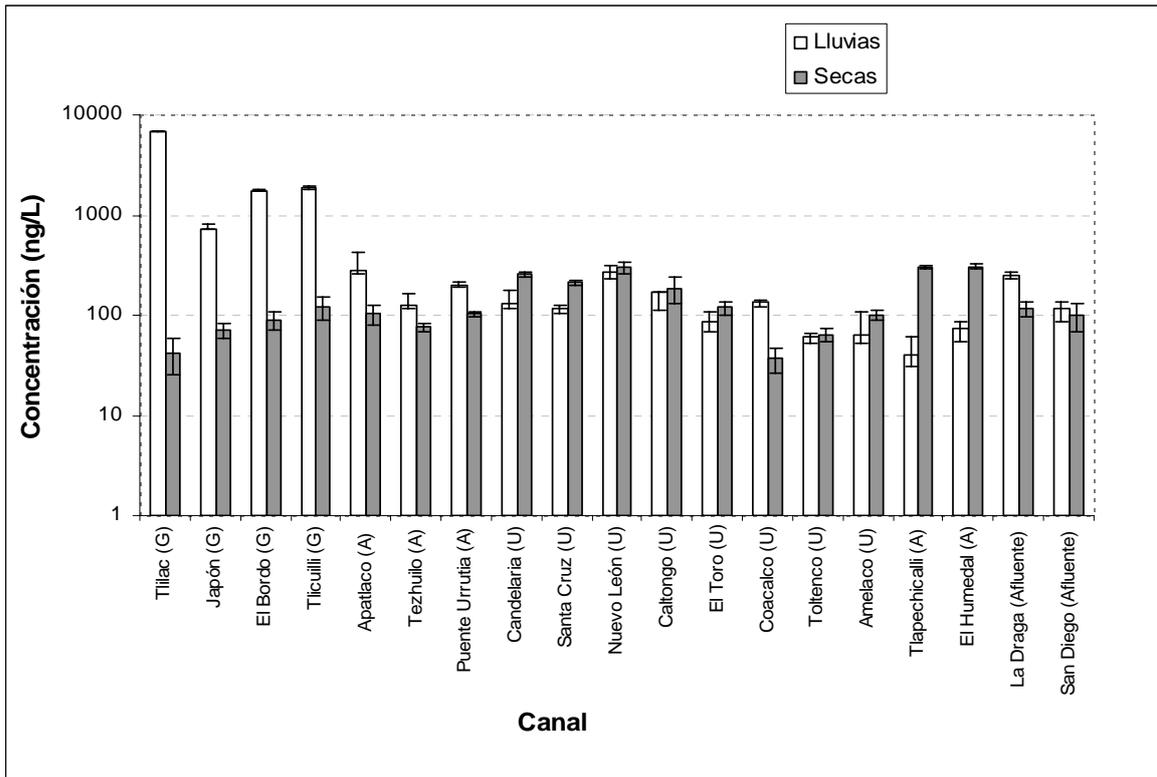
## Anexo I

Tabla 1. Promedio y desviación estándar de la concentración de los compuestos determinados en los blancos (ng/L).

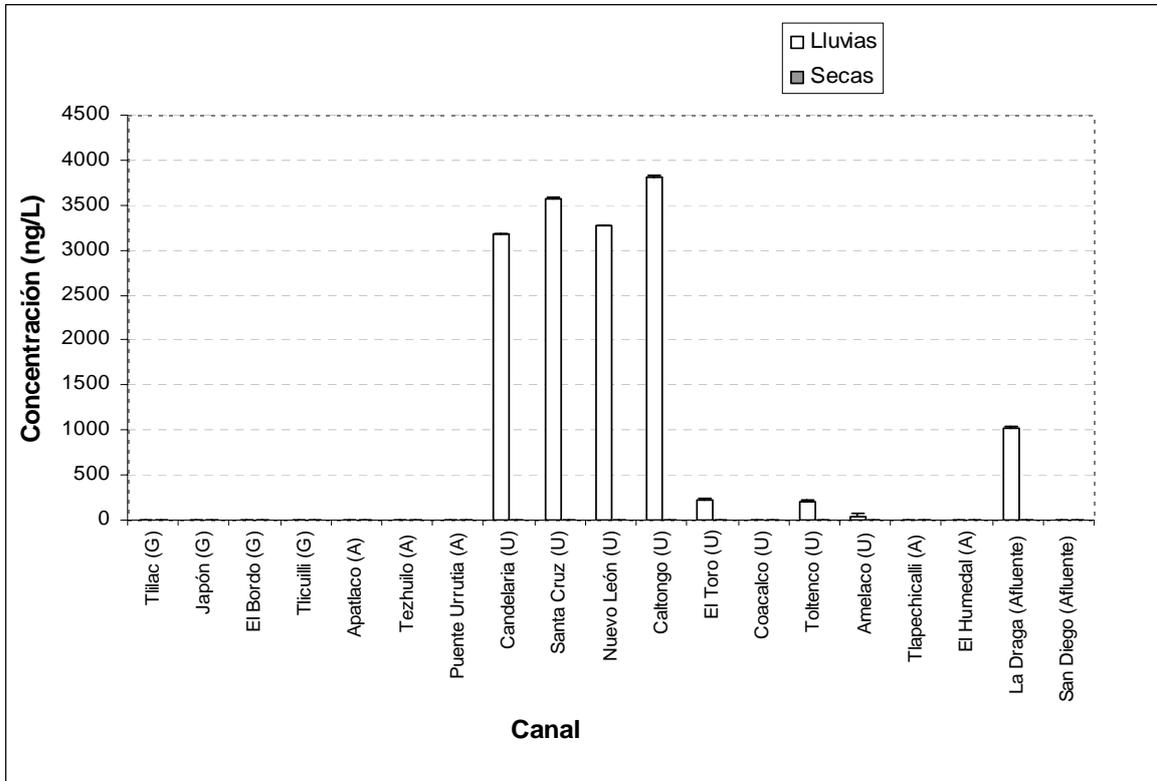
| Compuestos            | NF's          | PCF         | Triclosán   | Bisfend A    | Di-n-BuF     | BuBeF       | DE-F           | Estrona     | Estradiol   | EE2         |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Blanco lluvias</b> | <b>508.84</b> | <b>0.00</b> | <b>4.37</b> | <b>1.28</b>  | <b>45.78</b> | <b>0.91</b> | <b>1038.87</b> | <b>0.00</b> | <b>0.00</b> | <b>0.00</b> |
|                       | 37.60         | 0.00        | 1.04        | 1.11         | 10.97        | 0.12        | 50.34          | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| <b>Blanco secas</b>   | <b>211.30</b> | <b>0.25</b> | <b>3.17</b> | <b>16.07</b> | <b>53.80</b> | <b>0.85</b> | <b>583.24</b>  | <b>0.09</b> | <b>0.09</b> | <b>0.00</b> |
|                       | 15.72         | 0.03        | 0.23        | 1.18         | 3.42         | 0.88        | 62.01          | 0.01        | 0.02        | 0.00        |



Gráfica 1. Promedio y desviación estándar de NF's en cada sitio y época muestreada (se utilizó escala logarítmica debido a la diferencia en la cuál se encontraron las concentraciones de los compuestos en los distintos sitios con el propósito de mostrarlos en la misma gráfica)



Gráfica 2. Promedio y desviación estándar de Di-n-BuF en cada sitio y época muestreada (se utilizó escala logarítmica debido a la diferencia en la cuál se encontraron las concentraciones de los compuestos en los distintos sitios con el propósito de mostrarlos en la misma gráfica)



Gráfica 2. Promedio y desviación estándar de DEHF en cada sitio y época muestreada (se utilizó escala logarítmica debido a la diferencia en la cuál se encontraron las concentraciones de los compuestos en los distintos sitios con el propósito de mostrarlos en la misma gráfica).

## Anexo II

**Tabla 1. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos. Fuente: NOM-001-SEMARNAT-1996**

| Parámetros                           | HUMEDALES             |  |                    |                             |
|--------------------------------------|-----------------------|--|--------------------|-----------------------------|
|                                      | Uso en riego agrícola |  | Uso público urbano | Protección de vida acuática |
| Temperatura ° C                      | 40                    |  | 40                 | C.N ± 5 °                   |
| Materia Flotante                     | Ausente               |  | Ausente            | Ausente                     |
| Sólidos Suspendedos Totales (mg/L)   | 200                   |  | 75                 | 125                         |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/L) | 60                    |  | 75                 | 150                         |

C.N = Condiciones naturales

**Tabla 2. Límites máximos de contaminantes para reuso del agua. Fuente: NOM-003-SEMARNAT-1997**

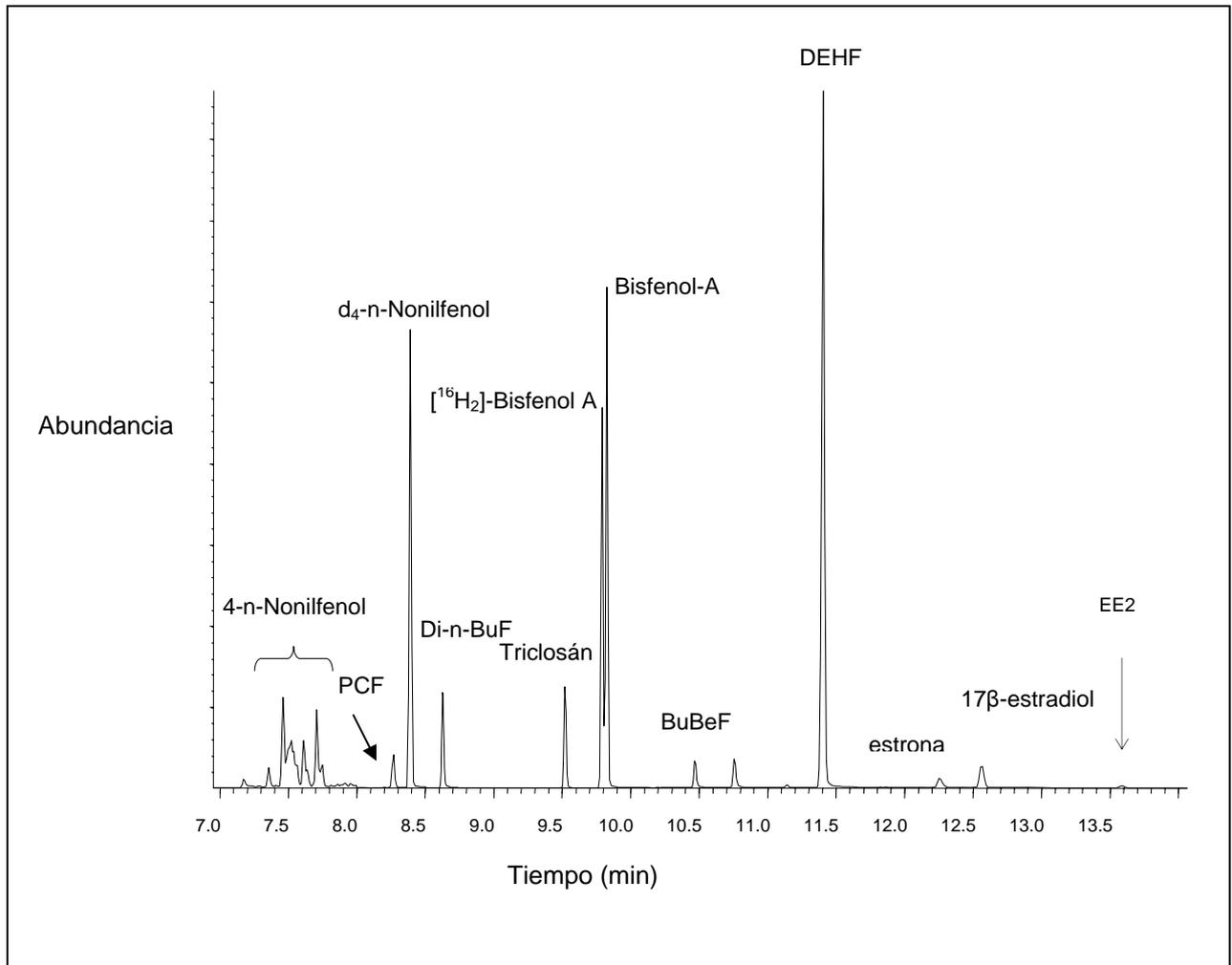
| TIPO DE REUSO   | Coliformes fecales NMP/100mL | Huevos de helminto h/L | Grasas y aceites mg/L | DBO mg/L | TSD mg/L |
|---|------------------------------|------------------------|-----------------------|----------|----------|
| Servicios al público con contacto directo               | 240                          | 1                      | 15                    | 20       | 20       |
| Servicios al público con contacto indirecto u ocasional | 1                            | 5                      | 15                    | 30       | 30       |

**Tabla 3. Tiempos de retención y iones selectivos de los compuestos evaluados en el cromatógrafo de gases/masas Agilent Technologies modelo 6890N acoplado a un detector de masas Agilent Technologies modelo 5973.**

| Compuesto                 | tiempo de retención (min) CG | Ion selectivo Masas   |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Pentaclorofenol           | 8.40                         | <u>323</u> 325 328    |
| 4-n-Nonilfenol            | 7.33-7.70                    | 193 207 <u>221</u>    |
| d4-Nonilfenol             | 8.30                         | <u>179</u> 292        |
| Triclosán                 | 9.45                         | <u>200</u> 360 362    |
| d-16-Bisfenol- A          | 9.70                         | <u>386</u> 368 217    |
| Bisfenol-A                | 9.74                         | <u>357</u> 372        |
| Di-n-ButilFtalato         | 8.59                         | <u>149</u> 223        |
| BuBeF                     | 10.43                        | 91 <u>149</u> 206     |
| DEHF                      | 11.29                        | <u>149</u> 167 279    |
| d <sub>4</sub> -DEHF      | 11.28                        | 133                   |
| d <sub>4</sub> -Estrona   | 12.17                        | <u>261</u> <u>346</u> |
| Estrona                   | 12.15-12.19                  | 218 257 <u>342</u>    |
| d <sub>3</sub> -Estradiol | 12.41                        | 420                   |
| Estradiol                 | 12.42                        | 285 <u>416</u>        |
| Etinilestradiol           | 13.39-13.43                  | 285 <u>425</u> 440    |

**Tabla 4. Límites de detección del cromatógrafo gases/masas Agilent Technologies modelo 6890N y de la metodología llevada a cabo.**

| Analito            | Instrumento (ng) | Método en agua residual (ng/L) |
|--------------------|------------------|--------------------------------|
| Estradiol          | 0.001            | 0.125                          |
| Estrona            | 0.001            | 0.25                           |
| Etinilestradiol    | 0.002            | 0.625                          |
| Bisfenol-A         | 0.010            | 5                              |
| 4-n-Nonilfenol     | 0.025            | 12.5                           |
| Pentaclorofenol    | 0.010            | 2.5                            |
| Triclosán          | 0.010            | 2.5                            |
| DEHF               | 0.010            | 12.5                           |
| ButilbencilFtalato | 0.010            | 5                              |



**Figura 1. Cromatograma de los compuestos determinados**