



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

***FACULTAD DE QUÍMICA***

**MOVILIDAD DE NAPROXENO, CARBAMAZEPINA Y  
TRICLOSÁN: EXPERIMENTOS EN COLUMNAS DE SUELO  
INALTERADO DEL VALLE DE TULA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA:

**YAMANI SÁNCHEZ GONZÁLEZ**

MÉXICO, D.F.

AÑO 2012





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: IRMA CRUZ GAVILÁN GARCÍA**

**VOCAL: MARÍA ISABEL GRACÍA MORA**

**SECRETARIO: JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ**

**1° SUPLENTE: HECTOR ARIEL RICO MORALES**

**2° SUPLENTE: JOSÉ AGUSTIN GARCÍA REYNOSO**

**SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Ingeniería, UNAM.

Instituto de Geología, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. Juan Carlos Durán Álvarez.**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**Dra. Blanca Lucia Prado Pano**

**SUSTENTANTE:**

---

**Yamani Sánchez González.**

*Con todo mi cariño y respeto esta tesis está dedicada a*

*Principalmente a mis padres Minerva González Martínez y Rafael Sánchez Estrada, que sin su esfuerzo, apoyo y amor no sería posible esto. Les agradezco por su gran comprensión y sus ánimos en el camino a este logro. ¡Ambos han sido un ejemplo a seguir y motivo de mi admiración!*

*También a mi hermana Adí que es una parte importante en mi vida y que siempre cuidaré.*

*“FAMILIA LOS AMO”.*

*A toda mi familia de Ometepe y el Sepudo, Guerrero. Los cuales no acabaría de nombrar y que me han brindado su cariño el cual les correspondo de igual manera. Especialmente a mis abuelos Ángela y Abel que están conmigo y a Eloína y Rutilo (E.P.D).*

*A La Familia Méndez Betanzos (Tomas, Ángela, Kike) quienes son parte de mi familia. Gracias por estar con nosotros en todo momento.*

## *Agradecimientos*

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por sus instalaciones y académicos. La Prepa 2, La Facultad de Química y al Instituto de Ingeniería por las oportunidades y facilidades para concluir esta etapa.

Al más que tutor, amigo Dr. Juan C. Duran Álvarez por su apoyo desde mi llegada al proyecto, su confianza, consejos, interés, paciencia y su gran enseñanza a lo largo de este trabajo. Como olvidar esas amenas pláticas y críticas generales.

A la Dra. Blanca L. Prado Pano por su amistad, sus enseñanzas y aportaciones para llevar a cabo esta tesis, siempre con ese carisma que la caracteriza.

Al jurado de la tesis la Dra. Irma Gavilán, la M. en C. Isabel Gracia Mora, el M. en C. Héctor Rico Morales y el Dr. José A. García Reynoso por sus comentarios y recomendaciones para finalizar este trabajo.

A mis amigos de la Facultad de Química, que sin ustedes no hubiera sido lo mismo mi paso por la Universidad: Cecilia “flaca” (tv), Moy, Diana, Bucio, Gripita (Noemí), Liliana, Ana (chaparra), Miguel, Mario, Rosger, Chiva, Rodrigo, Alfredo, Lalo, Magali, Mariana, Mireya, Frank y Andrea, Lety, Jaqueline, Karla, Andrés, Gabriel, Uriel, Álvaro, Rul, Flaco, Hugo y el resto de la polémica Banca. (Disculpen por los que haya olvidado en este momento, que seguro son varios).

A los Porno Stars. de Prepa 2 y Lizeth por esa amistad de años, compartiendo momentos tristes y alegres.

A la directora de tesis, la Dra. Blanca Jiménez Cisneros y parte de su GTR del Instituto de Ingeniería UNAM. Juan C., Víctor, Francisco, Diana, Tania, Emilio, Alejandro y Daniel a quienes conozco hace poco tiempo pero ha sido muy agradable la convivencia. También a la M en C. Catalina Maya Rendón por su comprensión y apoyo.

A Beto, laboratorista del C-1 que me apoyó incondicionalmente en el uso del laboratorio y reactivos.

## Índice

Introducción.....	11
Objetivos.....	13
Hipótesis y Objetivos.....	13
Alcances.....	14
<b>CAPITULO I MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
1.1 Contaminantes emergentes.....	15
1.1.1 Definición.....	15
1.1.1.1 Fármacos.....	17
1.1.2 Fuentes de los contaminantes emergentes.....	18
1.1.3 Efectos en organismos expuestos.....	20
1.1.3.1 Disrupción endocrina.....	21
1.1.3.2 Concentración.....	23
1.1.4 Presencia ambiental de los fármacos.....	24
1.2 Destino ambiental de los fármacos.....	28
1.2.1 Agua.....	30
1.2.2 Suelo.....	31
1.3 Procesos de atenuación natural de los fármacos en matrices ambientales.....	32
1.3.1 Fotodegradación.....	32
1.3.2 Biodegradación.....	33
1.3.3 Adsorción.....	34
1.4 Transporte a través del suelo.....	34
1.4.1 Movimiento del agua y de los solutos en columnas de suelo.....	35
1.4.2 Tipos de estudio en columnas de suelo.....	38

1.4.3	Clasificación de los experimentos de transporte de acuerdo con el flujo de agua empleado.....	39
1.4.3.1	Experimentos con flujo en estado estacionario.....	40
1.4.3.2	Experimentos con flujo en estado transitorio.....	40
1.5	Descripción del sitio de estudio (Valle de Tula, Hidalgo).....	41
1.5.1	El riego con agua residual en el Valle de Tula.....	43
1.5.1.1	Distribución del agua residual para el riego agrícola.....	44
1.5.1.2	Destino del agua residual en el Valle de Tula.....	44
1.5.2	Estudios previos referentes a la presencia y destino de fármacos en el suelo del Valle de Tula.....	45
<b>CAPITULO II</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
2.1	Selección de compuestos estudiados.....	47
2.2	Recolección, montaje y caracterización de las columnas de suelo en el campo.....	48
2.2.1	Columnas superficiales.....	50
2.2.2	Columnas sub-superficiales.....	51
2.3	Ensayos de desplazamiento de los fármacos.....	53
2.3.1	Columnas en régimen transitorio.....	53
2.3.2	Columnas en régimen estacionario permanente.....	55
2.4	Métodos analíticos.....	56
2.4.1	Determinación de la concentración de los fármacos en los lixiviados.....	57
2.4.2	Determinación de la concentración de los fármacos en el suelo.....	58
2.5	Análisis de resultados.....	61
<b>CAPITULO III</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>62</b>
3.1	La caracterización del suelo y su influencia en el transporte de los contaminantes...	62
3.1.1	El pH.....	63

3.1.2 El carbono orgánico total (COT.....	64
3.1.3 Conductividad eléctrica.....	66
3.1.4 Conductividad hidráulica.....	66
3.1.5 Textura.....	67
3.1.6 Área superficial específica.....	67
3.1.7 Concentración de los fármacos en el suelo.....	68
3.1.8 Capacidad intercambio catiónico.....	68
3.2 Ensayos de transporte en columnas de suelo superficiales.....	69
3.2.1 Movimiento del trazador bromuro a través del suelo.....	69
3.2.2 Transporte de los fármacos a través de la columna de suelo.....	72
3.2.2.1 Suelo regado con agua residual.....	72
3.2.2.2 Suelo de temporal o prístino.....	78
3.3 Ensayos de transporte en columnas de suelo sub-superficial.....	81
3.3.1 Movimiento del trazador bromuro a través del suelo.....	81
3.3.2 Transporte de los fármacos a través del suelo.....	84
3.3.2.1 Naproxeno y Carbamazepina.....	84
3.3.2.2 Triclosán.....	88
<b>CAPITULO IV CONCLUSIONES.....</b>	<b>93</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>95</b>

## Índice de Cuadros

### CAPITULO I

Cuadro 1.1 Ejemplos de contaminantes emergentes.....	16
Cuadro 1.2 Ejemplos de disruptores endocrinos.....	22
Cuadro 1.3 Posibles efectos de los disruptores endocrinos sobre la salud humana.....	23
Cuadro 1.4 Concentraciones de fármacos presentes en aguas residuales y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR).....	26
Cuadro 1.5 Fármacos que conforman los 12 grupos de la Figura 1.3.....	28
Cuadro 1.6 Características físicas y químicas importantes del suelo Phaeozem de la zona del Valle de Tula.....	42
Cuadro 1.7 Caracterización del agua residual.....	43
Cuadro 1.8 Concentraciones de fármacos y disruptores endocrinos potenciales en el agua residual y de manantial del Valle de Tula.....	46

### CAPITULO II

Cuadro 2.1 Propiedades físicas y químicas de los compuestos estudiados y algunos de sus usos.....	48
Cuadro 2.2 Parámetros para la caracterización del suelo en el laboratorio.....	53
Cuadro 2.3 Estándares de recuperación para los fármacos.....	57
Cuadro 2.4 Estándares internos.....	58
Cuadro 2.5 Condiciones de operación del sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	58
Cuadro 2.6 Condiciones de extracción de los analitos en el suelo.....	59

### CAPITULO III

Cuadro 3.1 Resultados de la caracterización de los suelos.....	62
Cuadro 3.2 Fracción de moléculas neutras de los fármacos en el suelo.....	64
Cuadro 3.3 Concentración de fármacos en el suelos regados con agua residual en el Valle de Tula.....	65
Cuadro 3.4 Balance de masa de los fármacos en las columnas de suelo.....	77
Cuadro 3.5 Parámetros de transporte del trazador bromuro.....	82

Cuadro 3.6 Parámetros de transporte de los fármacos en estudio.....	84
Cuadro 3.7 Concentración de los fármacos en el suelo al final del experimento.....	86
Cuadro 3.8 Subproductos de degradación de Naproxeno y Carbamazepina descritos en la literatura y su potencial destino ambiental.....	89
Cuadro 3.9 Subproductos de degradación de Triclosán descritos en la literatura y su potencial destino ambiental.....	91

## Índice de Figuras

### CAPITULO I

Figura 1.1 Rutas posibles de integración de los contaminantes emergentes al ambiente.....	20
Figura 1.2 Países donde se estudian contaminantes emergentes.....	25
Figura 1.3 Grupos terapéuticos más estudiados internacionalmente.....	27
Figura 1.4 Movimiento y destino de fármacos en su ciclo de vida.....	29
Figura 1.5 Mapa del Valle de Tula y la Ciudad de México.....	41
Figura 1.6 a) Presa Endhó b) Canal de distribución c) Inundación de parcela.....	44

### CAPITULO II

Figura 2.1 Sitios de muestreo en el estado de Hidalgo.....	49
Figura 2.2 Recolección de columnas de suelo.....	50
Figura 2.3 Montaje de las columnas correspondientes al suelo superficial.....	51
Figura 2.4 Montaje de las columnas sub-superficiales.....	52
Figura 2.5 Ensayo de riego de las columnas se suelo superficial.....	55
Figura 2.6 Diagrama de flujo de la técnica analítica para la determinación de los fármacos en agua y suelo.....	60

### CAPITULO III

Figura 3.1 Curvas de elusión del trazador conservativo bromuro correspondientes a cada suelo estudiado.....	69
Figura 3.2 Representación esquemática de la exclusión aniónica (repulsión entre las cargas negativas del suelo y el Br <sup>-</sup> ).....	71
Figura 3.3 Curvas de elusión de los fármacos correspondientes al suelo regado con agua residual.....	73
Figura 3.4 Curvas de elusión de los fármacos correspondientes al suelo de temporal o prístino.....	78
Figura 3.5 Curva de elusión de bromuro correspondiente al suelo de 40 cm de profundidad.....	82
Figura 3.6 Curvas de elusión de Naproxeno y Carbamazepina.....	85

## INTRODUCCIÓN

Actualmente en la ciudad de México las aguas residuales domésticas, industriales y pluviales se recolectan a través del Sistema General de Drenaje y a su vez son conducidas hasta el Valle de Tula en el estado de Hidalgo, en donde desde hace 100 años estas aguas han sido utilizadas sin tratamiento previo para el riego de 90,000 hectáreas de zona agrícola. Debido a que la zona agrícola se ha ido extendiendo a través de los años, existen sitios con distintas edades bajo riego. Gracias a esta práctica el suelo ha aumentado su concentración de materia orgánica, reflejándose en una mejora de la productividad del suelo (Jiménez *et al.*, 2002., Jiménez., 2010).

No obstante, la falta de planeación en el reusó de dichas aguas ha provocado la contaminación del suelo, así como infiltración del agua residual hasta el único acuífero de la zona, usado para el consumo de los habitantes de la región. A causa de esto, compuestos como los de metales pesados, sales iónicas, compuestos orgánicos y microorganismos patógenos, han incrementado su concentración en el suelo.

Actualmente, ha surgido un gran interés en el estudio de una serie de contaminantes que hasta ahora no han sido legislados, resultantes del uso de una amplia gama de productos de aseo, cuidado personal y doméstico que han sido llamados contaminantes emergentes. Estos se han detectado en aguas residuales y suelos regados con dichas aguas, siendo potencialmente nocivos para organismos acuáticos, microorganismos del suelo y probablemente para los seres humanos.

Dadas las circunstancias, el objetivo de este trabajo fue reproducir las condiciones de riego que existen en el suelo del Valle de Tula y de esta manera poder determinar la presencia y el transporte de tres contaminantes emergentes (Carbamazepina, Triclosán y Naproxeno) en los tipos de suelo Phaeozem y Leptosol con edades de riego de 85 y 0 años, así como en los lixiviados obtenidos en las pruebas de riego que más adelante se describirán. Para este fin fue necesario también conocer el transporte del agua a través de la red porosa del suelo, por tal motivo se utilizó el ion Br<sup>-</sup> como trazador conservativo.

Para la cuantificación de los compuestos en el suelo y en los lixiviados, se utilizó un método analítico basado en la cromatografía de gases acoplado a un detector de masas, determinando simultáneamente los tres contaminantes emergentes tanto en agua como en suelo. Además se realizó un balance de masas de los compuestos para conocer posibles pérdidas debido a la degradación de cada compuesto.

En cuanto el suelo, las muestras fueron tomadas a dos distintas profundidades del perfil de suelo (10 y 40 cm) en parcelas que cumplían con las características deseadas como el tipo de suelo y su edad bajo riego. Este suelo fue caracterizado en sus propiedades físico-químicas como pH, contenido de carbono orgánico total, textura, conductividad eléctrica e hidráulica. Cabe remarcar la diferencia en el contenido de materia orgánica que se encuentra entre los dos tipos de suelo, siendo el suelo con 85 años bajo riego el que presenta mayor concentración.

La retención de los fármacos en el suelo está relacionada con características físicas y químicas como pH, exclusión aniónica, contenido de arcillas y contenido de materia orgánica. Respecto a esta última propiedad, se observó que a mayor contenido de materia orgánica, los fármacos son mayormente retenidos y biodegradados en comparación a suelos con un menor contenido de materia orgánica. Respecto a ello, la Carbamazepina mostró el mayor grado de retención en el suelo, seguida del Naproxeno; ambos fármacos fueron detectados en el suelo y en los lixiviados. Mientras que el Triclosán presumiblemente es degradado rápidamente por los microorganismos del suelo, ya que no fue detectado en suelo ni en lixiviados.

Los fármacos durante su paso por el suelo son adsorbidos, lo que implica un retardo en su transporte a través del suelo, que a su vez propicia su posible biodegradación o confinamiento disminuyendo e incluso impidiendo la contaminación de aguas subterráneas.

## HIPÓTESIS

- La retención de los fármacos en los suelos probados estará determinada por el grupo funcional de cada compuesto y será mayor para aquellos cuyos grupos que no se encuentren ionizados bajo las condiciones de pH prevalentes en los suelos.
- La movilidad de los compuestos será mayor en el suelo de temporal, al contar éste con un bajo contenido de material orgánico y una alta propensión a la aparición de flujos preferenciales debido a la presencia de arcillas expansibles.
- El transporte de los contaminantes en el suelo de 40 cm de profundidad será más lento que en el suelo superficial, debido a la presencia de materia orgánica humificada, rica en moléculas aromáticas que favorecen la fuerte adsorción de los compuestos al suelo.

## OBJETIVO GENERAL

Describir y comparar el transporte vertical de los fármacos Naproxeno, Carbamazepina y Triclosán a través de dos suelos agrícolas: uno regado con agua residual y el otro de temporal; determinando para ello las propiedades físicas y químicas del suelo que influyen en este mecanismo. Lo anterior tiene el fin de determinar el riesgo de contaminación del acuífero de la zona.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Montar un experimento de columnas de suelo inalterado a nivel de laboratorio para describir el movimiento del agua y los solutos a través de suelos agrícolas, a dos profundidades: 10 y 40 cm, las cuales representan la capa arable en el suelo agrícola y el suelo debajo de esta capa.
- Determinar el transporte del agua a través de las columnas de suelo inalterado mediante ensayos de desplazamiento con un trazador conservativo.
- Establecer el movimiento y la retención de los fármacos en el suelo, mediante experimentos de desplazamiento en las columnas de suelo inalterado y determinar las propiedades químicas que impactan en dicho transporte.

- Realizar un balance masas en el sistema que describa las potenciales pérdidas de los compuestos estudiados a causa de mecanismos de degradación.

### **ALCANCES**

Para este estudio se delimitaron los siguientes alcances:

- Trabajar con dos suelos agrícolas, uno que ha sido regado con agua residual durante 85 años y el otro que es de temporal.
- Los estudios se llevaron a cabo sólo en la zona vadosa del suelo, a dos profundidades: 10 y 40 cm, pues en éstas existen diferencias en la estructura y composición química del suelo, a saber de contenido de materia orgánica.
- Estudiar los mecanismos que llevan a la movilidad y retención de los tres fármacos: Naproxeno, Carbamazepina y Triclosán, los cuales cuentan con diferentes grupos funcionales dentro de sus moléculas y muestran diferencias en sus propiedades químicas.

# CAPITULO I MARCO TEÓRICO

## 1.1 Contaminantes emergentes

### 1.1.1 Definición

Pese a que la definición es aún nebulosa para los expertos debido a la complejidad y novedad del tema. Autores como Barceló, (2008), Farré *et al.* (2008) y Aga, (2008) coinciden en que los contaminantes emergentes son compuestos químicos que se usan cotidianamente, pero son poco conocidos como agentes de polución. Estos contaminantes no se contemplan aún en las normas de calidad del agua, aunque pueden incluirse en función de los riesgos potenciales que representen para la salud humana y el ambiente. Los contaminantes emergentes han sido detectados en bajas concentraciones en suelo y agua. Dada la complejidad de las matrices en donde comúnmente se detectan y las bajas concentraciones que éstos exhiben, ha sido necesario desarrollar métodos y equipos analíticos con menores límites de detección y cuyo desempeño no se comprometa por la complejidad de las matrices analizadas.

Los contaminantes emergentes guardan en común las siguientes características:

- a) Proviene del uso de diversos productos químicos de uso cotidiano, ya sea doméstico o industrial.
- b) Su presencia ambiental se halla en concentraciones del orden de los ng/L a los µg/L.
- c) No es necesario que los compuestos sean persistentes para ocasionar efectos nocivos (Petrovic *et al.*, 2003), ya que su posible degradación se compensa con su continua introducción al ambiente.
- d) Aquellos compuestos que son degradables pueden producir subproductos incluso más peligrosos que las moléculas madre.
- e) El nivel de toxicidad de muchos de estos contaminantes y de prácticamente todos los subproductos generados por su degradación es aún desconocido.
- f) A diferencia de los contaminantes orgánicos comúnmente estudiados (e.g. los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y algunos plaguicidas), estos compuestos son más polares, ya que tienen en sus moléculas grupos funcionales polares como el carboxilo, el

fenol o el amida, por lo que su destino ambiental puede diferir al de los primeros; razón por la cual es importante el estudio de su destino ambiental.

Algunas familias de compuestos que forman parte del grupo de los contaminantes emergentes son los fármacos y los productos de aseo y cuidado personal (PPCPs, por sus siglas en inglés), los tensoactivos, los aditivos industriales, los plastificantes, los subproductos de la desinfección e incluso los residuos de los procesos de producción de nanopartículas. Algunos ejemplos de los contaminantes emergentes se muestran en el Cuadro 1.1.

**Cuadro 1.1 Ejemplos de contaminantes emergentes**

Origen	Compuesto
<b>Fármacos</b>	
<b>Antibióticos</b>	Trimetoprima, Eritromicina, Sulfametoxazol, Claritromicina, Ciprofluoxacina
<b>Analgésicos, antiinflamatorios</b>	Ibuprofeno, Naproxeno, Diclofenaco, Paracetamol, Codeína, Acido acetil salicílico, Ketoprofeno
<b>Antiepilépticos</b>	Carbamazepina, Primidona
<b>Esteroides y hormonas (anticonceptivos)</b>	17 $\beta$ -Estradiol, Estrona, Estriol, 17 $\alpha$ -Etinilestradiol
<b>Citostáticos</b>	Ciclofosfamida, Metotrexato, Bleomicina
<b>Medicamentos psiquiátricos</b>	Diazepam
<b>Reguladores de lípidos</b>	Bezafibrate, Ácido clofíbrico, Ácido Fenofíbrico
<b><math>\beta</math> bloqueadores</b>	Metoprolol, Propanolol, Timolol, Gemfibrozilo
<b>Medios contraste de rayos X</b>	Iopromide, Iopamidol, Diatrizoato
<b>Drogas ilícitas</b>	Cocaína, Opiáceos, Cannabinoides, Anfetaminas, Éxtasis, Metadona
<b>Productos de cuidado y aseo personal (PPCPs)</b>	
<b>Fragancias</b>	Almizcles nitro, Policíclicos y Macrocíclicos
<b>Protectores solares</b>	Benzofenona, Metilbenzilideno camfor
<b>Repelentes de insectos</b>	N,N-dietiltoluamida
<b>Antisépticos</b>	Triclosán, Clorofeno, Triclocarban
<b>Aditivos y agentes industriales</b>	Sulfonatos aromáticos, Agentes quelatantes, Agroquímicos, Tensoactivos, Ésteres del ácido ftálico
<b>Aditivos de la gasolina</b>	Dialquil éteres, Metil- <i>t</i> -butil éter (MTBE)
<b>Nanomateriales</b>	Fullereno

Fuente: adaptado a Barcelo y Lopez (2008),

### 1.1.1.1 Fármacos

Un fármaco es una sustancia química de estructura conocida, diferente de un nutriente o un componente alimentario esencial que al ingerirse ocasiona un cambio en la acción biológica en un organismo objetivo. Ello a través de reacciones químicas que modifican la actividad celular. Los fármacos pueden ser sustancias idénticas a las producidas por el organismo o la naturaleza (Rang y Dale, 2008). Generalmente se suele confundir la palabra fármaco como sinónimo de medicamento, ya que el principio activo de éste es el fármaco. Estas sustancias se diseñan para ser muy activas e interaccionar con receptores específicos en el hombre y animales, o bien para resultar tóxicos a organismos infecciosos como las bacterias, hongos, parásitos, etc. (Cortacans *et al.*, 2006).

Los compuestos farmacéuticamente activos (PhACs por sus siglas en inglés) son contaminantes, cuando los principios activos –y con ello también los excipientes- se liberan en el ambiente y entran en contacto con organismos no objetivos. Un ejemplo de ello es el anticoagulante warfarina, el cual causa daños sistémicos en roedores y por ello, se usa para el control de algunas plagas (Rodenticidas, EPA 1999). Al respecto, hasta ahora existen pocos estudios acerca de los efectos directos que la presencia de estas sustancias puede causar en el ambiente a los organismos no objetivo expuestos.

Los fármacos representan un grupo de importancia dentro de la familia de los contaminantes emergentes debido a su número y la variedad en sus propiedades químicas que entre ellos exhiben. Debido a la copiosidad de sustancias que abarcan, los fármacos suelen clasificarse según su grupo terapéutico, como a continuación se muestra:

- a) Antiinflamatorios y analgésicos. Se emplean fundamentalmente para combatir el dolor. La mayor parte de estos fármacos tienen también propiedades analgésicas y antipiréticas.
- b) Antidepresivos. Son fármacos que tienen la actividad sobre neurotransmisores específicos, mejorando el estado de ánimo, produciendo somnolencia, descenso en la ansiedad y relajación de los músculos.
- c) Antiepilépticos. Estos medicamentos evitan el cúmulo excesivo, rápido y repetitivo de impulsos eléctricos en el cerebro, lo cual mantiene la actividad cerebral en niveles normales.
- d) Antineoplásicos. Son fármacos que se emplean para el tratamiento del cáncer.

- e) Reguladores lipídicos. Se aplican fundamentalmente para bajar los niveles de colesterol en la sangre en personas con arterioesclerosis.
- f) Betabloqueantes. Bloquean los receptores beta que existen en el corazón para disminuir la necesidad de oxígeno del corazón, reducir el ritmo cardíaco, disminuir la fuerza de contracción del corazón, y con ello la contracción de los vasos sanguíneos. Estos fármacos se medican principalmente para combatir la hipertensión arterial, angina de pecho, arritmias cardíacas,
- g) Antiácidos y antihistamínicos. Se emplean contra la acidez estomacal, úlceras y otras alteraciones estomacales. También bloquean los receptores de histamina en el estómago, los cuales producen ácido.
- h) Antibióticos. Son sustancias químicas producidas por un ser vivo o derivadas sintéticamente que matan o impiden el crecimiento de ciertas clases de microorganismos, generalmente bacterias y virus.

### 1.1.2 Fuentes de los contaminantes emergentes

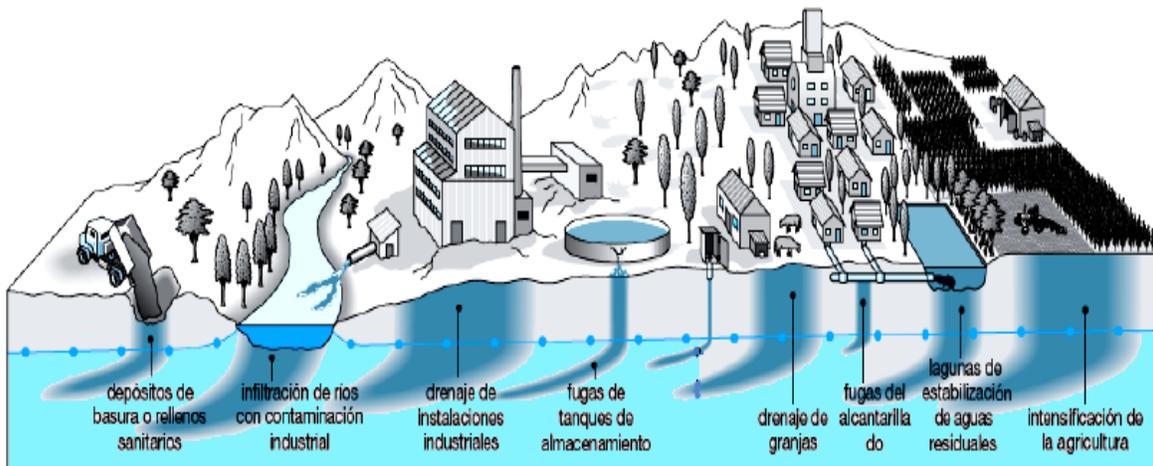
Como resultado del crecimiento económico y el avance tecnológico, se han desarrollado nuevos productos con el fin de satisfacer las necesidades de salud y alimentación, los hábitos de cuidado personal y las comodidades en nuestra sociedad. En el 2004 “The American Chemical Society” en su división CAS, tenía en su base de datos más de 23 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas, mientras que hasta febrero de 2012 se encontraban registradas 64 millones de estas sustancias. Cada uno de ellas puede ser un contaminante en el futuro; desafortunadamente al ser tantas, no es posible analizarlas todas, sino sólo aquellas que produzcan efectos visibles en los organismos expuestos.

Debido a que el grupo de los contaminantes emergentes es muy amplio, sus fuentes son muy diversas. Estas fuentes de contaminación pueden ser puntuales como las aguas residuales municipales e industriales y los rellenos sanitarios mal diseñados u operados, o por fuentes difusas como la escorrentía de la agricultura y la deposición aérea. No obstante, hasta ahora se sabe que la principal ruta que siguen estos compuestos para entrar al ecosistema es el agua residual (Mutavdzic, 2007). Otras vías como los lixiviados de los rellenos sanitarios, así como las actividades ganaderas y de acuicultura representan vías de entrada minoritarias al ambiente. De manera especial, los alimentos que se almacenan en empaques plásticos se sabe que son vías de exposición directa a contaminantes emergentes como los ésteres del ácido ftálico y el bisfenol-A (Carrillo *et al.*,

2011). En todo caso, los contaminantes emergentes convergen en: a) los cuerpos de agua superficial que reciben las descargas de agua residual; b) el suelo agrícola regado con agua residual; c) los acuíferos que son alcanzados y recargados con el agua residual; y, d) en algunos casos los contaminantes migran a la atmósfera (e.g. nonilfenoles), (Petrovic *et al.*, 2003; Xie *et al.*, 2006) y son depositados en sitios muy alejados de la fuente emisora. Debido a lo anterior, los contaminantes emergentes pueden encontrarse en casi todas las matrices ambientales.

Esta clase de contaminantes se detectó por primera vez en la década de los 70s por Hignite *et al.* (1977), los cuales encontraron hormonas sexuales. Posteriormente, Colborn *et al.* (1993) encontraron tensoactivos en aguas residuales de la industria papelera; los autores relacionaron a estas sustancias químicas con efectos nocivos en la salud de los peces expuestos. Así, en la década de los 90s hubo un auge en la detección de esta clase de contaminantes, notablemente de fármacos como los antibióticos y los antiinflamatorios, (Halling-Sorensen *et al.*, 1999). Fue en los primeros años de la década del 2000 que también se comenzaron a detectar en aguas residuales compuestos como fragancias, bloqueadores solares, repelentes de insectos, agentes antisépticos y otros de origen industrial como los retardantes de flama, agroquímicos y diversos aditivos (Santos *et al.*, 2010). Debido a que su principal ruta es el agua residual, los contaminantes emergentes pasan, en la mayoría de las veces, por sistemas de tratamiento de agua residual. Sin embargo, en estos sistemas, las eficiencias de remoción son apenas parciales (Miege *et al.*, 2009) y las concentraciones remanentes de los compuestos –junto con los subproductos de degradación generados- se liberan al ambiente a través de los efluentes o de los lodos producidos. Tanto los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) como los lodos producidos se usan frecuentemente en la agricultura y la acuicultura.

Como resultado de lo anterior, los contaminantes emergentes forman ya un componente común de las aguas residuales de las ciudades y las aguas superficiales y suelos en las zonas rurales (Figura 1.1).



**Figura 1.1 Rutas posibles de integración de los contaminantes emergentes al ambiente.** Fuente: Rodríguez, 2009

### 1.1.3 Efectos en organismos expuestos

La evaluación de la exposición a los riesgos potenciales de una sustancia en el medio ambiente es compleja y depende de muchas variables, incluyendo las condiciones físicas y químicas del medio ambiente, las propiedades y la persistencia de la sustancia y los organismos expuestos (Van Coillie, 2005). Por ello, los expertos en el tema coinciden en la relevancia y urgencia de poner atención prioritaria en aquellos contaminantes emergentes de los cuales se tengan muy pocos datos toxicológicos. Algunos de estos compuestos son los retardantes de flama bromados, los tensoactivos y sus metabolitos microbianos, los subproductos de desinfección, los compuestos perfluorados, las mezclas de fármacos y drogas ilícitas junto a sus metabolitos.

El objetivo principal de los estudios de toxicidad es aportar datos que reflejen el daño en los organismos a nivel multi-generacional y de biomagnificación de las especies expuestas a diversas sustancias. La mayoría de veces estas especies están involucradas en la cadena trófica, por ejemplo los peces que alimentan a otros peces, aves y mamíferos, incluido el hombre, (Daughton y Ternes, 1999; Bolong, 2009). Los datos de toxicidad hasta ahora reportados se enfocan en pruebas de toxicidad aguda, es decir letal; para los cuales se usan microorganismos, algas, crustáceos y peces (Ayscough *et al.*, 2000; Ferrari *et al.*, 2003 y Cleuvers 2003), los cuales son expuestos a dosis muy altas de los compuestos por periodos breves. Sin embargo, es necesario también, saber qué efecto causan estos contaminantes en dosis sub-agudas o por debajo de las terapéuticas

-para el caso de los fármacos- a largo plazo y principalmente en humanos. Aunque para abordar esta cuestión se debe ser muy cuidadoso. En este sentido, al saber muy poco sobre los efectos tóxicos de los contaminantes emergentes y no estar normados, el uso de estos compuestos pueden estar bajo vigilancia, como marca el principio precautorio emitido por la Comisión Mundial de Ética del Conocimiento Científico y la Tecnología (COMEST) en 2005.

La información de los efectos de los contaminantes emergentes conocidos es limitada. No obstante, no se debe de creer que por estar en bajas concentraciones ambientales no causan efectos. Los efectos causados por los contaminantes emergentes han mostrado ser crónicos más que agudos (Daughton y Ternes, 1999). Actualmente se sabe que la continua exposición a bajas concentraciones de algunos antibióticos puede generar resistencia a antibióticos en microorganismos patógenos, como algunas especies de *E. coli* o de *Helicobacter pylori*, particularmente antibióticos como las Tetraciclinas y la Eritromicina inhibe el crecimiento de cianobacterias y plantas acuáticas (Pomati *et al.*, 2004). Por su parte Pepin (2006) reporta que el 17 $\alpha$ -etinilestradiol y el estradiol, utilizado en tabletas anticonceptivas provocan la inhibición del crecimiento, inhibición de la reproducción, cambios morfológicos, feminización y mortalidad en diferentes organismos acuáticos y terrestres.

En lo que respecta a los efectos en humanos, Pomati *et al.*, (2006) encontraron que la exposición de células embrionarias a mezclas de antiinflamatorios en dosis subterapéuticas retrasa el crecimiento del embrión. Por otra parte, compuestos como los retardantes de llama bromados, los ésteres del ácido ftálico, el bisfenol A y las hormonas (tanto las sexuales como las empleadas como anticonceptivos) han demostrado estar relacionadas con efectos de disrupción endocrina (Barceló y López, 2008).

### 1.1.3.1 Disrupción endocrina

La disrupción endocrina se define como la interferencia de las funciones hormonales de los organismos, tales como la reproducción, el desarrollo y el comportamiento de los individuos expuestos e incluso su descendencia (Lintelmann *et al.*, 2003). Por lo anterior, la disrupción endocrina puede ser no solo de tipo sexual, sino de crecimiento o de comportamiento. La toxicidad de los disruptores endocrinos se puede evaluar por sus efectos de teratogenicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad sobre la biota, que se ve

expuesta principalmente por la bioacumulación y persistencia de estos compuestos en el ambiente (Olea *et al.*, 2002).

La disrupción endocrina ocurre principalmente debido a que los compuestos con efectos de disrupción (como el bisfenol A o los ésteres del ácido ftálico) tienen una estructura química similar a las hormonas, sus precursores o los receptores de dichas hormonas en las células. Por ello, se dan fenómenos de antagonismo o mimetización entre los disruptores y las hormonas naturales del cuerpo (Olea, Cabrera y Olmedo., 2005). Los disruptores endocrinos pueden bloquear irreversiblemente los receptores celulares y con ello causar una serie de respuestas orgánicas inesperadas, las cuales pueden ir desde la feminización o masculinización del organismo hasta la aparición de tumores cancerosos (Guzmán y Zambrano, 2006).

En el Cuadro 1.2 se muestran, por un lado, algunos ejemplos de compuestos cuyo efecto de disrupción endocrina ha sido probado en diversos organismos y por el otro, las aplicaciones de los compuestos.

**Cuadro 1.2 Ejemplos de disruptores endocrinos**

<b>SUSTANCIAS</b>	<b>SECTORES USUARIOS</b>
<b>Plaguicidas y herbicidas</b>	Química. Agricultura. Fumigación. Limpieza. Educación
<b>Alquilfenoles</b>	Fabricación de detergentes. Fabricación agroquímicos.
<b>Bisfenol-A</b>	Química. Fabricación y transformación de plásticos. Construcción. Metal. Plásticos.
<b>Dioxinas</b>	Química. Papel y pasta de papel. Gestión de residuos. Metal.
<b>Hormonas sexuales</b>	Farmacia. Humanos y animales
<b>Disolventes (ej. Percloroetileno)</b>	Química. Metal. Textil. Limpieza
<b>Estireno</b>	Química. Fabricación y transformación de plásticos
<b>Ftalatos</b>	Fabricación y transformación de plásticos y metal, Limpieza, Cosméticos y Textil.

Fuente: Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS) de España (2002).

Es importante tener en mente que los efectos de los disruptores endocrinos se producen a concentraciones muy bajas, en general muy por debajo de los límites de exposición legalmente establecidos –para aquellos que sí están regulados-. Por tal motivo dichos

agentes son de gran interés, principalmente para organizaciones y autoridades encargadas de velar por la calidad del agua para consumo humano y los alimentos. Ello considerando que en estos tiempos tanto el agua que bebemos como los alimentos que ingerimos han tenido contacto, en un mayor o menor grado, con el agua residual domestica o industrial. En el Cuadro 1.3, se muestran algunos ejemplos de posibles efectos de disruptores endocrinos sobre la salud humana.

**Cuadro 1.3 Posibles efectos de los disruptores endocrinos sobre la salud humana.**

MUJERES	HIJAS	HIJOS	HOMBRES
Cáncer de mama	Pubertad precoz	Criptorquidia o no descenso testicular	Cáncer de testículo
Endometriosis	Cáncer vaginal	Hipospadias	Cáncer de próstata
Muerte embrionaria y fetal	Mayor incidencia de cáncer	Reducción del número de espermatozoides	Reducción del número de espermatozoides
Malformaciones en la descendencia	Deformaciones en órganos reproductores	Disminución del nivel de testosterona	Reducción calidad del esperma
	Problemas en el desarrollo del sistema nervioso central	Problemas en el desarrollo del sistema nervioso central	Disminución del nivel de testosterona
	Bajo peso de nacimiento	Bajo peso de nacimiento	Modificaciones de concentraciones de hormonas tiroideas
	Hiperactividad	Hiperactividad	
	Problemas de aprendizaje	Problemas de aprendizaje	
	Disminución del coeficiente y de la comprensión lectora	Disminución del coeficiente y de la comprensión lectora	

Fuente: Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS) de España (2002).

### 1.1.3.2 Concentración

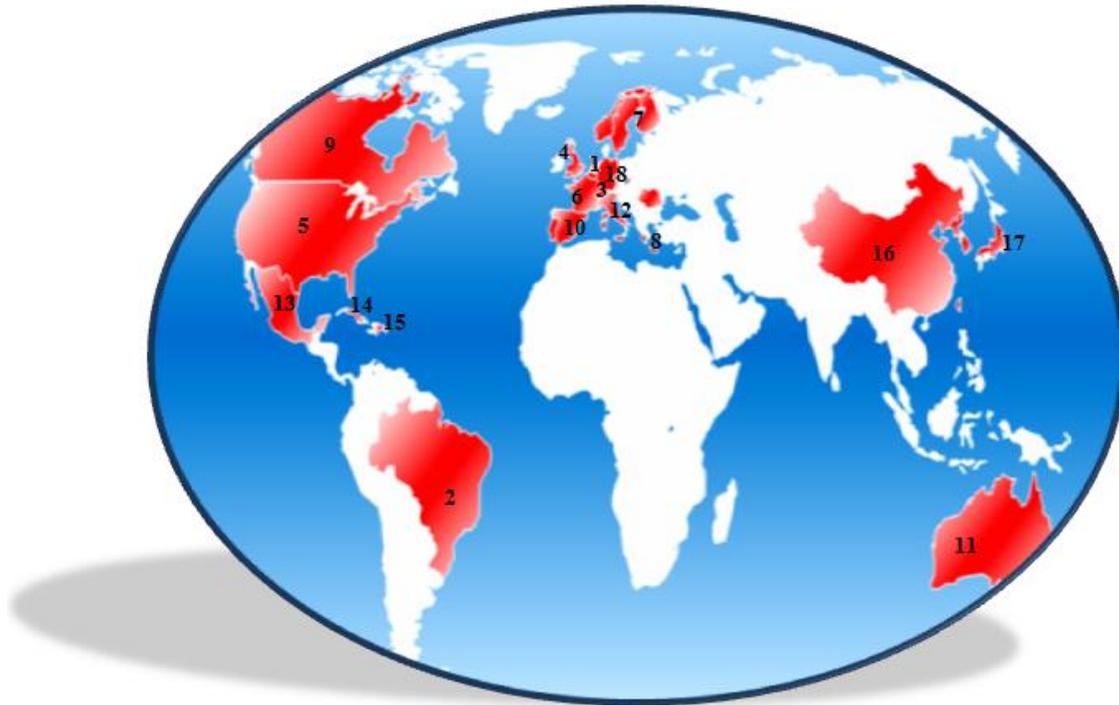
Normalmente, los contaminantes emergentes se encuentran en el ecosistema en bajas concentraciones, aunque de manera persistente. Las concentraciones que comúnmente se encuentran en las matrices ambientales van desde mg/L hasta ng/L para los medios acuosos (e.g. agua superficial, subterránea y potable) y de mg/g a ng/g para los medios sólidos (e.g. suelo y sedimentos).

### 1.1.4 Presencia ambiental de los fármacos

Los hábitos actuales de consumo en nuestra sociedad, están generando una serie de residuos o microcontaminantes que hace tan solo unas décadas no se reconocían. Entre estas sustancias se encuentran los fármacos, como los antibióticos, las hormonas, los analgésicos, los tranquilizantes, los productos de quimioterapia, entre otros. Estos compuestos tras ser ingeridos, se metabolizan de manera diferenciada en el cuerpo y se excretan a través de la orina y las heces en las aguas residuales (Ternes, 1998; Daughton y Ternes, 1999). Debido a que estos contaminantes se transportan en el agua residual, éstos pasan a través de sistemas de tratamiento. Algunos de estos contaminantes han mostrado ser parcialmente degradados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y tanto los compuestos originales como los subproductos de degradación se liberan al ambiente a través de los efluentes. Frecuentemente, las descargas de las plantas depuradoras tienen como destino final los cuerpos superficiales de aguas, el suelo y en algunos casos pueden alcanzar a las aguas subterráneas, (Cortacans *et al.*, 2006). En zonas donde los sistemas de tratamiento de aguas residuales son escasos o inexistentes, el agua residual cruda o parcialmente tratada se libera directamente al ambiente y concentraciones más altas de fármacos pueden presentarse en los cuerpos de agua y el suelo, poniendo en riesgo la calidad de las fuentes para consumo humano.

La presencia de contaminantes emergentes, en especial los fármacos en el agua se descubrió y publicó por primera vez en 1977 por Hignite *et al.* Posteriormente, Richardson *et al.*, (1985) investigaron la aparición de estos compuestos en agua residual. A pesar de esto, fue hasta la década de los 90 que Halling-Sorensen *et al.*, (1998), y Raloff *et al.*, (1999) reaniman el interés en el tema, a través de investigaciones sobre la persistencia de estas sustancias en el ambiente. Así, continuamente se realizaron estudios que confirmaron la presencia y destino de los fármacos en países como: 1) Holanda (Brelfoid *et al.*, 1999), 2) Brasil (Stumpf *et al.*, 1999), 3) Suiza (Golet *et al.*, 2001), 4) Reino Unido (Johnson *et al.*, 2001), 5) Estados Unidos (Kolpin *et al.*, 2002; Huggett *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2004), 6) Francia, 7) Suecia y 8) Grecia (Andreozzi *et al.*, 2003), 9) Canadá (Metcalf *et al.*, 2003), 10) España (Carballa *et al.*, 2004; Sánchez-Polo *et al.*, 2007; Prados, 2010), 11) Australia (Braga *et al.*, 2003), 12) Italia (Zuccato *et al.*, 2005), 13) México (Siemens *et al.*, 2008; Chávez *et al.*, 2011), 14) Cuba (Ramos Avariño, 2009), 15) Puerto Rico (Colón, 2010), 16) China (Jian Xu *et al.*, 2009), 17) Japón (Takao *et al.*, 2008; Bui *et al.*, 2011), 18) Alemania (Zhang *et al.*, 2008) entre otros países

principalmente de la Unión Europea (Figura 1.2). Hasta ahora, el mayor número de investigaciones relacionadas con los productos farmacéuticos son aquellas que evidencian su presencia en el ambiente, seguidas por un número relativamente escaso de trabajos que se centran en el tratamiento de las aguas residuales que contienen a estos productos.



**Figura 1.2 Países donde se estudian contaminantes emergentes.**

Como se mencionó previamente, los fármacos son excretados por el hombre o por animales ya sea en forma de metabolitos o como la sustancia madre (Kasprzyk-Hordern, 2009). Estudios previos reportan la presencia de decenas de compuestos con actividad farmacológica en concentraciones de hasta  $\mu\text{g/L}$  en las aguas superficiales y subterráneas de la Unión Europea (Loos *et al.*, 2009 y Loos *et al.*, 2010), Estados Unidos (Kolpin *et al.*, 2002 y Barnes *et al.*, 2008).

Particularmente, uno de los países que estudia con gran interés la presencia de los fármacos en sus ríos, es España, donde se reporta que en las aguas residuales de Santiago de Compostela algunos fármacos (e.g. Ibuprofeno, Naproxeno, Carbamazepina, Diazepam, Diclofenaco, Sulfametoxazol, Roxitromicina e Iopromida) están presentes en concentraciones de 0.6 a 6.6  $\mu\text{g/L}$  (Carballa *et al.*, 2004). Estudios en 5 depuradoras de aguas residuales urbanas de Cataluña muestran el nivel parcial de remoción de los

fármacos en las aguas residuales (Cuadro 1.4). En estos estudios destaca la recalcitrancia del antiepiléptico Carbamazepina a través de los diferentes sistemas de tratamiento.

**Cuadro 1.4 Concentraciones de fármacos presentes en aguas residuales y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR)**

Grupo terapéutico	Compuesto	Entrada PTAR (ng/L)	Efluente PTAR (ng/L)
<b>Analgésicos y anti-inflamatorios</b>	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	99	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenac	250	215
	Acetaminofen	10194	2102
<b>Reguladores Lipídicos</b>	Acido clofibrico	72	28
	Gemfibrozil	155	120
	Bezafibrato	23	10
<b>Antiepilépticos</b>	<u>Carbamazepina</u>	<u>420</u>	<u>410</u>
<b>Antiulcerosos</b>	Ranitidina	188	135
<b>Antibióticos</b>	Azitromiciona	152	96
	Sulfametoxazol	590	390
	Trimetropina	1172	290
<b>Beta-bloqueadores</b>	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	168

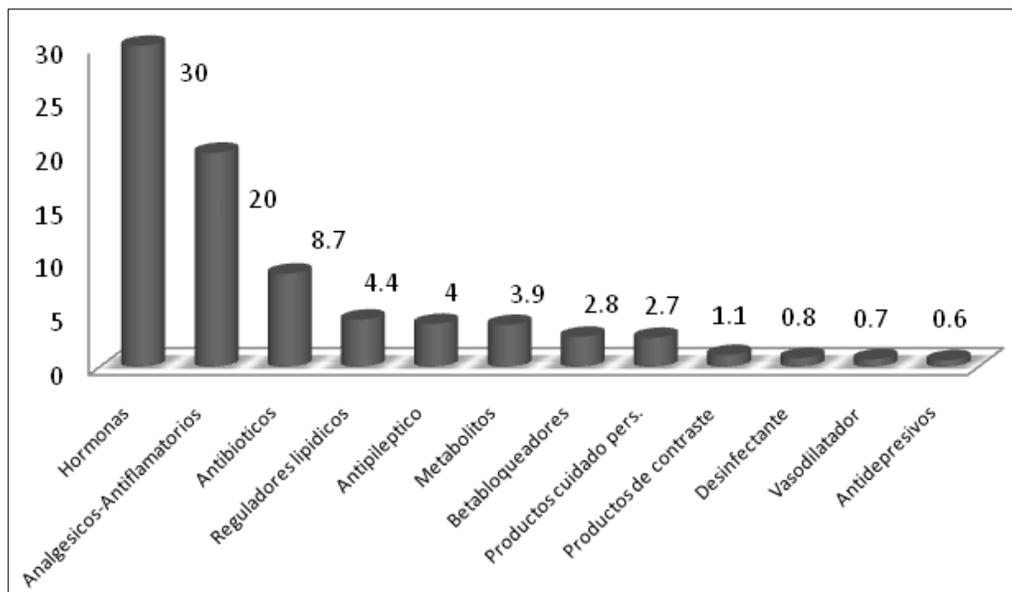
Fuente: Petrovic *et al.*, 2005

En México, Gibson *et al.* (2007) detectaron concentraciones de fármacos en un manantial del Valle del Tula, que es producto de la infiltración prolongada del agua residual a través del suelo. A pesar de esto, en el agua del manantial los fármacos están presentes en concentraciones menores a las encontradas en el agua residual.

Por su parte, Durán-Álvarez (2009) evaluó la presencia y distribución de doce contaminantes emergentes en dos clases de suelo del Valle del Tula, con edades bajo riego de 10 y 90 años. Los resultados mostraron que fármacos como el Ibuprofeno, Bisfenol A y 4-nonilfenol y los ftalatos Di-n-butil ftalato, Butilbencil ftalato y Di-2(etilhexil) ftalato fueron detectados en los suelos analizados en concentraciones por encima del límite de detección del método. Por su parte, las concentraciones de Diclofenaco, Estrona y 17 $\beta$ - Estradiol se mantuvieron por debajo del límite de detección del mismo método. Además se observaron diferencias relevantes en las concentraciones de fármacos entre los suelos con diferentes edades bajo riego, pero no entre los suelos de la misma clase. Los ésteres del ácido ftálico, por su parte, no mostraron un patrón de distribución en las parcelas en función del contenido de materia orgánica debido a su alta presencia en el ambiente.

Siemens *et al.* (2008) llevaron a cabo la determinación de la concentración de fármacos en las aguas residuales de la Ciudad de México y compararon estos resultados con las ventas de estos productos. Los autores encontraron que el consumo *per cápita* de antibióticos en la Ciudad de México es de 4 g y que existe una relación entre la cantidad ingerida de las sustancias y la presencia de las mismas en el agua residual. Por otra parte, los autores también determinaron que las concentraciones de algunos fármacos en el agua residual de la Ciudad de México, que después se usa para riego agrícola en el Valle de Tula, se encuentran cerca del límite máximo permisible establecido por las norma de calidad del agua para riego agrícola de los Estados Unidos (1 µg/L).

Miege *et al.* (2010) crean una base de datos acerca de la presencia de PPCPs en las plantas de tratamiento de aguas residuales a nivel internacional, entre los años 1997 y 2007. Los autores analizaron 117 publicaciones y un total de 184 moléculas. En esta investigación el autor destaca a los 12 grupos terapéuticos más estudiados (Figura 1.3), que suman entre sí, los 33 fármacos y que representan al 80% de los datos publicados a esa fecha.



**Figura 1.3 Grupos terapéuticos más estudiados internacionalmente**

Fuente: Miege *et al.*, 2010.

Esta investigación destaca la importancia de estudiar a ciertos grupos de fármacos (Cuadro 1.5) por presentar los efectos potenciales más adversos y muestra la necesidad de comenzar a investigar a otras sustancias y sus metabolitos.

**Cuadro 1.5 Fármacos que conforman los 12 grupos de la Figura 1.3**

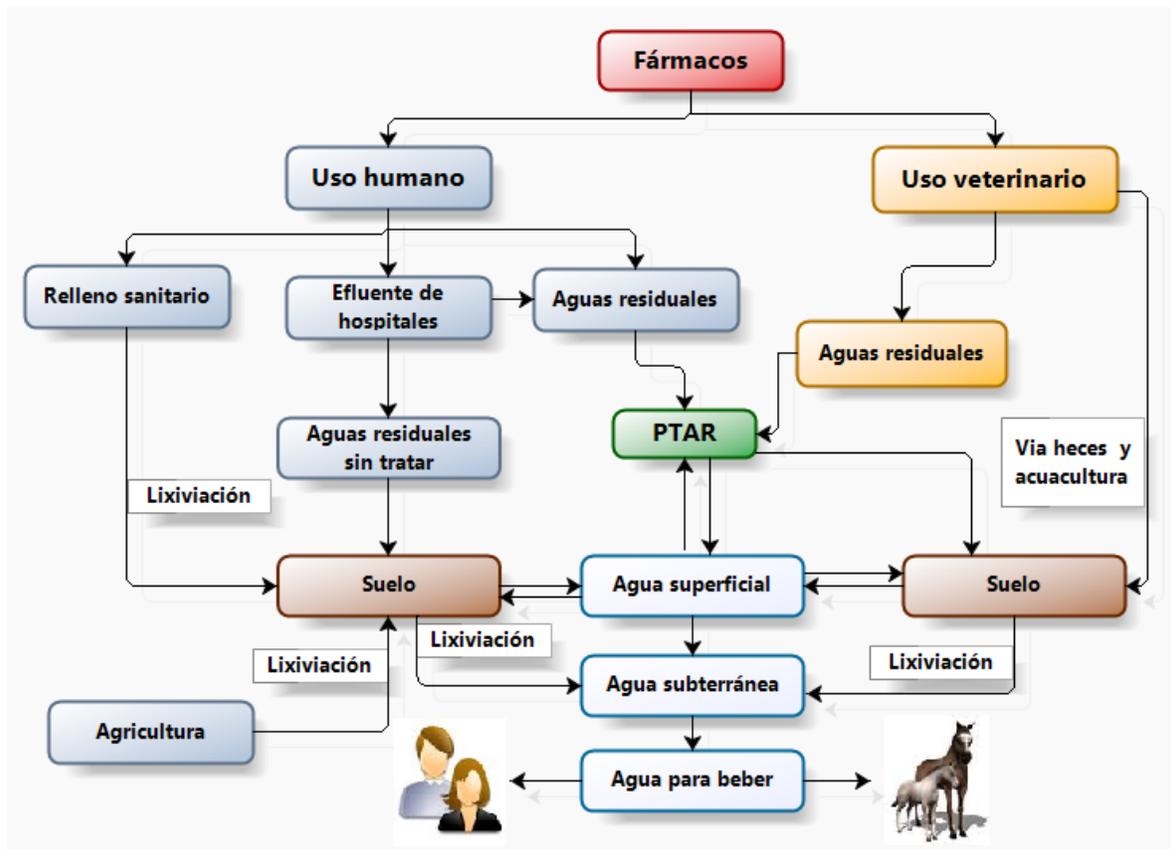
<b>Grupo terapéutico</b>	<b>Fármaco</b>
<b>Hormonas</b>	Estrona, 17 $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -Etinilestradiol, Estriol, 17 $\alpha$ -Estradiol, Testosterona, Progesterona
<b>Analgésicos e antiinflamatorios</b>	Ibuprofeno , Diclofenaco, Naproxeno, Ketoprofeno, Ácido mefenámico
<b>Antibióticos</b>	Sulfametoxazol, Trimetoprima, Ciprofloxacina, Roxitromicina, Norfloxacina, Claritromicina, Eritromicina
<b>Reguladores lipídicos</b>	Benzafibrato, Gemfibrozil
<b>Antiepiléptico</b>	Carbamazepina
<b>Metabolitos</b>	Acido clofíbrico, acido salicílico
<b><math>\beta</math>-bloqueadores</b>	Metoprolol, Propanolol, Atenolol
<b>Productos cuidado personal</b>	Galaxolide, Tonalide
<b>Productos de contraste</b>	Iopromide
<b>Desinfectante</b>	Triclosán
<b>Vasodilatador</b>	Pentoxifilina
<b>Antidepresivos</b>	Diazepam

Fuente: Miega *et al.*, 2010.

## 1.2 Destino ambiental de los fármacos

Los fármacos, una vez ingeridos, están sujetos en primer lugar al metabolismo del paciente y se pueden excretar en forma inalterada o bajo la forma de metabolitos, que en el ambiente (aguas, suelos,...) pueden sufrir transformaciones posteriores. El grado de transformación que sufren los fármacos en el cuerpo dependerá de los procesos de absorción, distribución y metabolismo del compuesto en cada organismo, (Daughton y Ternes, 1999; Halling-Sorensen *et al.*, 1998; Petrovic *et al.*, 2003). Sin embargo, muchos de estos compuestos sobreviven a la metabolización y se descargan con el resto de aguas residuales, llegando a diferentes compartimientos ambientales como agua, suelo, aire, sedimentos y biota, en los cuales serán transformados, degradados o retenidos.

Por su parte, los productos de aseo y cuidado personal se integran al ambiente al ser arrastrados en el agua de ducha, residuos de fabricación de estos compuestos, medicamentos y otros productos de cuidado personal desechados directamente al drenaje y derrames accidentales.



**Figura 1.4 Movimiento y destino de fármacos en su ciclo de vida**

Fuente: Adaptado a Heberer T. (2002)

En la Figura 1.4 se observan las fuentes y el destino de los fármacos en el ambiente. Por parte de los humanos, los fármacos son introducidos al ambiente mediante su consumo para aliviar enfermedades. Una vez consumidas, estas sustancias son metabolizadas y excretadas por orina y heces fecales al agua residual. Otras fuentes son la mala disposición de los medicamentos caducos –al ser tirados al drenaje o en rellenos sanitarios mal diseñados-, así como la medicación de animales con antibióticos o antiinflamatorios. A través de estas rutas, los fármacos sufren transformaciones totales o parciales, y es el agua residual su principal fuente y entrada al ambiente.

Kujawa *et al.*, (2007) observó que la Carbamazepina abandona los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales sin sufrir transformación alguna. De hecho, se reporta una degradación del 3% (Petrovic *et al.*, 2005) y hasta un 78 y 92% para el Naprxeno y Triclosán respectivamente (Ternes 1998, Stumpf *et al.* 1999, Lindström *et al.* 2002). Por otra parte, el Paracetamol, el Metoprolol, el Diclofenaco, el Ibuprofeno, la Trimetoprima, la Ciprofloxacina, la 17β-Estradiol, la Estrona, el Sulfametoxazol, la Oxitetraciclina, la Doxiciclina y la Ifosfamida han mostrado ser sólo

parcialmente removidos en dichos sistemas de depuración (Kummerer *et al.*, 1998; Halling-Sorensen *et al.*, 1998; Bejorklund, 2005; Thomas *et al.*, 2007).

La presencia de los fármacos en el ambiente está en función de su: a) cantidad producida; b) frecuencia y dosis ingerida por persona; c) nivel de absorción y excreción del compuesto inicial y sus metabolitos; d) tendencia a adsorberse en los sólidos suspendidos del agua residual y e) las transformaciones metabólicas sufridas en los sistemas de tratamiento del agua residual.

Existen modelos para predecir el destino ambiental de estos compuestos. Tales modelos están diseñados para hidrocarburos poliaromáticos y plaguicidas, pero debido a que los fármacos son moléculas con grupos funcionales polares, su destino ambiental puede ser diferente al de los contaminantes ampliamente estudiados. Lo anterior lleva a que tales modelos sean poco confiables para entender lo que ocurre en el campo (Alder *et al.*, 2006). Entonces, debido a la frecuente presencia de los fármacos en el ambiente, es preciso entender el comportamiento de estos compuestos en el agua y en el suelo a fin de diseñar modelos apropiados que predigan los riesgos de contaminación de las fuentes de agua.

### 1.2.1 Agua

Muchos de los fármacos y sus metabolitos presentan persistencia en las aguas superficiales. Ello puede ser debido a su continua inclusión en el medio acuático. Debido a lo anterior, aquellos compuestos que pueden ser rápidamente degradados en el ambiente pueden parecer persistentes, ya que su velocidad de transformación/eliminación se compensa por la velocidad de repuesto del contaminante.

Los fármacos, al llegar a los cuerpos de agua sufren fenómenos de dispersión y de dilución. Lo anterior conlleva a disminuir el riesgo de afectación sobre la biota. La dispersión de estos contaminantes está relacionada con las propiedades físicas e hidrológicas del cuerpo de agua, tales como velocidad del flujo, temperatura, turbulencia, entre otras (Palancar *et al.*, 2006). Por otra parte, la dilución dependerá de la concentración del fármaco y el volumen de agua en el cuerpo de agua receptor. Estos fenómenos se presentan principalmente en regiones húmedas en donde las grandes precipitaciones diluyen de manera importante la carga orgánica de los efluentes en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Loraine *et al.*, 2006).

En el medio acuático, las interacciones electrostáticas intermoleculares y las interacciones hidrofóbicas dan lugar a la adsorción de los fármacos en la fase sólida presente en el agua (materia orgánica en suspensión y sedimentos) (Cirja *et al.*, 2006). Mientras que los compuestos orgánicos no polares se adsorben a los sólidos a través de interacciones hidrofóbicas, los compuestos polares se unen a las partículas sólidas a través de puentes de Hidrogeno o fuerzas de Van Der Waals. Para la adsorción de los compuestos orgánicos las características fisicoquímicas del agua como el pH, la fuerza iónica, el contenido de materia orgánica disuelta y particulada son importantes. En algunos casos, los fármacos adsorbidos en los sólidos presentes en el agua pueden penetrar en la estructura de los sólidos (adsorción), lo cual resulta en el confinamiento de los contaminantes en los sedimentos, como se ha visto para algunos fármacos (Löeffler *et al.*, 2005).

La volatilización de los contaminantes emergentes del agua hacia la atmosfera, es otro proceso común en el medio acuático, que va a depender de la presión de vapor y la solubilidad característica de cada compuesto. La Ley de Henry dice que la solubilidad de un gas en un líquido aumenta al aumentar la presión y disminuye al aumentar la temperatura. Esto se puede aplicar a los compuestos orgánicos que son capaces de volatilizarse en aguas superficiales (mayor temperatura) con una constante de Henry  $>1 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$  y en aguas más profundas (menor temperatura) el mismo compuesto necesita un constante  $> 10 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ . Por lo anterior, y dado que las presiones de vapor de los fármacos son muy bajas, la volatilización puede ser considerada como un ruta despreciable de dispersión de los fármacos en el ambiente (Xie *et al.*, 2006).

### 1.2.2 Suelo

El suelo es una capa dinámica en la que constantemente tienen lugar múltiples procesos de considerable complejidad, tanto físicos como químicos y biológicos; todos ellos dependientes de sus propiedades. El suelo se constituye de partículas minerales y orgánicas. Las primeras son producto de la erosión de la roca madre y se distinguen principalmente las gravas, arenas, limo y partículas coloidales minerales. Mientras que las partículas orgánicas son el resultado de la descomposición de restos vegetales y animales.

La principal ruta de entrada de los fármacos en el suelo, es a través del riego con agua residual (tratada o sin tratar), seguida por el estiércol excretado por los animales

directamente en el suelo o por su uso para enriquecer el suelo. En el suelo el principal fenómeno de retención de fármacos es la adsorción a la materia orgánica y a los coloides. En los suelos que son regados con aguas residuales se ha observado que las sustancias farmacéuticamente activas son adsorbidas en mayor medida a diferencia de los suelos con baja materia orgánica. Así la distribución de la materia orgánica indica por lo general las zonas en las que los compuestos son adsorbidos en mayor cantidad (Chefetz *et al.*, y Lapen *et al.*, 2008).

Por tal razón los compuestos se adsorben con mayor fuerza a las capas superficiales del suelo, los horizontes más profundos del suelo contienen menos materia orgánica y poblaciones microbianas, reflejándose en menor capacidad de adsorción y degradación (Jenks *et al.* 1998, Blume *et al.*, 2004).

### **1.3 Procesos de atenuación natural de los fármacos en matrices ambientales**

Durante la dispersión a través de las matrices ambientales, los fármacos pueden ser degradados de manera natural mediante procesos físicos, químicos y biológicos, esto dependerá de las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto y de la matriz donde se encuentren. Los principales procesos de disipación son la biodegradación y la fotodegradación.

#### **1.3.1 Fotodegradación**

Para algunos compuestos, las transformaciones abióticas pueden tener lugar mediante hidrólisis o fotólisis. Sin embargo, se ha demostrado que los fármacos son poco hidrolizables en el ambiente, por ello la fotólisis es la ruta abiótica predominante en la degradación de estos compuestos (Sirtori, 2008).

Durante el proceso de fotodegradación, las moléculas orgánicas irradiadas con luz solar con una longitud de onda desde 283 nm hasta 800 nm (luz UV/vis) sufren el rompimiento de sus enlaces por la energía absorbida. Las reacciones de fotólisis se dividen en dos, fotólisis directa y fotólisis indirecta. La fotólisis directa tiene lugar por la absorción directa de la radiación solar (Zepp y Cline, 1977). Por su parte, la fotodegradación indirecta consiste en la producción de especies químicas excitadas mediante el rompimiento de las moléculas de cromóforos (e.g. nitratos, hierro, ácidos húmicos) (Arnold y McNeill, 2007).

La incidencia de la luz solar está relacionada con la hora del día, la estación del año, altitud y latitud del sitio, la presencia o ausencia de nubes, el grosor de la capa de ozono y la contaminación atmosférica (Larson y Weber, 1994 y Zepp, 1977). Por otro lado, la materia orgánica disuelta (MOD) en las aguas residuales o en el suelo, desempeña un papel importante en el proceso de fotodegradación al actuar ya sea como un filtro interno que adsorbe las moléculas de los contaminantes ocultándolos de los efectos de la radiación directa o como un agente fotosensibilizador (Arnold y McNeill, 2007; Leonidas, 2008).

Los estudios acerca de la fotodegradación de fármacos en aguas residuales son muy escasos, hasta ahora sólo se han hecho estudios utilizando agua pura, pero los resultados son apenas suficientes para demostrar que algunos compuestos son fotosensibles en el agua residual (Packer *et al.*, 2003). Por su parte, para la fotodegradación en el suelo, no se han realizado investigaciones acerca de los fármacos, teniendo solo datos de fertilizantes y plaguicidas. En esta matriz, se ha observado que el efecto de fotólisis directa sólo se efectúa en las moléculas que son retenidas en los primeros milímetros de la capa de suelo (Albanis *et al.*, 2001; Hebert y Miller, 1990).

### 1.3.2 Biodegradación

La principal vía de degradación de los fármacos es la biodegradación aerobia, en donde las moléculas orgánicas son modificadas por acción de microorganismos como bacterias y hongos. Las primeras actúan principalmente en el ambiente acuático mientras que los hongos lo hacen en el suelo (Kummerer, 2009). La eficiencia de este proceso dependerá de factores ambientales y de las propiedades del contaminante. Dentro de los factores ambientales se encuentra la temperatura, el contenido de oxígeno en la matriz, el pH, la concentración del contaminante, cantidad de nutrientes en el suelo (materia orgánica), el tamaño, movilidad y aclimatación de la población microbiana y particularmente en el suelo participa la humedad y la textura (Singh y Ward, 2004). Por otra parte, las propiedades fisicoquímicas de los compuestos que influyen en su biodegradación son: la estructura química, la hidrofobicidad, la solubilidad en agua y el grado de toxicidad para los microorganismos. Los fármacos pueden ser biodegradados por vía directa o por co-metabolismo (Van Hamme, 2004; García *et al.*, 2008).

### 1.3.3 Adsorción

La adsorción en el suelo puede definirse como la transferencia de una molécula de la fase líquida a la fase sólida, y la desorción como el proceso inverso. Y la adsorción, comúnmente es la forma en la que los fármacos se retienen en el suelo, lo cual va a favorecer la fotodegradación o biodegradación de los compuestos. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase que lo retiene se llama "adsorbente".

Los procesos de adsorción son indispensables para comprender el transporte y posibles destinos de las moléculas contaminantes a través de suelo. La eficiencia en que los fármacos pueden ser adsorbidos por las partículas del suelo está determinada por la naturaleza de las partículas involucradas, las cuales pueden ser fases sólidas minerales u orgánicas. La adsorción de fármacos al suelo se da principalmente con la fracción húmica del suelo (Doménech y Peral, 2006).

### 1.4 Transporte a través del suelo

En el suelo los fármacos se retienen por su adsorción en la materia orgánica, así como en los coloides inorgánicos. Las moléculas que mayor tendencia tienen a adsorberse son las no polares como Carbamazepina, las fragancias y los medios de contraste de rayos X. El comportamiento de adsorción de un compuesto en el suelo, es descrito mediante el coeficiente de distribución ( $K_d$ ) o el coeficiente de adsorción normalizado al contenido de carbono orgánico en el suelo ( $K_{oc}$ ). El primero describe la rapidez de adsorción de los compuestos a la totalidad de la matriz suelo, mientras que el segundo se enfoca a describir la adsorción de los compuestos a la materia orgánica del suelo y se obtiene dividiendo la ( $K_d$ ) entre la fracción de masa orgánica de carbono ( $f_{oc}$ ). En este esquema, los compuestos que presenten valores del logaritmo de ( $K_d$ ) menores a 3 son pobremente adsorbidos en la matriz del suelo, mientras que aquellos compuestos con valores por encima de 3 son altamente retenidos en el mismo (Ternes *et al.*, 2004). La eficiencia de adsorción de los fármacos al suelo dependerá además que del contenido y calidad de la materia orgánica del suelo, de otras propiedades como el pH, la capacidad de intercambio catiónico, la textura y la densidad. El transporte de los contaminantes a través del suelo y con ello su migración hacia el acuífero o al agua superficial están determinados también por la eficiencia de adsorción de los compuestos en el suelo (Weber Jr. *et al.*, 1992;

Lambert, 1967). Dicha eficiencia se ve favorecida al usar aguas residuales para riego, que aumentan la salinidad y la carga de materia orgánica. Consecuentemente se ha observado que el suelo retiene fármacos como hormonas estrogénicas, Triclosán, Bisfenol A, además de ésteres de ácido ftálico. Así mismo, compuestos recalcitrantes, es decir químicamente estables y en gran medida resistentes a mecanismos de degradación biológicos o químicos, como la Carbamazepina son retenidos en el suelo durante periodos prolongados en los cuales, la biodegradación por la microfauna del suelo puede llevarse a cabo (Williams *et al.*, 2006).

Por otra parte el grado de movilidad de un contaminante en el suelo puede determinar su potencial como contaminante (Hance *et al.*, 1980). Sin embargo, existen procedimientos para caracterizar la movilidad de sustancias con potencial tóxico en el suelo como el uso de columnas de suelo y los estudios con lisímetros.

### **1.4.1 Movimiento del agua y de los solutos en columnas de suelo**

Los fármacos pueden infiltrarse a través del suelo y lixiviarse hasta llegar al agua subterránea. Los compuestos solubles en agua pueden existir en tres fases en el suelo: pueden estar disueltos en el agua, como fase estacionaria adsorbida a la materia orgánica del suelo o en las superficies minerales de arcilla y como vapor en la atmósfera del suelo. Aunque este último es poco probable, pues como se dijo arriba, los fármacos tienden a ser poco volátiles.

El transporte de los compuestos a través del suelo está directamente relacionado con la velocidad de percolación del agua, las condiciones topográficas y climáticas del terreno, las propiedades físicas y químicas, mineralógicas e hidrofísicas del suelo y las propiedades del compuesto de estudio. Debido a que durante el movimiento del agua en el suelo, una parte del soluto se encuentra en solución y otra en la parte sólida. Dentro del suelo además de la adsorción de los solutos, pueden ocurrir también procesos de degradación, lo cual dificulta la capacidad de análisis del transporte de los fármacos a través del suelo. Por otra parte hay procesos que involucran la pérdida del soluto, como la precipitación química a través de la formación de especies insolubles y la absorción por las raíces de las plantas.

Existe también, un conjunto de propiedades físicas del suelo, que determinan el movimiento del agua y el transporte de solutos, las cuales se mencionan a continuación.

- a) **Textura:** Se caracteriza por el tamaño y la distribución de las partículas minerales con diámetros menores de 2 mm, que afectan las propiedades físicas del suelo como el drenaje, la capacidad de retener agua para la absorción de las plantas y dar soporte a las mismas.
- b) **Densidad real:** Es la masa seca de partículas de suelo por unidad de volumen de las mismas partículas cuando en dicho volumen no existe espacio vacío.
- c) **Densidad aparente:** También se conoce como masa volumétrica seca. Se define como el peso o masa de partículas de suelo seco por unidad de volumen unitario del suelo extraído en condiciones de campo. El conocimiento de la densidad real junto con la densidad aparente permite calcular la porosidad total del suelo.
- d) **Porosidad:** Se define como la relación del volumen de espacio vacío al volumen total del suelo. El total del espacio, sin importar la interconexión de los poros se llama porosidad total o absoluta. Y la porosidad efectiva es el volumen de solo poros interconectados en relación al volumen total del suelo.
- e) **Área superficial específica:** Es el área superficial de las partículas del suelo que están expuestas a los solutos y es en donde se absorben éstos.
- f) **Contenido de agua en el suelo (humedad):** El contenido de agua del suelo puede definirse en forma volumétrica o en forma gravimétrica. La humedad volumétrica es la relación del volumen de agua del suelo por unidad de volumen total de suelo. La humedad gravimétrica se refiere a la relación de la masa de agua por unidad de masa de suelo seco. La humedad del suelo afecta la velocidad de desplazamiento del agua en el suelo, arrastrando las sustancias disueltas en el agua.
- g) **Conductividad hidráulica:** Se define como una medida de la capacidad del suelo para transmitir o fluir el agua a través de él, cuando se presenta un gradiente hidráulico. Los valores de la conductividad hidráulica varían tanto espacial como temporalmente debido a: a) la estructura porosa del suelo; b) las interacciones entre el medio poroso y el líquido (expansión de las arcillas, deterioro debido al riego con aguas salinas, etc.); c) cierre de los poros por aire

entrampado; d) las actividades de labranza del suelo; y, e) la aplicación de materia orgánica o la compactación por el paso del arado (Díaz *et al.*, 2003).

- h) **Flujos preferenciales:** La conductividad hidráulica junto con la porosidad efectiva, dependen de la geometría, interconexión y la distribución del tamaño de poros dentro del suelo. Crescimanno *et al.* (2007) refieren que la presencia de macroporos interconectados constituyen rutas preferenciales de flujo a través del suelo. Este fenómeno explica una pronta aparición de contaminantes en las aguas subterráneas.

Conocer el movimiento de percolación del agua a través del suelo es trascendental en los experimentos de transporte de contaminantes, pues el agua arrastra el soluto y una vez conocido el movimiento natural del agua en la estructura porosa del suelo, se puede conocer también el transporte del soluto.

Dentro de la estructura del suelo, cabe destacar la presencia de poros, los cuales no están vacíos sino llenos de aire. Estos poros están interconectados, dando forma continua a una serie de canales a través de todo el suelo, por donde el agua puede infiltrarse. En estos poros, puede quedar agua retenida o adsorbida a la matriz sólida, por fuerzas de carácter electroestático y esta agua no participa en el transporte del soluto.

La forma de conocer el movimiento del agua a través del suelo es mediante el uso de un trazador de agua. El trazador se define como una sustancia miscible en agua, con concentración conocida, fácil de identificar y de cuantificar. Otras de las características de un trazador son: a) es inerte en agua y suelo, b) viaja a través del suelo junto con el agua, c) no es tóxico, d) puede usarse en cantidades discretas, e) no está presente de manera natural en el agua y el suelo, e) es fácil de analizar. Existen dos tipos de trazadores: los aniónicos y los isotópicos. Dentro del primer grupo están principalmente los iones cloruro y bromuro por su carácter conservativo; mientras que el segundo grupo consiste en isótopos de los átomos de hidrógeno y oxígeno que componen el agua, siendo el más usado el ( $H_2^{18}O$ ). Al ser lixiviados a través del suelo tanto el agua como el trazador, periódicamente se analizan muestras para conocer la concentración de trazador.

Por último, una vez cuantificado el trazador de agua, se realiza una curva de elusión, utilizando la concentración del trazador de cada muestra periódica en función de su

tiempo de salida de la columna. La forma de las curvas reflejará los procesos implicados durante el transporte del soluto a través de la columna (Li *et al.*, 2008).

### 1.4.2 Tipos de estudio en columnas de suelo

Los experimentos de transporte de solutos en columnas, están basados en el monitoreo del desplazamiento y distribución del soluto a través de una columna de suelo. Estos experimentos se dividen en dos tipos, que a continuación se mencionan (siendo el experimento del inciso b, usado en este trabajo).

#### a) Columnas empacadas.

Consisten en empacar homogéneamente el suelo en estudio una vez tamizado en una malla de determinado diámetro, a determinada densidad, y empacado en un tubo de vidrio o de acrílico. Los diámetros de las columnas pueden variar entre 2 y 10 cm, y de longitud entre 10 y 30 cm. El diámetro máximo de partículas y la densidad del suelo en la columna dependerán de los alcances del estudio y de la fidelidad del experimento con las condiciones del campo. Estos experimentos son típicamente usados para describir de manera exclusiva el efecto de las propiedades químicas del suelo en el transporte de los solutos.

#### b) Columnas inalteradas.

Consiste en una columna de suelo extraída en el mismo sitio de estudio, generándole la mínima afectación posible, con el objetivo de conservar su estructura y heterogeneidad. Esta columna, es fijada dentro de un tubo de plástico, vidrio o acero inoxidable, con un diámetro de 10 a 30 cm y una longitud de 15 a 40 cm. Por su parte, estos experimentos se emplean para determinar el efecto tanto de las propiedades químicas como de las características físicas del suelo en el transporte de los solutos.

En ambos casos, el agua junto con el trazador y el soluto en estudio se inyectan por la parte superior del suelo. En los experimentos en columnas, el desplazamiento del trazador y del soluto se realiza suministrando un flujo de una solución que reproduce a la infiltración del agua en el campo. El agua se suministra a modo de no alterar las características fisicoquímicas en el interior de la columna, para ello se puede usar un simulador de lluvia. A la salida de la columna se colectan los lixiviados en intervalos de tiempo definidos y se determinan las concentraciones del trazador y del soluto.

Algunas de las ventajas de las columnas es que se pueden instalar en un laboratorio, poner bajo condiciones controladas y permiten mantener un flujo unidireccional (i.e. sólo se considera el flujo vertical y no flujos laterales). Además de permitir evaluar cambios de la distribución de las partículas y poros durante el transporte de los solutos (Prado, 2006). Las columnas, en especial inalteradas permiten evaluar el efecto de la estructura prístina sobre el transporte de solutos y consecuentemente evaluar la distribución e interconexión de los poros del suelo.

### **1.4.3 Clasificación de los experimentos de transporte de acuerdo con el flujo de agua empleado**

Como se vio antes, el fenómeno de infiltración del agua a través del suelo consiste en la entrada de agua desde la superficie del suelo hacia las capas más profundas del mismo. La velocidad con la que se mueve el agua en la matriz sólida dependerá del grado de compactación del suelo, la distribución del tamaño de poros y su interconexión, así como de su textura y granulometría, entre otros. Es importante conservar la fuerza iónica de la solución que entra al suelo a fin de evitar el lavado de sales del suelo y crear con ello un artefacto. Los experimentos de transporte en columnas de suelo aportan información valiosa para el completo entendimiento del destino ambiental de los contaminantes el medio poroso del suelo. Alguna de esta información puede ser:

- a) La facilidad con la que algunos contaminantes se mueven a través del suelo y con ello el potencial riesgo de contaminación de los mantos freáticos.
- b) La posible retención de los contaminantes en el suelo superficial y con ello su posible desplazamiento hacia cuerpos de agua superficial debido a la erosión o la escorrentía.
- c) El posible confinamiento de los contaminantes en la red porosa del suelo debido a la difusión del agua hacia los microporos de la matriz suelo.
- d) El potencial de biodegradación (aerobia, anóxica y anaerobia) de los contaminantes en el suelo, debido al intercambio de gases en la red porosa del suelo.

En los experimentos de transporte de solutos en columnas de suelo básicamente se trabaja empleando dos clases de flujo: el flujo transitorio y el flujo estacionario. A diferencia de lo que ocurre en el acuífero, en estos experimentos el suelo puede no estar saturado y los poros ocupados por aire no participan en el transporte de los compuestos.

### **1.4.3.1 Experimentos con flujo en estado estacionario**

Este tipo de experimentos es el más comúnmente empleado para describir el transporte de agua y solutos a través del suelo. Mediante estos experimentos es posible conocer el impedimento que el suelo ejerce a la movilidad de los contaminantes bajo condiciones de flujo constante de agua, como puede ocurrir en un acuífero. En este esquema, el flujo de agua que pasa a través de la columna de suelo se mantiene constante a lo largo del experimento, es decir el flujo de agua a la entrada es igual al de la salida. Debido a ello, la humedad del suelo debe permanecer constante, sin embargo ésta puede ser ajustada de acuerdo a las necesidades del experimento. La humedad del suelo es importante en los experimentos de transporte, ya que el agua es el vector que transporta a los contaminantes a través del espacio poroso del suelo. Al mantener condiciones constantes de flujo de agua en la columna de suelo, se alcanza también un equilibrio en el pH y las sales solubles en el suelo. Las ventajas de trabajar con esta clase de modelos son: a) se mantiene el control sobre un buen número de variables (flujo del agua, conductividad eléctrica, conductividad hidráulica, etc); b) al tener control sobre estas variables, la determinación de la movilidad del agua y los solutos resulta explicable por modelos sencillos; c) ayuda a entender el movimiento de solutos en la zona saturada del suelo; d) es apropiado para explicar la movilidad de solutos en suelos donde no se aprecia heterogeneidad de las propiedades físicas y químicas del suelo a lo largo del perfil; y e) al ser experimentos de larga duración, es posible obtener un número considerable de muestras en cada corrida experimental.

### **1.4.3.2 Experimentos con flujo en estado transitorio**

En estos experimentos un volumen conocido de agua es aplicado a las columnas de suelo en lotes a manera de una columna de agua; en este caso la velocidad del flujo de agua a la entrada no llega a ser igual al flujo de salida. Esta clase de experimentos se emplea menos que los que usan un flujo en estado estacionario. Ello probablemente se deba al considerable número de variables que intervienen, tales como el flujo de agua entrando a la columna, la humedad del suelo, la estructura del suelo (especialmente de aquellos que

cuentan con arcillas expansibles) y la distribución y conectividad de los poros. Ello resulta en una elevada complejidad de modelación de los datos. No obstante, son estos experimentos cuyas condiciones mejor se ajustan a lo que ocurre en el campo. Las ventajas de trabajar con el modelo de flujo transitorio son: a) El supuesto de homogeneidad del suelo como sistema, con un contenido uniforme de agua, se vuelve más realista con una reducción del volumen de suelo muestreado en un experimento de corta duración; b) la variación vertical de las propiedades hidráulicas puede ser determinada con alta resolución llevando a cabo experimentos de corta duración; c) los experimentos cortos permiten la realización de un número mayor de repeticiones en el campo, lo cual lo vuelve particularmente interesante para el estudio de la variabilidad espacial y d) el régimen transitorio de infiltración provee más información, la cual no es analizada cuando se usa el régimen estacionario. (Filgueria *et al.*, 2006)

## 1.5 Descripción del sitio de estudio (Valle de Tula, Hidalgo)

El Valle de Tula se localiza al suroeste del estado de Hidalgo, aproximadamente a 80 kilómetros hacia el noreste de la ciudad de México (Figura 1.5), entre los 19°54' y 20°30' de latitud norte; y los 99°22' y 98°56' longitud oeste, a una altitud promedio de 1900 metros sobre el nivel del mar.

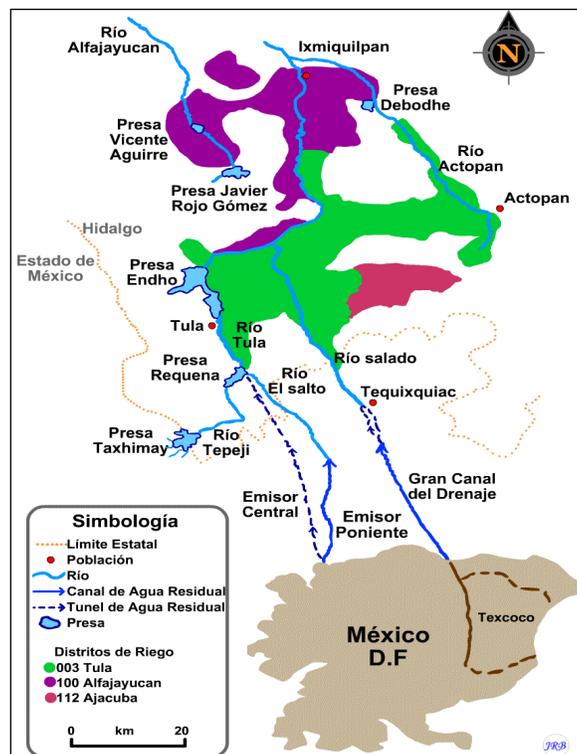


Figura 1.5 Mapa del Valle de Tula y la Ciudad de México

La zona de riego abarca alrededor 95 000 hectáreas (Jiménez, 2010), los cuales se distribuyen en los Distritos de Riego 03- Tula, 100- Alfajayucan y 112- Ajacuba. La zona cuenta con un clima seco, con temperaturas anuales de entre 16.7°C a 19.8°C. La temporada de lluvias ocurre entre los meses de Junio y Septiembre, con una precipitación de 435 milímetros por año en la zona norte y 650 milímetros por año en la zona sur. La evapotranspiración es de 1750 milímetros por año (Duran-Álvarez 2009). La vegetación del Valle de Tula se encuentra principalmente en las partes montañosas, y se compone de mezquites, huizaches, yucas y una gran diversidad de cactáceas. La zona está dedicada a la agricultura, donde del 60 al 80% de los cultivos son maíz y alfalfa, el resto se compone por la avena, cebada y frijol, y en menor proporción, trigo y hortalizas (chile, calabacitas, betabel, cebolla, etc.) (Jiménez y Chavez., 2004). La zona presenta una época de estiaje de 8 meses con una alta evaporación, en esta etapa la biota que creció durante los meses lluviosos se integra a la materia orgánica del suelo formando horizontes de color oscuros con un pH neutro y estructura granular. Sin embargo el fondo del valle está formado por horizontes cálcicos y pretrocálcicos, además de tepetate (Muñoz, 1999). En la región predominan cinco tipos de suelo: Leptosol, Phaeozem, Fluvisol, Vertisol y Regosol. Este estudio se realizó particularmente en el suelo Phaeozem, caracterizado por su alto contenido de materia orgánica, una textura arcillosa, y fertilidad moderada. Por tales propiedades (Cuadro 1.6) esta clase de suelo tiene una productividad agrícola alta, sin embargo durante la sequías son suelos duros (Cervantes, 2004). En la zona sur del área irrigada existen suelos ricos en arcillas expansivas y poco permeables, mientras que en la zona norte los suelos son arenosos (Palacio-Prieto y Siebe, 1994).

**Cuadro 1.6 Características físicas y químicas importantes del suelo Phaeozem de la zona del Valle de Tula).**

Caracterización del suelo	
pH	6.8 a 8.5
Capacidad de intercambio catiónico (CIC).	de 100 meq/kg (media) a >400 meq/kg (alta)
materia orgánica	3% en el centro 4% en el oriente y occidente
Limos	de 20 a 40%
Arena	40% en el sureste 70% en el este
Arcilla	20% en el occidente 40% en el centro

Fuente: Palacio-Prieto *et al.*, 1994; Duran-Álvarez, 2009

## 1.5.1 El riego con agua residual en el Valle de Tula

En 1912 las aguas residuales crudas (sin tratamiento) de la Ciudad de México fueron desalojadas hacia el Valle de Tula con el fin de usarlas para el riego agrícola de la zona (Cruz Campa, 1965). Inicialmente, el riego con aguas residuales crudas sólo se realizaba en los municipios de Tlaxcoapan y Tlahuelilpan, para 1975 con la construcción del emisor central en la Ciudad de México el área de riego se fue expandiendo por el resto del valle. Debido a esto, se pueden encontrar suelos con diferentes tiempos bajo riego. Actualmente el agua es transportada al Valle de Tula por tres vías: el Emisor Central, el Emisor del Poniente y el Gran Canal de Desagüe construido en 1786.

En la Cd. De México se usan 86 m<sup>3</sup>/s con lo cual se generan 60 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales (en época de lluvias), mismos que son vertidas al Valle de Tula. Del volumen total vertido hacia el valle, el 80% corresponde a aguas residuales y el resto corresponde a agua de lluvias. Por ello, puede haber una variación en el caudal de aguas negras de 45 m<sup>3</sup>/s a 60 m<sup>3</sup>/s, que está relacionado consumo el de agua y las precipitaciones en la Cd. De México. En el Cuadro 1.7 se muestra la caracterización del agua residual utilizada para el riego (Jiménez, 2010).

**Cuadro 1.7 Caracterización del agua residual**

Caracterización del agua residual	
Contenido de materia orgánica	De 99 a 162 mg/L
Conductividad eléctrica	1500 µS/cm
pH	7.56
Turbiedad (UNT)	93
Sólidos suspendidos totales (SST)	186 mg/L
Carbono orgánico total (COT)	192 mg/L
N	29 mg/L,
P	39 mg/L
Na <sup>+</sup>	9 mg/L
Ca <sup>+2</sup>	2.66 mg/L
Mg <sup>+2</sup>	2.1 mg/L
Pb <sup>+2</sup>	0.11 mg/L
Cr <sup>+6</sup>	0.11 mg/L
Zn <sup>+2</sup>	0.4 mg/L

Fuente: Siebe *et al.*, 1995; Jiménez *et al.*, 1997; González 2011.

### 1.5.1.1 Distribución del agua residual para el riego agrícola

En el Valle de Tula el agua residual se distribuye hacia el sur y centro del valle a través de canales en El Salto -Tlamanca (50 m<sup>3</sup>/s de capacidad) y Requena (15 m<sup>3</sup>/s de capacidad). El agua restante es almacenada en la presa Endhó hasta tres meses para su posterior uso. El riego se basa en la inundación de las parcelas, dicho volumen de agua es llamado "lámina de Riego", dependiendo del cultivo, el riego se realiza aproximadamente cada tres semanas (Figura 1.6). El agua que infiltra en el suelo se colecta nuevamente por otros canales para su reuso en el riego de otras zonas aledañas (Siebe y Cifuentes, 1995). Esta actividad ha logrado disponer de aguas residuales a bajo costo para uso agrícola y a su vez, los suelos son enriquecidos con la carga orgánica en las aguas residuales, mejorando la productividad agrícola de los suelos (Siebe, 1998). Por ejemplo en la zona se cultivan 100 ton/ha de alfalfa anualmente, mientras que el promedio en el país es de 69 a 74 ton/ha (Jiménez *et al.*, 2002; Ron White, 2003).



Figura 1.6 a) Presa Endhó b) Canal de distribución c) Inundación de parcela

### 1.5.1.2 Destino del agua residual en el Valle de Tula

El uso de aguas residuales por décadas ha recargado artificialmente el acuífero de la zona, incluso han surgido nuevos manantiales y depósitos de agua (Jiménez *et al.*, 2005). Lo que ha despertado la preocupación de que contaminantes orgánicos y metales pesados sean arrastrados por el agua que es de donde se abastecen los habitantes.

Downs *et al.*, (2000) señala que las propiedades de los suelos de la zona, hacen que éste actúe como un filtro y amortiguador de dichos contaminantes y que los fenómenos de filtración, sorción, fotodegradación, volatilización y biodegradación son los responsables del abatimiento de sus concentraciones. No obstante recientemente (Durán-Álvarez *et al.*,

2009; Siemens *et al.*, 2008; Gibson *et al.*, 2007) detectaron la presencia de fármacos en las aguas residuales, el suelo receptor, el agua infiltrada a través del suelo y el agua de las fuentes de suministro. Al respecto, Ternes *et al.*, (2007) sugieren que la remoción de los fármacos en el ambiente por los fenómenos de atenuación, puede llegar a ser superior a la hasta ahora observada en algunos sistemas desarrollados para el reuso del agua residual. Por esto, resulta de interés el estudio y entendimiento de los mecanismos de este sistema natural para la remediación de aguas residuales, mejorando la disposición del recurso y más importante aún, sin poner en riesgo la salud humana.

### 1.5.2 Estudios previos referentes a la presencia y destino de fármacos en el suelo del Valle de Tula

- 2000 Downs *et al.*, evaluaron la calidad del agua residual que se usa para riego en la zona del Valle del Tula, encontrado trazas de contaminantes orgánicos ácidos, básicos y neutros. Los autores encontraron remociones totales para algunos de estos contaminantes, tras su infiltración por el suelo. Además, hallaron 130 compuestos orgánicos desconocidos con remociones de hasta 90 por ciento causada por el transporte del agua a través del distrito de riego.
- En 2007 Gibson *et al.*, reportaron la presencia de sustancias farmacéuticamente activas de carácter ácido y disruptores endócrinos potenciales en agua residual y agua de pozo en Tula. El estudio mostró que la remoción de los compuestos a causa de la infiltración del agua a través del suelo es altamente eficiente en la mayoría de los casos como se observa en el Cuadro 1.8 (e.g. Ibuprofeno, Ácido salicílico Naproxeno, Diclofenaco, 4-Nonilfenol, Bisfenol A, Di (etilhexil) ftalato). Sin embargo, compuestos como Triclosán, 4-nonilfenoles y Ácido salicílico son capaces de infiltrar el suelo y llegar al acuífero en menores concentraciones.
- En 2008, Siemens *et al.*, determinaron la presencia de 11 fármacos (6 ácidos y 5 básicos) en agua residual, agua de riego, agua superficial y subterránea. Los datos mostraron que la concentración disminuye a lo largo del recorrido desde la salida de los túneles, pasando por las parcelas hasta llegar al manantial. Los autores concluyeron que las especies aniónicas se mueven a través de los suelos arcillosos y las especies catiónicas son eficientemente removidas mediante la filtración del agua a través del suelo. Sin embargo, mientras las aguas residuales estuvieron almacenadas en la presa Endhó la remoción de los fármacos fue baja.

**Cuadro 1.8 Concentraciones de fármacos y disruptores endocrinos potenciales en el agua residual y de manantial del Valle de Tula.**

<b>Compuesto</b>	<b>Agua residual ( µg/L)</b>	<b>Agua de manantial ( ng/L)</b>
Ibuprofeno	5.09	2.2
Ácido salicílico	29.06	9.6
2,4-D	0.37	0.5
Gemfibrozil	0.68	0.5
<u>Naproxeno</u>	<u>16.65</u>	<u>0.9</u>
Ketoprofeno	0.48	0.25
Diclofenaco	6.36	1
4-Nonilfenol	22.4	8
<u>Triclosán</u>	<u>2.04</u>	<u>1.3</u>
Bisfenol A	2.04	0.4
Butil bencil ftalato	1.24	2
Dietil hexil ftalato	702	25
Estrona	0.80	0.17
17β- Estradiol	0.22	0.02

Fuente: Gibson *et al.*, 2007.

- En 2008, Silva analizó el agua residual y pozos del Valle de Tula, donde detectó la presencia de 17 contaminantes emergentes. Destacando la presencia de naproxeno seguido de ácido salicílico e ibuprofeno, como los de mayor concentración.
- En 2009 Durán-Álvarez, evaluó la presencia y distribución de doce contaminantes a diferentes profundidades del suelo regado con agua residual en el Valle de Tula, detectando la acumulación de los fármacos a través de los horizontes del suelo siguiendo la tendencia de distribución de la materia orgánica.

## CAPÍTULO II METODOLOGÍA

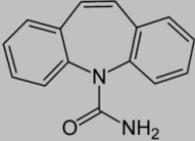
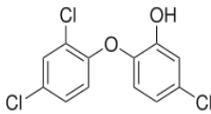
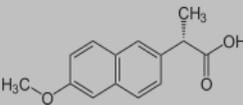
En este capítulo se muestran los métodos empleados para el desarrollo del experimento. La metodología se divide en las siguientes secciones (a) selección de los compuestos estudiados; (b) recolección y montaje de las columnas de suelo en el campo; (c) caracterización del suelo; (d) descripción del movimiento del agua a través del suelo mediante el uso de trazadores; (e) ensayos de desplazamiento de los fármacos; y, (f) determinación de los parámetros de transporte a través del suelo.

### 2.1 Selección de compuestos estudiados

Para esta tesis se seleccionaron las sustancias farmacéuticamente activas Naproxeno, Carbamazepina y Triclosán, ello de acuerdo a los siguientes criterios:

- Los compuestos de interés están presentes en la zona de estudio, tanto en el agua residual que se usa para riego como en los suelos regados y en las fuentes de agua para consumo humano cercanas a la zona regada, por lo que conocer los mecanismos de su transporte a través del suelo es de interés.
- Los compuestos muestran diferencias, a veces contrastantes, en los valores de las propiedades físicas y químicas importantes para el estudio de su destino ambiental, a saber, constantes de disociación y partición ( $pK_a$ ,  $pK_{ow}$ ), solubilidad en agua, presión de vapor y estructura química (Cuadro 2.1); ello puede ser útil para inferir el comportamiento de otros contaminantes con similares características.
- El método analítico para extraer, analizar y cuantificar a los compuestos (*i.e.* cromatografía de gases con detección de masas), ha sido montado y validado en el grupo de trabajo y ha mostrado ser eficiente para el análisis de estos contaminantes en matrices tan complejas como el agua residual y el suelo.

**Cuadro 2.1 Propiedades físicas y químicas de los compuestos estudiados y algunos de sus usos**

Fármaco	Estructura química	Uso	pK <sub>a</sub>	pK <sub>ow</sub>	S (mg/L)	Pv (Pa)
<b>Carbamazepina</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Antiepiléptico.</li> <li>- Control del trastorno bipolar</li> <li>- Control de la esquizofrenia y la neuralgia.</li> <li>-Analgésico específico para la neuralgia de trigémino</li> </ul>	13.9	3.2	17.7	1.6 x10 <sup>-4</sup>
<b>Triclosán</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agente antibacteriano y fungicida en objetos de uso común.</li> <li>-Producto de aseo personal</li> </ul>	8.4	4.8	9.8	4. x10 <sup>-2</sup>
<b>Naproxeno</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>-Antiinflamatorio no esteroideo de uso general</li> <li>-Antirreumático, analgésico y antipirético</li> </ul>	4.1	2.3	145	2.5 x10 <sup>-4</sup>

S: solubilidad en agua a 25°C; Pv: presión de vapor

## 2.2 Recolección y montaje de las columnas de suelo en el campo

Para este estudio se colectaron columnas de suelo inalterado, las cuales fueron extraídas y montadas en una parcela del rancho Las Palmas, municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo (Figura 2.1). Esta parcela se localiza en las coordenadas N 47°76', O 22°25' y se riega con agua residual sin tratamiento desde hace 85 años.

La recolección de las columnas se llevó a cabo en dos profundidades del perfil de suelo: 10 cm (superficial) y 40 cm (sub-superficial). Estas profundidades son importantes en suelos agrícolas, pues representan la capa arable y el suelo debajo de la capa arable: es decir, el suelo superficial que constantemente es alterado por la labranza y el suelo subyacente que no es disturbado y conserva su estructura.



**Figura 2.1 Sitios de muestreo en el estado de Hidalgo**

Las dimensiones de las columnas tomadas en la capa superior fueron de 25 cm de alto y 15 cm de diámetro, en tanto que las columnas colectadas a 40 cm de profundidad contaron con 15 cm de alto y 9.5 cm de diámetro. La metodología para la colección de las columnas consistió en los siguientes pasos (Figura 2.2): (a) el tallado y esculpido del monolito de suelo; (b) el afinado del monolito mediante el paso de una cuchilla a través de la columna; (c) la colocación de la carcasa de acero inoxidable; y, (d) el vertido de parafina líquida sobre el espacio entre el monolito y la carcasa a fin de evitar el efecto de borde en los eventos de riego. El efecto de borde se refiere al fenómeno en el cual el agua suministrada a las columnas en cada riego fluye de manera preferente por el suelo adyacente a las paredes de acero; este fenómeno se evita colocando una barrera hidrófoba (*i.e.* parafina) entre el suelo y el acero. Una vez recolectadas, las columnas se cubrieron con papel aluminio y se transportaron en hieleras al Instituto de Geología, UNAM donde se almacenaron en cámara fría hasta su uso en los ensayos de desplazamiento.

Con el fin de evaluar el efecto del riego con agua residual en el transporte de los fármacos a través del suelo, dos columnas inalteradas fueron tomadas en el suelo superficial de una parcela que no ha sido regada con agua residual (suelo de temporal). Esta parcela se ubica en el municipio de Santiago Tezontlale, Hidalgo, en las coordenadas N 20° 16', O 99° 01'.



**Figura 2.2 Recolección de columnas de suelo**

Debido a que el riego agrícola en el Valle de Tula se lleva a cabo mediante la inundación de las parcelas seguida por la infiltración del agua a través del subsuelo, los experimentos de desplazamiento se llevaron a cabo usando dos regímenes hidrológicos que emulan las condiciones del campo. Para los experimentos de desplazamiento de los fármacos en el suelo superficial se empleó un régimen transitorio; esto es, el agua se aplicó como una columna en la parte superior del suelo y se deja infiltrar. Por su parte, en las columnas tomadas a 40 cm de profundidad el riego se llevó a cabo en un régimen transitorio que simula la infiltración del agua a través del subsuelo. Este régimen hidrológico significa que el agua se aplicó por goteo en la parte superior de la columna y el fluye a través del suelo a un caudal constante.

## **2.2.1 Columnas superficiales**

Las columnas correspondientes al suelo superficial fueron montadas como se muestra en la Figura 2.3, para lo cual se llevaron a cabo los siguientes pasos:

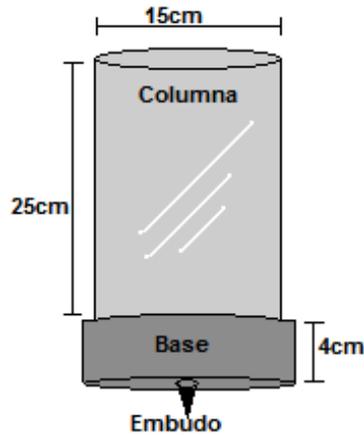
- a) El suelo de los primeros 5 cm se retiró en todas las columnas a fin de obtener un espacio libre sobre el cual suministrar el agua de riego; el suelo removido fue utilizado para su caracterización fisicoquímica.
- b) La columnas se colocaron sobre bases de Teflón, estas bases funcionaron como embudo para recoger los lixiviados. Sobre las bases se colocaron dos filtros, el

primero de arena sílica fina y el segundo de nylon con tamaño de poro de  $0.2 \mu\text{m}$ .; estos filtros tuvieron la función de evitar la obstrucción de la salida del lixiviado con las partículas de suelo que se desprendieran del monolito.

- c) Las columnas se fijaron a las bases de Teflón mediante un *O-ring*, éste fue atornillado y afianzado a presión.
- d) Los huecos entre la carcasa de acero y la base fueron selladas con silicón en cada columna.



(a) base de teflón



(b) monolito



(c) prensa

**Figura 2.3 Montaje de las columnas correspondientes al suelo superficial**

## 2.2.2 Columnas sub-superficiales

Las columnas de suelo tomadas a 40 cm profundidad se montaron en un simulador de lluvia (Figura 2.4). En este equipo es posible alcanzar un régimen de flujo en estado estacionario, y se monto siguiendo los siguientes pasos:

- 1) Antes de montar las columnas en el equipo, una muestra de 30 gramos de suelo se retiró de la parte superior de la columna para caracterizar al suelo, como se indicó en el apartado anterior.

- 2) La columna se pesó y se determinó la humedad inicial del suelo.
- 3) En la parte inferior del simulador de lluvia se colocó un filtro de nylon de  $0.22\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro, seguido por una capa de 2 mm de arena sílica fina, ambos descansando sobre un filtro de aluminio de 1 mm de abertura.
- 4) Por la parte superior, la columna se conectó a un reservorio sellado de 500 mL de capacidad. El reservorio se llenó con la solución de riego y ésta se suministró a la columna a un flujo constante de 7.5 mL/h con ayuda de una bomba peristáltica.
- 5) La solución de riego fue alimentada al reservorio desde un vaso de precipitados de 1L colocado sobre una balanza para registrar los cambios de volumen.
- 6) El lixiviado se colectó por succión en la parte inferior de la columna.

Tanto la succión en la parte inferior de la columna, como la alimentación de la solución de riego se llevaron a cabo con la ayuda de una bomba peristáltica. El lixiviado recolectado se bombeó hasta un colector de fracciones donde se discretizó en sub-muestras de 7.5 mL cada hora. Las muestras de lixiviado se guardaron en tubos de vidrio en cámara fría a  $4^\circ\text{C}$ . El pH y la conductividad eléctrica del lixiviado fueron medidos en línea por un electrodo conectado en línea a la salida de la columna, el cual tomó una medición cada cinco minutos.

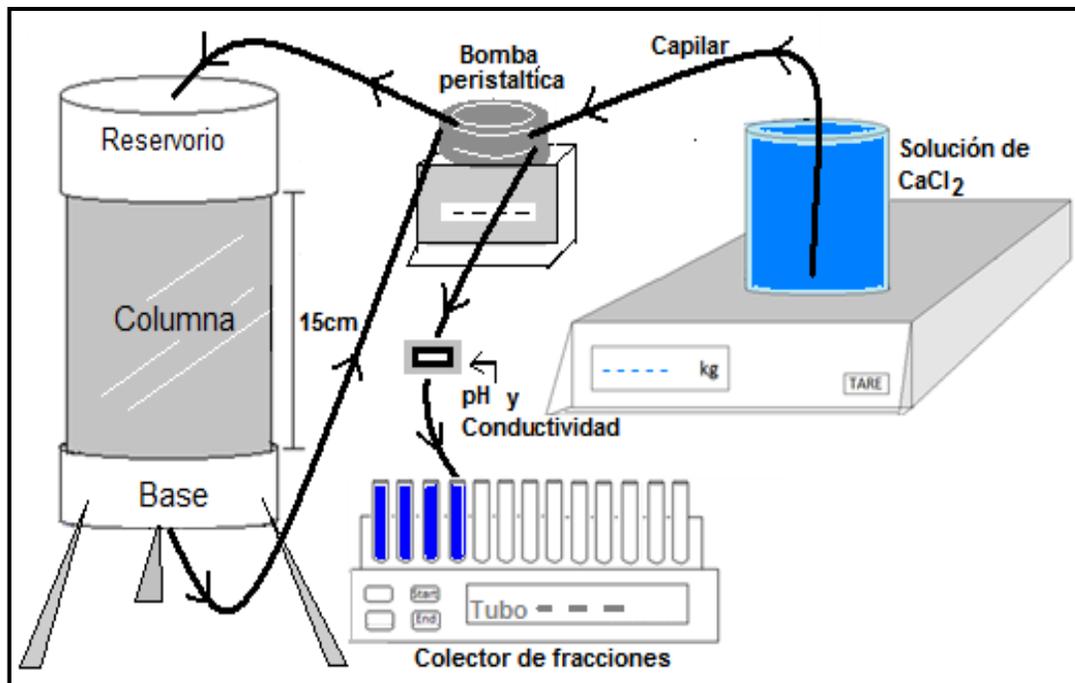


Figura 2.4 Montaje de las columnas sub-superficiales

El suelo removido en cada columna se empleó para determinar las propiedades físicas y químicas que se consideran importantes en el transporte de solutos. Las determinaciones se llevaron a cabo siguiendo los procedimientos establecidos en la Norma Oficial Mexicana 021-RECNAT-2000. Las características que se evaluaron, así como los métodos empleados para tal motivo se muestran en el Cuadro 2.2.

**Cuadro 2.2 Parámetros para la caracterización del suelo en el laboratorio**

<b>Parámetro</b>	<b>Método o equipo de medición</b>
pH	Potenciómetro
Conductividad eléctrica	
Humedad	Gravimetría
Carbono Orgánico Total (COT)	Oxidación húmeda (Walkley y Black)
Textura y granulometría	Método de Bouyoucos
Área superficial específica	Método BET
Conductividad hidráulica	Infiltrómetro Guelph

## 2.3 Ensayos de transporte de solutos a través del suelo

Los ensayos de transporte o desplazamiento se llevaron a cabo mediante la simulación del riego de las columnas. Las condiciones de riego de las columnas fueron seleccionadas para emular en la medida de lo posible las condiciones del campo. Uno de los parámetros más importantes fue el régimen hidrológico empleado para el riego. Dos regímenes hidrológicos fueron usados: el régimen transitorio para las columnas superficiales y el régimen de estado estacionario para las columnas sub-superficiales. Para conocer cómo se mueve el agua a través del monolito de suelo, se hizo uso de un trazador conservativo. Para este experimento, el bromuro de potasio (KBr) fue seleccionado como trazador a una concentración de 0.1M. Así, al monitorear la concentración de bromuro en los lixiviados recolectados en cada riego de las columnas, es posible inferir el movimiento del agua.

Los procedimientos seguidos para los experimentos de transporte en las columnas superficiales se detallan a continuación.

### 2.3.1 Columnas en régimen transitorio

Las columnas fueron colocadas en una mesa de madera que fue adecuada este experimento (Figura 2.5a). Los ensayos de desplazamiento en las columnas superficiales se realizaron en tres etapas:

- 1) **Aplicación del pulso.** Este pulso consintió en un volumen de 950 mL de una solución de  $\text{CaCl}_2$  10 mM. La solución contenía a los tres fármacos y al trazador conservativo de bromuro en concentraciones conocidas (10  $\mu\text{g/L}$  y 0.1M, respectivamente).
- 2) **Riego del suelo mediante la aplicación de una lámina de agua.** Ocho simulaciones de riego. Cada riego consistió en suministrar a la columna 950 mL de la solución de  $\text{CaCl}$  10 mM sin fármacos ni trazador; ello a fin de desplazar a los solutos a través del suelo. Los riegos se aplicaron una vez cada cuatro días -dicho periodo debido a que la mayor evaporación y filtración del agua en este suelo ocurre en los 4 días posteriores a cada riego-, esto con el fin de simular los periodos secos de 21 días entre los riegos que ocurren en el campo. El agua de riego se aplicó por la parte superior de la columna, en un solo evento y con ayuda de un recipiente al cual se le hicieron pequeños orificios en el fondo para simular una regadera. Gracias al uso de este artefacto se evitó la caída abrupta del agua en la superficie del monolito de suelo, lo cual hubiese provocado la alteración de la estructura del suelo por la presión ejercida por la caída del agua (Figura 2.5b). La parte superior de la columna se inundó, formándose una lámina de agua hasta el borde superior de la columna, simulando con ello el riego que se aplica en el campo.
- 3) **Recolección de los lixiviados.** Durante cada evento de riego, el lixiviado obtenido por la parte inferior de cada columna fue recolectado en frascos de vidrio color ámbar de 60 mL. El lixiviado se discretizó en sub-muestras de aproximadamente 30 mL; la toma de cada muestra tuvo una duración de 1 minuto. Para evitar pérdidas de lixiviado a la salida de la columna, una manguera fue conectada al embudo bajo la base de teflón de cada columna y los frascos para tomar la muestra se colocaron bajo dicha manguera (Figura 2.5c). Al concluir cada uno de los riegos, una presión de vacío de 9 mm de Hg se aplicó a las columnas por la parte inferior de la bases; esto se hizo utilizando una bomba móvil de vacío conectada mediante una manguera al embudo de la base de teflón. El vacío fue aplicado a las columnas a fin de extraer el agua remanente en el embudo de la base y para vaciar los macroporos del suelo, que en condiciones de campo liberan el agua a través de flujos laterales o por capilaridad. El agua extraída con el vacío se almacenó también en un frasco de vidrio ámbar.

Todos los frascos con lixiviado se etiquetaron de acuerdo al número de riego y columna correspondiente y se almacenaron en el refrigerador para su posterior análisis. Así mismo, todas las columnas empleadas en el experimento se pesaron antes y después de cada evento de riego. Lo anterior tuvo como objetivo calcular la cantidad de agua retenida por el suelo, mediante la diferencia de pesos, y con ello establecer la repetitividad de cada riego.

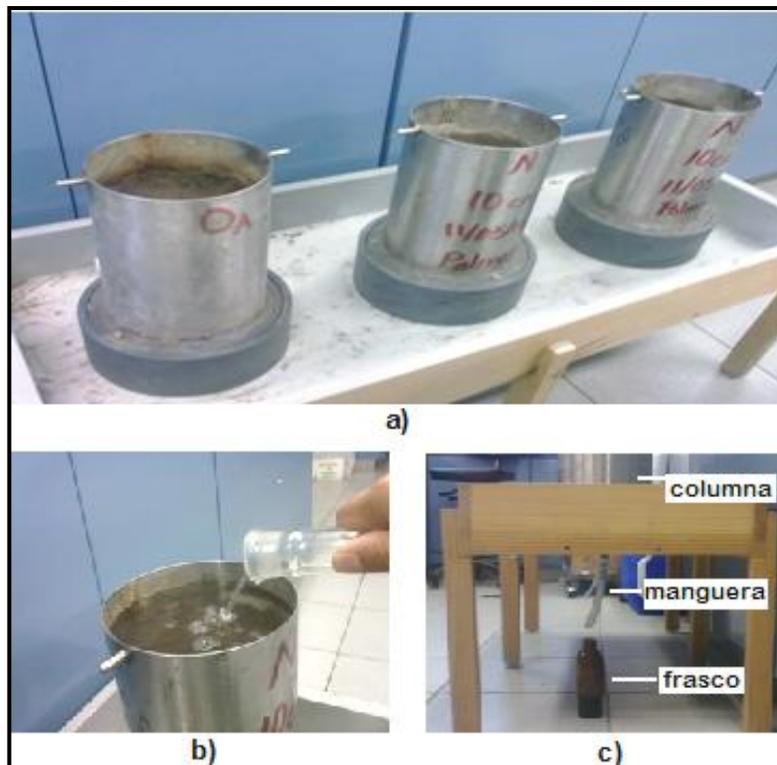


Figura 2.5 Ensayos de riego de las columnas de suelo superficial

### 2.3.2 Columnas en régimen estacionario o permanente

Para los ensayos de riego correspondientes a las columnas tomadas en el suelo sub-superficial, dichas columnas se montaron en un equipo de simulación de lluvia. El experimento se llevó a cabo a una temperatura constante de 20°C. El experimento de transporte de solutos a través del suelo se llevó a cabo en tres etapas, las cuales se explican a continuación:

- 1) **Equilibrio del sistema.** Una vez montada la columna en el simulador de lluvia, la solución 10 mM de  $\text{CaCl}_2$  fue suministrada a la columna a una velocidad de flujo contante (7.5 mL/min). El bombeo de la solución de riego desde el contenedor

hacia la columna se llevó a cabo hasta alcanzar las condiciones que marcan el equilibrio del sistema; esto es, el flujo constante de la solución de riego en la entrada y la salida de la columna (lixiviado) y los valores constantes de conductividad eléctrica y pH en los lixiviados. La fase de equilibrio tuvo una duración de 72 horas, tras las cuales se obtuvo un flujo de entrada y salida al sistema de 7.5 mL/min, y valores de pH y conductividad eléctrica constantes por más de 6 horas (7.8 y 1313  $\mu\text{S/cm}$ , respectivamente).

- 2) **Aplicación del pulso.** Al igual que en el régimen transitorio, para este experimento el pulso consistió en la solución 10 mM de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KBr}$  0.1M y los tres fármacos a concentración de 10  $\mu\text{g/L}$ . En este caso el pulso se agregó en el recipiente donde se alimentó el agua para el riego. Esta etapa duró 27 horas y se suministró a la columna un volumen de 900 mL de solución, a un caudal de 7.5 mL/h.
- 3) **Desplazamiento de los solutos.** Tras concluir el pulso, la solución en el contenedor fue cambiada por la solución con únicamente  $\text{CaCl}_2$  10 mM. La solución se hizo pasar por la columna de suelo durante 650 horas, equivalente a 10.8 volúmenes de poro<sup>1</sup>, a fin de desplazar los fármacos y el trazador. La recolección de muestras de lixiviados se llevó a cabo en tubos de vidrio, los cuales estaban colocado en un colector de fracciones. Este colector de fracciones ayudó a discretizar el lixiviado en una sub-muestra por cada hora.

Todas las muestras se almacenaron a 4°C en cámara fría hasta su posterior análisis.

### 2.4 Métodos analíticos

La determinación del ion bromuro en las muestras de lixiviado se realizó con ayuda de un electrodo de ion selectivo Thermo ORION (9435BN). Para las mediciones se tomaron 5 mL de cada fracción de lixiviados, éstos se depositaron en viales de plástico y se agregó 1 mL de solución estabilizadora de  $\text{NaNO}_3$  5M. El electrodo de ion selectivo se conectó a un potenciómetro y en cada muestra preparada se leyó y registró la lectura en mV. La concentración de bromuro (mg/L) se calculó mediante el método de la curva de calibración.

---

<sup>1</sup> Entendiendo por volumen de poro la relación del volumen vacío en la columna con el volumen de suelo.

## 2.4.1 Determinación de la concentración de los fármacos en los lixiviados

Las muestras de lixiviado se acidificaron con 150  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para alcanzar un pH de 2, entonces, los estándares de recuperación mostrados en el Cuadro 2.3 se adicionaron a todas las muestras. Posteriormente, 3 mL de acetato de etilo grado HPLC se adicionaron a las muestras y se llevó a cabo la extracción de los analitos de la fase acuosa hacia la fase orgánica mediante la agitación a 400 rpm durante 5 minutos. Transcurrido ese tiempo, las fases se dejaron en reposo durante 15 minutos para mejorar la separación, la fracción orgánica (fase superior) se extrajo con una pipeta Pasteur y se colocó en un vial de vidrio limpio.

**Cuadro 2.3 Estándares de recuperación para los fármacos**

Estándar de recuperación	Volumen / concentración de la solución agregada	Cantidad agregada (ng)
4- <i>n</i> -nonilfenol	50 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	500
3,4-D o Ketoprofeno	25 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	250
10,11-dihydrocarbamazepina	100 $\mu\text{L}$ de 1 ng/ $\mu\text{L}$	100

El procedimiento de extracción se repitió dos veces y las fases orgánicas se colocaron en un mismo vial.

Posteriormente se evaporó el acetato de etilo con nitrógeno de ultra alta pureza hasta alcanzar un volumen de 500  $\mu\text{L}$ , entonces el agua remanente en las muestras se removió mediante la adición de  $\text{NaSO}_4$  anhidro granular. Una vez hecho esto, la fracción orgánica libre de agua se transfirió a viales de cromatografía de 2 mL de capacidad, el  $\text{NaSO}_4$  del paso anterior se lavó dos veces con 300  $\mu\text{L}$  de acetato de etilo y se junto con el resto de su extracción.

Una vez más se realizó una evaporación con nitrógeno hasta alcanzar los 100  $\mu\text{L}$  aproximadamente y se adicionaron los estándares internos mostrados en el Cuadro 2.4 a todas las muestras evaporadas y entonces procedió a evaporar las muestras hasta la sequedad. Finalmente, y a fin de hacer a los analitos más volátiles y menos polares, los silil derivados de los compuestos se produjeron mediante el proceso de derivatización. Por un lado, naproxeno y carbamazepina se derivatizaron mediante la adición 25  $\mu\text{L}$  de acetato de etilo y 25  $\mu\text{L}$  del reactivo *N*-terbutildimetilsilil-*N*-metiltrifluoracetamida

(MTBSTFA), mientras que para triclosán se emplearon 25  $\mu\text{L}$  piridina y 35  $\mu\text{L}$  de *N,O* bis(trimetilsilil)triflouracetamida (BSTFA) . La reacción se llevó a cabo en un digestor a 60°C durante 30 minutos.

**Cuadro 2.4 Estándares internos**

Estándar interno	Volumen / concentración de la solución agregada	Cantidad agregada (ng)
Ac. Clofibrico	100 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	1000
D4-4n-nonilfenol	100 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	1000

Finalmente las muestras se llevan a un análisis cromatográfico en un equipo de cromatografía de gases HP 6890N, con una columna capilar de sílica fundida HP5-MS, acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973N. Las condiciones de operación del equipo se muestran en el Cuadro 2.5

**Cuadro 2.5 Condiciones de operación del sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas**

Sistema integral GC-MS	Condición				
Inyector	Modo de inyección		Volumen de inyección		Temp. del puerto
	Splitless		1 $\mu\text{L}$		250 °C
Horno	Rampa de temperatura				
	100 °C por 1 minuto		↑20°C/min		280 °C por 10 minutos
Columna	Longitud	Grosor	Grosor fase estacionaria	Gas acarreador	Flujo de gas
	30 m	0.25 mm	0.25 $\mu\text{m}$	Helio	1 mL/min
Detector de masas	Modo	Temp. Interfase	Temp. Fuente	Temp. cuadrupolo	Energía del electrón
	SIM	250 °C	230 °C	150 °C	-70 eV

## 2.4.2 Determinación de la concentración de los fármacos en el suelo

Para la extracción de los analitos del suelo se empleó el método de extracción acelerada con disolventes. Colocando 5 gramos de suelo de cada una de las columnas, junto con 2 gramos de tierra de diatomeas en celdas de acero del equipo de extracción DIONEX 200 de 22 mL de capacidad. Las condiciones de extracción empleadas se muestran en el Cuadro 2.6. Posteriormente los extractos obtenidos fueron concentrados hasta 3 mL en

un equipo concentrador LABCONCO a 60°C durante 1 hora. En seguida, los extractos concentrados se diluyeron con 20 mL de agua grado HPLC y se hicieron pasar por cartuchos de extracción en fase sólida OASIS HLB (200 mg) con la finalidad de aislar los analitos. Los cartuchos fueron previamente acondicionados pasando 5 mL de acetona dos veces, seguidos por 5 mL de ácido acético al 5%. Una vez en los cartuchos, los analitos fueron eluidos con disolventes: naproxeno y carbamazepina se eluyeron con una solución 60:40 buffer de NaHCO<sub>3</sub> 0.1M y acetona, ajustado a pH de 10 con NaOH; por su parte triclosán se eluyó con 6 mL de una solución 1:1 acetona:diclorometano. En la fase que contiene a naproxeno y carbamazepina, los analitos fueron transferidos de la fase acuosa del buffer a una fase orgánica agregando acetato de etilo. A partir de este punto, la preparación de las muestras para el análisis cromatográfico es igual al descrito arriba para las muestras líquidas.

**Cuadro 2.6 Condiciones de extracción de los analitos en el suelo**

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

En la siguiente figura (2.6), se muestra el diagrama de flujo de las técnicas de extracción y derivatización desde suelo y agua para los fármacos ácidos (Carbamazepina y Naproxeno) y el fenólico (Triclosán).

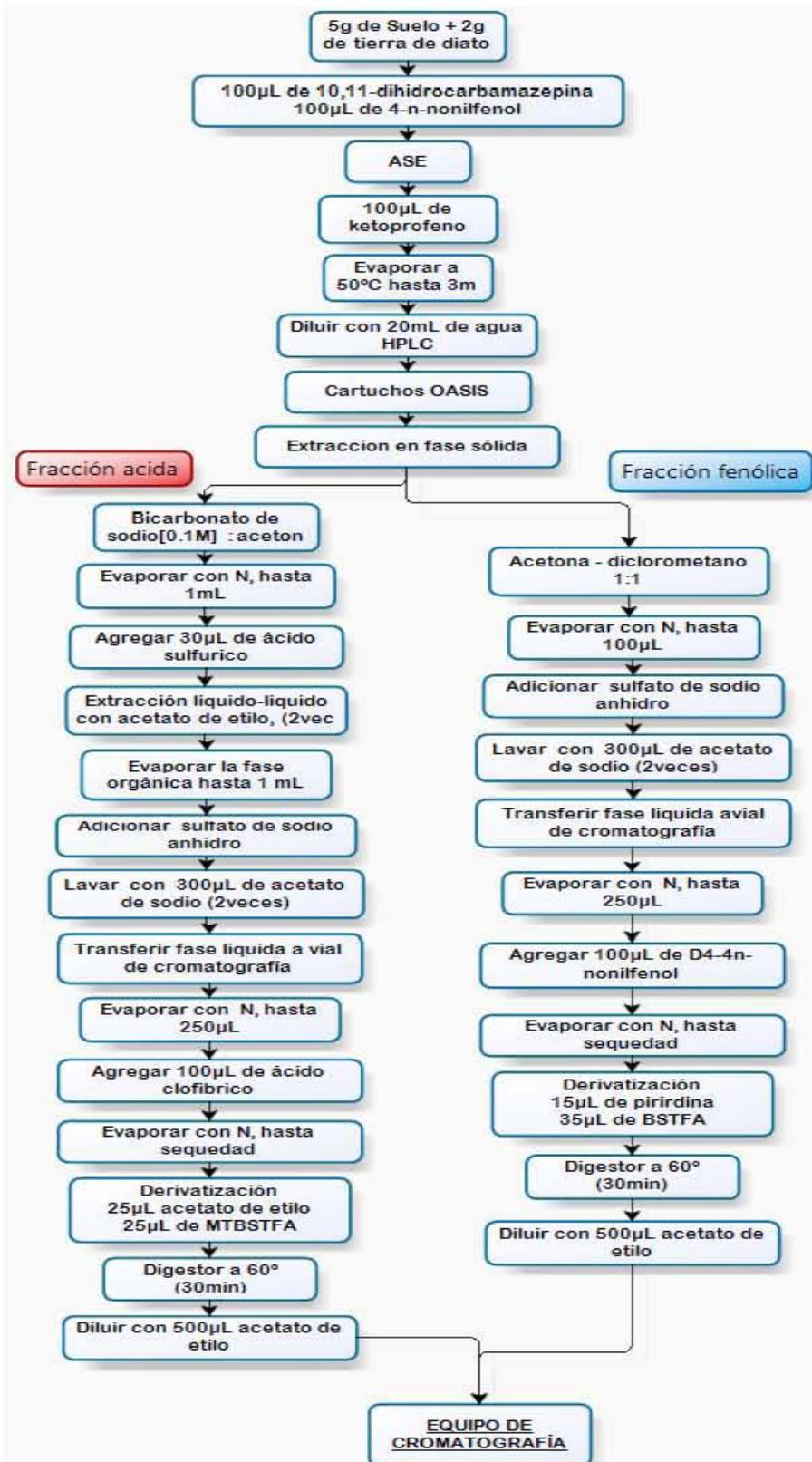


Figura 2.6 Diagrama de flujo de la técnica analítica para la determinación de los fármacos en agua y suelo

## 2.5 Análisis de los resultados

Para el análisis de los resultados obtenidos en el experimento con columnas superficiales se construyeron las curvas de elusión de los solutos saliendo de la columna. La curva de elusión expresa la concentración relativa de los solutos ( $C_t/C_0$ : concentración en el tiempo  $t$  dividida entre la concentración inicialmente adicionada a la columna a través del pulso) con respecto al volumen lixiviado de la columna normalizado con el volumen de poro del suelo. El volumen de poro ( $V_p$ ) se calculó para cada columna mediante la siguiente ecuación:

$$V_p = P \times h \quad (1)$$

Donde  $P$  es la porosidad del suelo (%) y  $h$  es la humedad del suelo ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ), el volumen de poro se asume como adimensional.

A partir de las curvas de elusión se determinó el retardo en el transporte de los compuestos a través de la comparación visual del centro de gravedad de las curvas de elusión de los fármacos contra la del bromuro.

Los parámetros de transporte para las columnas tomadas a 40 cm de profundidad fueron determinados tanto para el trazador bromuro, como para cada fármaco usando el programa computacional CXTFIT 2.1, el modelo fue usado en modo inverso (Toride *et al.*, 1999). La resolución de la ecuación general de transporte de solutos a través del suelo fue ajustada a los datos obtenidos para cada soluto y asumiendo que la adsorción de los fármacos sigue un comportamiento lineal. El coeficiente de retardo  $R$  del trazador bromuro (el cual no es adsorbido por el suelo) fue ajustado a 1 y los parámetros hidrodispersivos del suelo, coeficiente de dispersión  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) y fracción móvil de agua  $f$ , fueron obtenidos. A partir de estos parámetros, el coeficiente de retardo  $R$  fue obtenido para cada fármaco empleando las concentraciones obtenidas en los lixiviados a lo largo del experimento.

## CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 La caracterización del suelo y su influencia en el transporte de los contaminantes

Los resultados de la caracterización del suelo se muestran en el Cuadro 3.1. Los parámetros que destacan por su importancia en el transporte de los contaminantes a través del suelo son: el pH, el contenido de carbono orgánico total (COT) y de arcillas, la conductividad eléctrica (CE), la conductividad hidráulica y el área superficial, entre otros.

**Cuadro 3.1 Resultados de la caracterización de los suelos**

Parámetro	85 años bajo riego		0 años bajo riego
	10 cm	40 cm	10 cm
pH	8.01	8.14	7.2
COT (mg/g)	26	16	8.8
CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1792	1601	711
Textura	Franco arcillosa	Franco arcillosa	Franco arenosa
Arena (%)	13	12	26.5
Limo (%)	38	43	48.5
Arcilla (%)	49	45	25
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	66	115	61.8
Conductividad hidráulica ( $\text{cm}/\text{h}$ )	1.3	1.0	2.0
<b>Concentración inicial de los fármacos en el suelo (<math>\mu\text{g}/\text{kg}</math>)</b>			
Naproxeno	3.2	0.7	<LDD
Carbamazepina	4.8	1.4	<LDD
Triclosán	7.7	3.1	<LDD

<LDD: debajo del límite de detección

### 3.1.1 El pH

El pH es un indicador de la acidez de una sustancia y un factor determinante en la biodegradación y transporte de contaminantes a través del suelo. En el caso de los contaminantes orgánicos, éstos pueden disociarse en el agua o el suelo, dependiendo de los grupos funcionales contenidos en sus moléculas; aquellos que se comportan como ácidos débiles se disocian a través de la pérdida de protones. De esta manera, se puede determinar una constante de disociación acida ( $pK_a$ ) para compuestos que en su molécula cuentan con grupos funcionales como carboxilo, amida o alcohol. Debido a lo anterior, fármacos como Naproxeno, Carbamazepina y Triclosán pueden existir en diferentes estados iónicos (catiónico, neutro o aniónico) en función del pH de la matriz.

Con lo antes mencionado, y conociendo tanto el pH del suelo (Cuadro 3.1) como los valores de  $pK_a$  de los tres fármacos, se puede predecir el comportamiento de cada compuesto con respecto al pH del suelo:

- 1) Naproxeno, con un valor de  $pK_a$  igual a 4.1 (Cuadro 2.1) se disocia al valor de pH de los suelos estudiados, de tal manera que a mayor valor de pH del suelo mayor número de moléculas están disociado. Las moléculas disociadas se encuentran como carboxilato, que al haber perdido un protón son aniones. Lo anterior puede resultar en la dificultad para que estas moléculas se retengan en el suelo debido a la fuerza de repulsión que ejercen las partículas del suelo con carga predominantemente negativa (*i.e.* materia orgánica y arcillas). En última instancia, este fenómeno puede facilitar la migración del contaminante disociado a través de la columna de suelo.
- 2) Triclosán muestra un valor de  $pK_a$  de 8.4 (Cuadro 2.1), el cual es cercano al valor de pH del suelo. Para este compuesto, no todas las moléculas se disocian al pH de la matriz por lo que una fracción de ellas se encuentra en estado disociado, mientras que el resto están en su forma neutra. En el Cuadro 3.2 se muestra la fracción de moléculas disociadas de cada compuesto en los tres suelos estudiados. Es por lo anterior que se espera que la fracción de moléculas en estado neutro de Triclosán se retenga en el suelo por fenómenos como la parición, mientras que la fracción disociada y de carga negativa puede tener el mismo destino que el naproxeno.

- 3) Carbamazepina tiene el valor más alto de  $pK_a$  13.9 (Cuadro 2.1) y se le considera como una base débil, la cual necesita un pH muy básico en el suelo para llegar a disociarse; del mismo modo, bajo condiciones ácidas en el suelo puede pasar a su forma protonada. Por lo anterior, se espera que la totalidad de las moléculas de Carbamazepina se encuentren en estado neutro a los valores de pH de los tres suelos caracterizados. Debido a lo anterior, se prevé que este compuesto se retenga en el suelo a través de la partición hacia la fracción hidrófoba de la matriz sólida.

**Cuadro 3.2 Fracción de moléculas neutras de los fármacos en el suelo**

pH Suelo	Carbamazepina	Triclosán	Naproxeno
8	1.0	0.71	$1.1 \times 10^{-4}$
8.1	1.0	0.71	$1.2 \times 10^{-4}$
7.2	1.0	0.94	$7.1 \times 10^{-4}$

Las fracciones presentadas en el Cuadro anterior (3.2) se calcularon mediante la ecuación (2) que se muestra a continuación:

$$\alpha^{\circ} = 1 / (1 + 10^{pH-pK_a}) \quad (2)$$

A la luz de los resultados mostrados, si el transporte de los compuestos a través del suelo dependiera sólo del valor de pH en la matriz, los compuestos se movilizarían en el siguiente orden ascendente: Naproxeno > Carbamazepina > Triclosán.

### 3.1.2 Carbono Orgánico Total (COT)

Actualmente, se sabe que la materia orgánica del suelo favorece la retención de numerosos contaminantes en la matriz sólida, entre ellos los fármacos. Al respecto, Lapen *et al.* (2008) mencionan que algunos fármacos se retienen en la parte superficial de los suelos, donde hay un mayor contenido de materia orgánica. Esta materia orgánica está compuesta por una compleja mezcla de carbohidratos, lípidos y aminoácidos. Por otra parte, Chefetz *et al.* (2008) encontraron que fármacos con anillos aromáticos y estructuras de resonancia, como Carbamazepina y Naproxeno se retienen más en la capa sub-superficial del suelo. Los autores atribuyeron este comportamiento a la diferencia estructural de la materia orgánica entre las dos capas del suelo. La materia orgánica en las capas sub-superficiales del suelo se conoce como materia orgánica humificada y está

## Resultados y discusión

compuesta por moléculas orgánicas con complejas estructuras aromáticas polimerizadas (e.g. ligninas). Estas sustancias humificadas se producen por el metabolismo de la materia orgánica sencilla, el cual puede darse por periodos de 1 a 3 años (Hans y Fassbender, 1994). En el caso de suelos que se riegan con agua residual, la materia orgánica humificada puede llegar al suelo a través del agua de riego.

Al observar el contenido de carbono orgánico de los suelos estudiados (Cuadro 3.1) se puede anticipar que el suelo con mayor potencial para retener a los compuestos es la capa superficial del suelo con 85 años bajo riego. La partición de los compuestos hacia el suelo se puede predecir a través del coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ), el cual determina la fracción de moléculas que migra desde una fase polar, como el agua, hacia una menos polar, como el suelo. Los valores del  $\log K_{ow}$  de los compuestos seleccionados para este estudio (Cuadro 2.1) muestran que, si la retención de los compuestos en el suelo se llevara a cabo exclusivamente por su partición hacia la materia orgánica, el orden de retención sería: Triclosán > Carbamazepina > Naproxeno. El orden de retención propuesto es consistente con lo encontrado por Durán (2009), quien reportó la presencia y acumulación de algunos fármacos en suelos regados con aguas residuales durante 90 y 10 años en el Valle de Tula (Cuadro 3.3). El autor reporta mayor acumulación de los compuestos menos polares y que esta acumulación es mayor en la capa superficial del suelo. Así mismo, se propone llevar a cabo estudios de transporte de los compuestos a través del suelo a fin de elucidar de manera precisa la movilización de los compuestos a través de los suelos estudiados.

**Cuadro 3.3 Concentración de fármacos en suelos regados con agua residual en el Valle de Tula**

Fármaco	Suelo regado 90 años		Suelo regado 10 años	
	superficial	sub-superficial	superficial	sub-superficial
Carbamazepina (ng/g)	6.14	3.79	4.74	2.55
Naproxeno (ng/g)	0.35	0.43	0.27	<LDD
Triclosán (ng/g)	14.8	12.2	10.5	0.92

### 3.1.3 Conductividad eléctrica

La Conductividad Eléctrica (CE), es una medida que refleja la concentración de sales, debido a su capacidad de conducir la corriente eléctrica; la medición se puede llevar a cabo tanto en matrices líquidas como en el suelo. Al igual que para medir pH, la medición de CE en el suelo requiere extraer a los iones de la matriz líquida con agua o simplemente con la preparación de una suspensión de suelo. La CE del suelo es un parámetro que impacta la retención de los contaminantes en el suelo, especialmente los menos polares. De acuerdo con Williams y Adamsen (2006), la retención de contaminantes orgánicos es mayor en los suelos con mayor CE, ya que al entrar en contacto con el agua el suelo comienza a liberar las sales solubles hacia la fase líquida donde se encuentran los contaminantes orgánicos. Debido al enriquecimiento de sales en la fase líquida se propicia un aumento en su fuerza iónica, bajo esas circunstancias los compuestos apolares tenderán a migrar hacia la fase sólida con más fuerza y rapidez que las que se pueden observar en suelos con menor CE.

En los suelos estudiados, los iones liberables o intercambiables más comúnmente encontrados son: el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio el cloruro, el sulfato, el bicarbonato y el carbonato. A fin de evitar un lavado excesivo de las sales del suelo y con ello la creación de un artefacto, se empleó para el riego una solución con fuerza iónica similar a lo que se ha observado en el campo, aunque no contiene a todos los iones presentes en el agua residual o el suelo ( $\text{CaCl}_2$  10 mM).

### 3.1.4 Conductividad hidráulica

La conductividad hidráulica es la capacidad del suelo para permitir el flujo de agua a través de un área específica durante un periodo determinado. La conductividad hidráulica es afectada por: a) la textura del suelo; b) la presencia de flujos preferenciales; c) la estructura del suelo; d) el contenido de materia orgánica; e) la presencia de horizontes de baja permeabilidad en el perfil del suelo (Núñez, 2000).

Para este estudio, en el suelo con menor conductividad hidráulica (85 años bajo riego) se puede presentar una mayor retención de los compuestos, debido al mayor tiempo de contacto entre el suelo y los compuestos). Este mayor tiempo de contacto entre las fases puede resultar en una alta adsorción o degradación de los compuestos. En contraste, en

el suelo con la mayor permeabilidad (0 años bajo riego) se espera una mayor movilidad de los compuestos. Los argumentos anteriores pueden aplicar solamente en los casos cuando la adsorción de los compuestos al suelo no se da de manera instantánea, pues en esos casos, los compuestos quedan retenidos en el suelo superficial de manera inmediata sin importar el tiempo de contacto entre el agua y la matriz sólida (Stein *et al.*, 2007 y Xu *et al.*, 2008).

### 3.1.5 Textura

La textura del suelo se refiere a la distribución del tamaño de las partículas del suelo. Ésta se divide en términos de la fracción de cada tamaño de partículas, siendo la clasificación más utilizada la que separa la fracción mineral del suelo en arena, limo y arcilla. En el transporte de solutos a través del suelo, la textura y la conductividad hidráulica del suelo se encuentran muy ligadas, de manera tal que un alto contenido de arcillas resulta en una baja conductividad hidráulica.

Debido a las características de cada uno de los suelos en estudio, se esperan diferentes comportamientos, por ejemplo: En el caso del suelo con 0 años bajo riego, se puede presentar una alta movilidad de los compuestos debido al bajo contenido de arcillas y materia orgánica, donde los fármacos pueden ser retenidos. Por otra parte, la elevada concentración de limos en el suelo prístino puede resultar en su inestabilidad estructural, formación de costra superficial, apelmazamiento y movimiento deficiente del agua (Porta y López, 2003). Así mismo, en este suelo se puede esperar una menor actividad microbiana que en el suelo regado debido a la baja penetrabilidad del aire.

Para el caso del suelo con 85 años bajo riego, el cual es principalmente arcilloso, puede esperarse una importante retención de agua y a su vez la retención de los fármacos a través de enlaces con los minerales arcillosos (e.g. Fe, Al y Si) o los grupos OH que se encuentran en las superficies reactivas de las arcillas (Aquino *et al.*, 2011). Así mismo, suelos con mayor contenido de arcillas tienen a contar con altas concentraciones de materia orgánica humificada, ya que las arcillas funcionan como núcleos de condensación de esta clase de material orgánico.

### 3.1.6 Área superficial específica

Las partículas de suelo tienen la capacidad de retener a un soluto por efecto de adsorción física. Esta adsorción física se produce en toda el área superficial expuesta de las partículas y se expresa en unidades de área por la masa de analizada (Bear, 1972).

Las diferentes partículas del suelo (e.g. arena, limo, arcilla y materia orgánica) presentan diferentes grados de área superficial específica. Por ejemplo, las arenas que son partículas esféricas de 2 mm de diámetro y densidad de  $2.65 \text{ g/cm}^3$  en promedio, cuentan con un área superficial específica de aproximadamente  $11 \text{ cm}^2/\text{g}$ , mientras que partículas de 0.002 mm pueden tener áreas superficiales de  $11,300 \text{ cm}^2/\text{g}$ . En este sentido, partículas tan pequeñas como las arcillas pueden ser más efectivas para retener a los compuestos en comparación a otras más grandes como las arenas, todo ello en función del área superficial específica (Rowell, 1994).

### 3.1.7 Concentración de los fármacos en el suelo

En el Cuadro 3.1 se puede observar que los tres compuestos se hallan presentes en la capa superficial y la sub-superficial de suelo con 85 años bajo riego. Ello puede explicarse por la continua introducción de los compuestos al suelo a través del prolongado riego con agua residual cruda. Por otra parte, no se encontraron trazas de los compuestos en el suelo de temporal, por lo que éste se cataloga como prístino en función de la presencia de los contaminantes. Debido a lo anterior, es posible que ocurra la liberación de los compuestos durante el riego de las columnas con suelo regado durante 85 años.

### 3.1.8 Capacidad intercambio catiónico.

Una de las propiedades más relevantes del suelo como amortiguador de contaminantes es su capacidad de intercambiar iones con la fase líquida. El suelo, al ser un almacenador de cationes debido a la carga negativa prevalente en la matriz sólida intercambia principalmente cationes con la fase líquida. La cantidad de iones positivos que pueden ser intercambiados por el suelo, expresados en función a su superficie, volumen o masa del coloide se denomina capacidad de intercambio catiónico (CIC), (Adams, 1995).

Para este estudio, la capacidad de intercambio catiónico de los suelos seleccionados no impacta de manera significativa en el transporte de los contaminantes a través del suelo ya que estas moléculas se encuentran en estado neutro o como aniones. No obstante, la CIC observada en los suelos estudiados, la cual puede clasificarse como media-alta tiene un efecto importante en el amortiguamiento del pH en el suelo, lo cual garantiza que la fracción disociada de los compuestos se mantiene estable durante el experimento. Es

decir mantiene una baja disociación de los compuestos evitando la formación de especies aniónicas que serían repelidas con mayor rapidez a través del suelo.

### 3.2 Ensayos de transporte en columnas de suelo superficial

Los resultados obtenidos en los ensayos de desplazamiento en las columnas con suelo superficial se analizaron sin recurrir a un modelo de transporte, ya que no se contó con la información de una condición límite, a saber, la velocidad de infiltración del agua a través del suelo. No obstante, es posible obtener una importante discusión de los resultados y con ello llegar a conclusiones significativas de lo que ocurre en el campo. A continuación se da a conocer el análisis de los resultados alcanzados en los ensayos de movilidad del trazador bromuro y de los fármacos estudiados en las columnas de suelo; así mismo, se lleva a cabo un balance de masas y con base en ello se mencionan los procesos que pueden estar participando en el destino de los compuestos en la matriz sólida.

#### 3.2.1 Movimiento del trazador bromuro a través del suelo

En la Figura 3.1 se muestran las curvas de elusión del trazador de bromuro obtenidas para el suelo regado con agua residual y el prístino. En las curvas de elusión se relaciona la concentración relativa del soluto ( $C_t/C_0$ , siendo  $C_t$  la concentración en el tiempo  $t$  y  $C_0$  la concentración inicial) con el volumen de lixiviado acumulado en el tiempo  $t$  y normalizado con el volumen de poro.

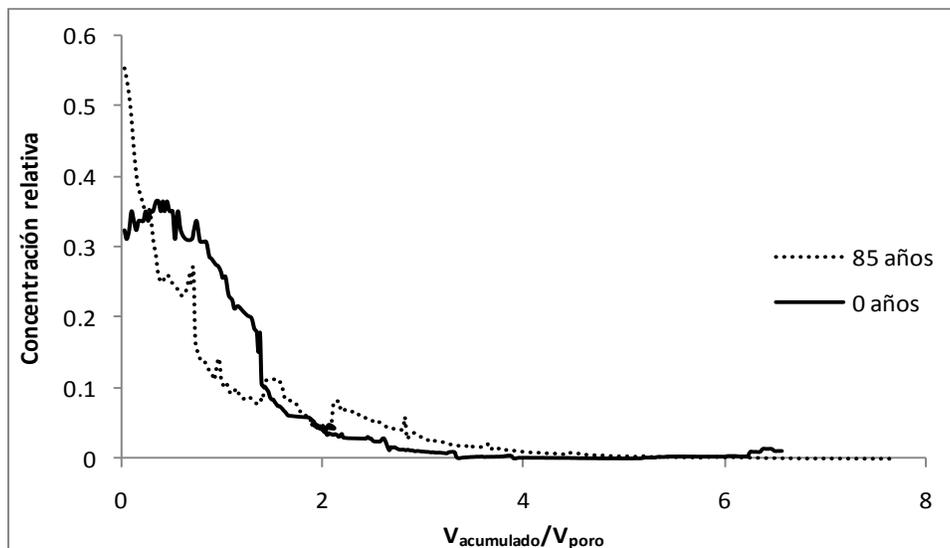


Figura 3.1 Curvas de elusión del trazador conservativo bromuro correspondientes a cada suelo estudiado

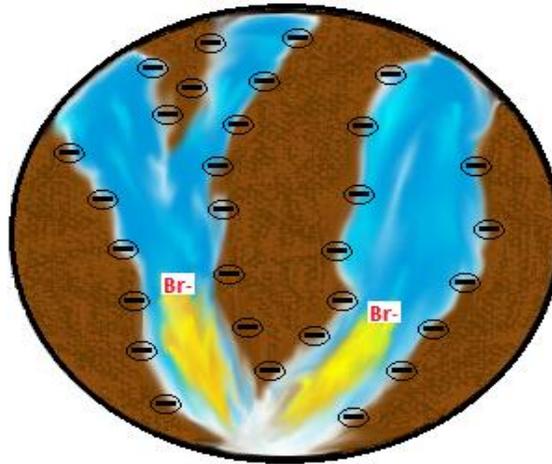
Las curvas de elusión indican el orden en que los solutos salen de la columna que contiene a la fase reactiva que es el suelo; por ello, es posible hacer un símil entre las curvas de elusión generadas en esta clase de experimentos y las obtenidas en el análisis por cromatografía.

En la Figura 3.1 se muestra sólo una curva de elusión de bromuro por cada suelo debido a que el comportamiento del bromuro fue similar en cada caso. Un análisis de varianza demostró, con un 95% de confianza, que no hay diferencias significativas entre los datos obtenidos para las tres curvas de elusión. Esta repetitividad de los resultados no es tan común como se puede pensar, ya que la heterogeneidad del suelo resulta frecuentemente en la falta de reproducibilidad de los resultados entre las réplicas. Para el suelo con 85 años bajo riego, la curva de elusión de bromuro muestra una salida rápida del trazador. En los experimentos de transporte, la forma de la curva de elusión indica cómo se lleva a cabo el movimiento del agua y los solutos a través de la red porosa del suelo. Una curva de elusión con forma de campana gaussiana da fe de un movimiento uniforme de los solutos a través de la columna de suelo (Prado *et al.*, 2011). En contraste, una curva de elusión con forma asimétrica –como ocurre para los suelos probados– es evidencia de un movimiento no equilibrado de los solutos a través del suelo (Melamed *et al.*, 1994). El movimiento no-uniforme del agua y los solutos a través del suelo puede ser atribuido a dos causas: a) la presencia de flujos preferenciales en el monolito de suelo (Simunek *et al.*, 2003) y b) las fuerzas de repulsión electrostática entre el anión bromuro y las partículas del suelo con carga negativa (*i.e.* las arcillas y la materia orgánica) (Prado *et al.*, 2009).

En la red porosa del suelo, los flujos preferenciales ocurren como consecuencia de la presencia de raíces y rocas, de la actividad de la macrofauna del suelo (*e.g.* lombrices, hormigas, escarabajos) y/o de la labranza del suelo (Galantini *et al.*, 2006). Estos flujos preferenciales pueden consistir ya sea de un solo canal que atraviesa el perfil del suelo o de una compleja conectividad de los poros en la matriz del suelo. Los flujos preferenciales ocasionan el fácil movimiento vertical del agua a través del suelo.

Por otra parte, la repulsión electrostática del anión por las partículas negativas del suelo, también conocida como exclusión aniónica puede ocurrir de manera simultánea a los flujos preferenciales. Dicho fenómeno implica que el trazador bromuro no viaja disperso de manera homogénea en el agua sino que su movimiento ocurre predominantemente en el frente de infiltración que se moviliza en la red porosa del suelo (Figura 3.2). Esto trae

como resultado la rápida salida del trazador desde la columna, viéndose reflejado en la forma pronunciada de la curva de elusión (Melamed *et al.*, 1994).



**Figura 3.2 Representación esquemática de la exclusión aniónica (repulsión entre las cargas negativas del suelo y el Br-)**

La exclusión aniónica del trazador por el suelo ha sido previamente reportada en suelos similares a los aquí estudiados (Porta y López, 2003, García-Gutiérrez *et al.*, 2003). La fuerza con la que ocurre la exclusión aniónica puede cuantificarse en función de los volúmenes de poro que el soluto cargado es empujado hacia el frente de infiltración (Figura 3.2), ello a través de la ecuación (3) (Dousset *et al.*, 2007):

$$V_{ex} = (B_M * V_R) / V_p \quad (3)$$

Donde:  $V_{ex}$  es el volumen de exclusión aniónica ( $\text{cm}^3$ ),  $V_R$  es el volumen de exclusión debido a la arcilla ( $\text{cm}^3$ ),  $B_M$  es la fracción de arcilla presente en el suelo (adimensional),  $V_p$  es el volumen de poro en la columna de suelo (adimensional). Gracias a esta ecuación es posible calcular solo la repulsión aniónica ejercida por las arcillas, ello ya que las cargas negativas correspondientes a la materia orgánica son más débiles y en consecuencia, más difícilmente cuantificables. No obstante, dicho cálculo es suficiente para estimar satisfactoriamente la exclusión aniónica que sufren los compuestos. En el caso de los suelos estudiados, el volumen de exclusión aniónica del bromuro calculado en el suelo con 85 años bajo riego fue de  $0.18 \text{ cm}^3$ , mientras que en el suelo prístino, se encontró un valor de  $0.09 \text{ cm}^3$ . Lo que sugiere que la salida más rápida del bromuro en el suelo con 85 años bajo riego se debe a la exclusión aniónica del trazador más que a la presencia de flujos preferenciales. Por otra parte, la curva de elusión de bromuro obtenida

para el suelo de temporal evidencia una salida menos abrupta del anión en la columna. Contrario al suelo con 85 años bajo riego, en el suelo prístino los contenidos de arcilla y materia orgánica son significativamente menores (Cuadro 3.1), por lo que hay pocas partículas con carga negativa. Este hecho deja claro que la salida anticipada del trazador bromuro en el suelo prístino se debe casi de manera exclusiva a fenómenos físicos (flujos preferenciales o alta conexión entre los poros), más que a la exclusión aniónica, mientras que en el suelo regado, la rápida salida del bromuro es debida a los procesos físicos y químicos actuando de manera simultánea (Li *et al.*, 2007).

El fenómeno de exclusión aniónica puede presentarse para otros contaminantes que se encuentren en su forma iónica negativa al pH del suelo, por ejemplo para el anti-inflamatorio Naproxeno y la fracción ionizada del agente antiséptico Triclosán.

El balance de masa del bromuro se llevó a cabo comparando la cantidad de bromuro suministrada a cada columna y la recuperada en los lixiviados. Se concluyó que no hubo producción, degradación o acumulación del trazador conservativo durante los experimentos.

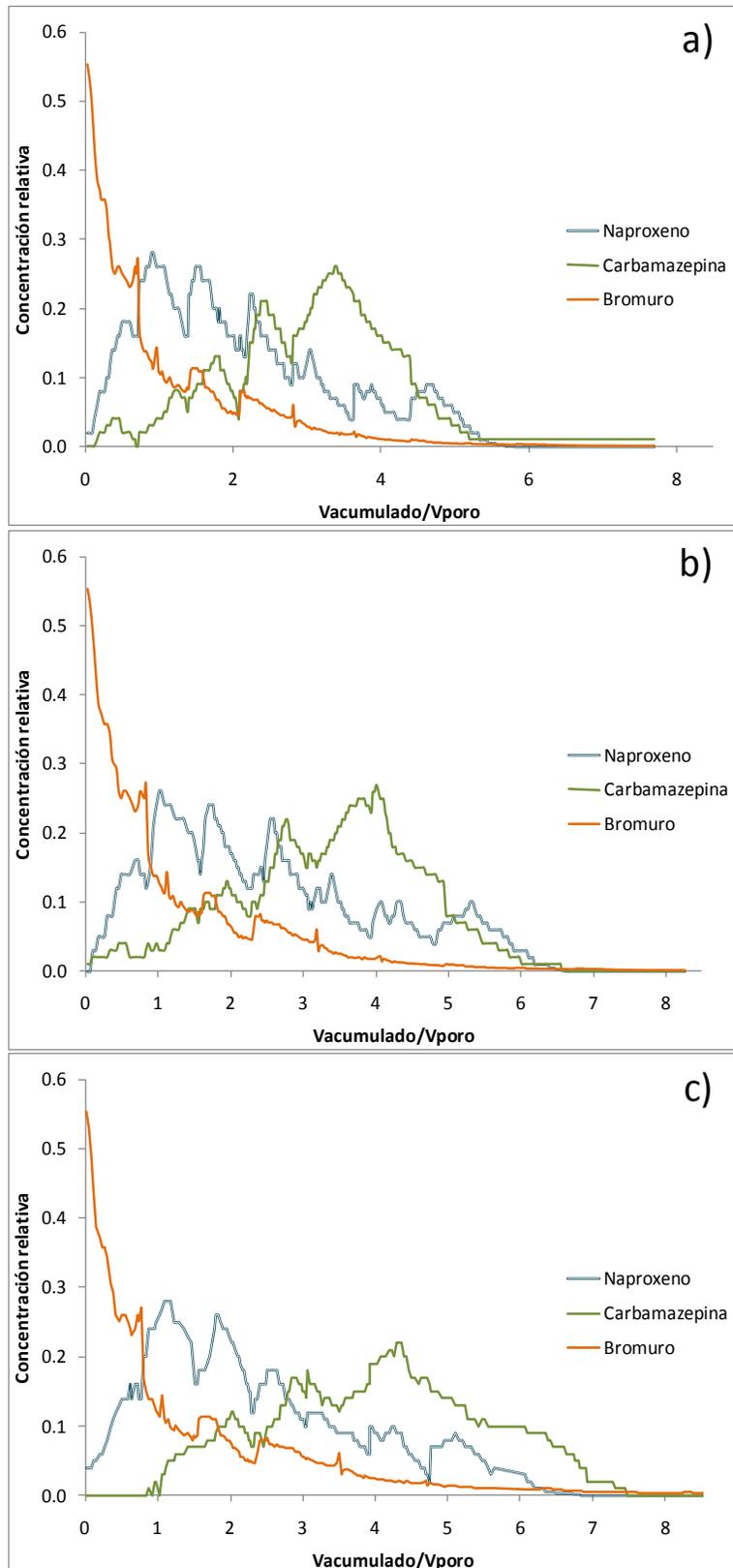
### **3.2.2 Transporte de los fármacos a través de la columna de suelo**

En esta sección se describe el fenómeno de transporte de los tres fármacos en los suelos estudiados: a) regado con agua residual y b) el prístino o de temporal; siendo en ambos casos el método de estudio el régimen transitorio.

#### **3.2.2.1 Suelo regado con agua residual**

La Figura 3.3 muestra las curvas de elusión de Naproxeno, Carbamazepina y el trazador bromuro, correspondientes a las columnas de suelo con 85 años bajo riego. La curva de elusión del agente antiséptico Triclosán no pudo ser obtenida porque éste no se detectó en ninguna muestra de los lixiviados. Las curvas de elusión de los compuestos obtenidas en las tres columnas del mismo suelo (Figura 3.3 a, b y c) muestran consistencia entre ellas, por lo cual pueden considerarse como réplicas verdaderas. Como se mencionó antes, esta repetitividad es una condición no muy fácil de alcanzar si se considera la heterogeneidad del suelo.

## Resultados y discusión



**Figura 3.3** Curvas de elusión de los fármacos correspondientes al suelo regado con agua residual

Las curvas de elusión de los compuestos muestran la salida de los fármacos posterior a la del trazador. Esto indica que los compuestos estudiados tienen una interacción con el suelo, la cual retarda su salida de la columna. Así mismo, se observa en la Figura 3.3 que el transporte de Carbamazepina a través del suelo tiene un mayor retardo que el de Naproxeno. El retardo de la movilidad de los compuestos se debe a que las moléculas de éstos interactúan física o químicamente con las partículas del suelo. Uno de los fenómenos que produce la retención de los solutos en el suelo y con ello el retardo de su movilidad es la adsorción. La adsorción es un fenómeno mediante el cual una partícula (adsorbato) es atraída y retenida en la superficie de otra (adsorbente), ello a través de interacciones electrostáticas (fisisorción) o mediante enlaces químicos (quimisorción) (Tubert y Talanquer., 1997). Estudios previos han encontrado que de diversos fármacos (entre ellos, los aquí estudiados) pueden adsorberse en suelos con características similares a los

empleados para este trabajo –incluso también para otros muy diferentes- (Scheytt *et al.*, 2006, Xu *et al.*, 2009b). Los mencionados estudios apuntan a la adsorción como el fenómeno que determina el retardo del movimiento de los solutos orgánicos e inorgánicos a través del suelo, los cuales en algunos casos llegan a quedar no solamente retenidos sino confinados dentro de la matriz sólida (Ternes *et al.*, 2004).

Hoy en día se sabe que tanto Naproxeno como Carbamazepina se adsorben principalmente en la fracción orgánica del suelo (*i.e.* la materia orgánica) (Chefetz *et al.*, 2008). Ello ya que estos compuestos, al ser hidrófobos migran desde la fase polar acuosa hacia el suelo, donde quedan retenidos en la fracción menos polar de la matriz sólida. Es por lo anterior que el retardo en el transporte a través del suelo de ambos compuestos puede atribuirse a su adsorción en la matriz sólida. Aun cuando Naproxeno se encuentra como anión, el resto de la molécula es hidrófoba y la partición se puede llevar a cabo, aunque en menor medida que para Carbamazepina.

En las tres columnas se observó que la salida de Naproxeno ocurre antes que la de Carbamazepina, lo cual indica que el antiepiléptico es retenido en mayor medida por el suelo que Naproxeno. De acuerdo con Durán-Álvarez *et al.* (2012) Carbamazepina presenta un mayor coeficiente de adsorción que Naproxeno en este mismo suelo. Al permanecer en su estado no ionizado, la adsorción de Carbamazepina en el suelo no ocurre a través de fuerzas electrostáticas, sino por dos mecanismos: a) la partición del compuesto hidrófobo desde la fase líquida hacia la fracción orgánica del suelo; y/o, b) las interacciones químicas entre la estructura de resonancia dentro de la molécula de Carbamazepina y la materia orgánica de tipo aromático en el suelo. La simple partición del antiepiléptico hacia la materia orgánica puede llevarse a cabo dada la alta hidrofobicidad del compuesto, tal y como señala su valor de la coeficiente de partición octanol-agua (Cuadro 2.1). La alta hidrofobicidad del compuesto propicia que éste migre desde la fase líquida polar hacia las zonas menos polares del suelo, como la materia orgánica aromática, *e.g.* las ligninas, las quinonas y otros compuestos poliaromáticos (Chefetz y Maoz, 2010). Por otra parte, la adsorción del compuesto en el suelo a través de interacciones químicas entre los grupos aromáticos puede llevarse a cabo mediante enlaces  $\pi$ - $\pi$  entre los electrones de los anillos aromáticos en la molécula de Carbamazepina y los grupos aromáticos de la materia orgánica humificada del suelo (Williams *et al.*, 2006, Choi y Bui *et al.*, 2010, Chefetz y Maoz, 2010). Debido a la acción de los dos fenómenos descritos, la adsorción de Carbamazepina al suelo puede

considerarse instantánea y fuerte, lo cual explica el retardo del transporte observado para este compuesto.

En el caso de Naproxeno, dado que la molécula se encuentra en su estado ionizado negativo al pH del suelo, la adsorción en la matriz sólida no es tan fuerte como la que ocurre para Carbamazepina (Chefetz y Maoz, 2010). Lo anterior se debe a que Naproxeno, al igual que el trazador, experimenta exclusión aniónica por parte de las partículas del suelo cargadas negativamente, disminuyendo con ello la capacidad de adsorberse en la matriz sólida. Aun cuando Naproxeno experimenta exclusión aniónica, éste no se mueve tan rápidamente por la columna como el bromuro. Como se mencionó antes, esto se debe a que gran parte de la molécula del anti-inflamatorio es orgánica (Cuadro 2.1) y debido a ello, la parte orgánica de la molécula puede experimentar tanto la partición al suelo como la adsorción en la materia orgánica de la matriz sólida. Ciertamente, la fracción orgánica de la molécula de Naproxeno cuenta con un doble anillo aromático, por lo que, al igual que Carbamazepina, los enlaces  $\pi$ - $\pi$  entre la molécula y la materia orgánica aromática en el suelo pueden llevarse a cabo. No obstante, los enlaces no se forman tan libremente como ocurre para Carbamazepina, porque una parte de la molécula de Naproxeno está siendo repelida por el mismo suelo (Chefetz *et al.*, 2008), ello implica cierto impedimento estérico para que se lleva a cabo tales reacciones. Este impedimento se ve expresado como un valor más bajo del coeficiente de partición octanol-agua en comparación al de Carbamazepina (Cuadro 2.1).

Las curvas de elusión de los compuestos presentan una apreciable dispersión, la cual es de hasta 6 volúmenes de poro. Esta dispersión indica que existen interacciones entre los solutos y el suelo; mayor dispersión indica mayor interacción entre los elementos. En las tres columnas empleadas, la dispersión fue ligeramente mayor para Carbamazepina que para naproxeno, lo cual reafirma lo antes dicho acerca del menor grado de retención y la exclusión aniónica experimentada por naproxeno.

A lo largo de las curvas de elusión obtenidas para los dos compuestos en las tres columnas de suelo se observan una serie de picos, los cuales son más notorios para Naproxeno que para Carbamazepina. Las alzas en la concentración relativas de los compuestos aparecen de manera consistente en cada uno de los riegos aplicados (10 en total). Dichas alzas corresponden al desplazamiento súbito o “empuje” de los compuestos cuando se suministra el agua en las columnas al inicio de cada riego. Cuando el agua visita los poros del suelo donde se encuentran retenidos los compuestos, éstos son

## Resultados y discusión

---

súbitamente desorbidos por el suelo debido al gradiente de concentración entre el agua y la fase sólida. El empuje observado es mayor para Naproxeno que para Carbamazepina (Figura 3.3), lo cual corresponde a la débil adsorción y mayor polaridad del primero comparado con el segundo. Después que el frente de infiltración pasa por los poros del suelo, un estado de equilibrio aparente entre la fase sólida y la líquida se establece, y el desplazamiento de los solutos ocurre de manera menos abrupta. Durante el periodo seco entre los riegos (4 días) el movimiento de los compuestos en la matriz sólida no cesa, aun cuando no se aplica agua, ya que durante este tiempo, el agua retenida en el suelo (aun cuando se aplicó vacío al final de cada riego) puede difundirse, junto con los compuestos, a través de los microporos del suelo (conocida como difusión intra-partícula) (Ball y Roberts, 1991), así mismo puede ascender por capilaridad conforme la superficie de la columna se seca. Tanto la difusión intra-partícula como la difusión por capilaridad pueden favorecer de manera importante el retardo o confinamiento de los fármacos en el suelo. Este confinamiento se refiere a la pobre extracción de los compuestos retenidos en el suelo con la solución 10 mM de CaCl<sub>2</sub>.

Al final del experimento, las columnas se dividieron en cinco secciones iguales y después la cantidad remanente de los compuestos se extrajo del suelo con el uso de disolventes. A partir de la masa de los compuestos encontrada en los lixiviados y el suelo, se llevó a cabo un balance de masas (Cuadro 3.4) De acuerdo con este balance de masa, la degradación de Carbamazepina durante el experimento fue casi despreciable, con un máximo de 2.9% de la masa inicial agregada. Naproxeno, por su parte mostró ser más degradable, con eficiencias de remoción de 13.5 a 14.3% de la masa adicionada al inicio del experimento. Triclosán, por su parte no se encontró en los lixiviados de las columnas y muy escasamente en suelo extraído al final del experimento. Este comportamiento fue inesperado, pues se sabe que Triclosán se adsorbe de manera instantánea y prácticamente irreversible a la materia orgánica del suelo (Durán-Álvarez *et al.*, 2012) y por ello se esperaba encontrar toda la masa de Triclosán retenida en el suelo. De acuerdo con el balance de masa, más del 95% de la masa agregada del agente antibacterial fue degradada por procesos no específicos.

Actualmente se sabe que el principal proceso de degradación de los fármacos en el suelo es la biodegradación. En general, poco se sabe acerca de los microorganismos específicos que propician la transformación de estos compuestos, aunque estudios recientes señalan que bacterias como *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas aeuroginosa*

## Resultados y discusión

pueden ser los principales degradadores de las sustancias farmacéuticamente activas (McBain *et al.*, 2003, Girardi *et al.*, 2011). Estudios recientes encontraron que hongos como *Trametes versicolor* pueden biodegradar a Naproxeno, incluso hasta llegar a la mineralización (Rodríguez *et al.*, 2010).

**Cuadro 3.4 Balance de masa de los fármacos en las columnas de suelo**

Columna	Naproxeno			Carbamazepina			Triclosán		
	Lixiviado	Suelo	Degradado	Lixiviado	Suelo	Degradado	Lixiviado	Suelo	Degradado
<b>85 años bajo riego</b>									
<b>A</b>	80.9	5.5	13.6	72.6	27.4	0.1	0	1	99
<b>B</b>	78.8	6.8	14.4	74.4	25.6	0	0	1.3	98.7
<b>C</b>	82.5	4	13.5	77.1	20	2.9	0	3.7	96.3
<b>0 años bajo riego</b>									
<b>A</b>	90.7	0	9.3	81.1	18.9	0	0	4.1	95.9
<b>B</b>	89.3	0.1	10.6	88	12	0	0	4.6	95.4

Todas las cantidades están expresadas como porcentaje de la masa inicial aplicada de cada compuesto.

De acuerdo con el balance de masa, la biodegradación de triclosán en el suelo fue evidente, ello ya que las recuperaciones del compuesto al final del experimento fueron tan sólo de 19 y 25% para el suelo regado y el suelo de temporal, respectivamente. Las bajas recuperaciones obtenidas en el balance de masas podrían deberse también a la adsorción irreversible del compuesto en los suelos probados, tal y como ha sido demostrado para otros suelos (Cea *et al.*, 2007). Sin embargo, esta suposición es poco probable ya que la técnica de extracción con disolventes empleada para el análisis de triclosán ha mostrado recuperaciones altas (Durán-Álvarez *et al.*, 2009). Debido a lo anterior, la explicación más plausible para la pérdida del compuesto en el suelo es la biodegradación. Waria *et al.*, (2011) reportaron altas tasas de biodegradación de triclosán en ensayos de biodegradabilidad en lote, empleando suelos aerobios similares a los de este estudio. En nuestro caso, podrían esperarse tasas de biodegradación menores a las obtenidas en los experimentos de biodegradación estáticos, puesto que en este experimento las condiciones de temperatura y humedad del suelo no se mantuvieron constantes. Durante todo el experimento, las condiciones aerobias del suelo fueron mantenidas tanto en los riegos –ya que los suelos no se saturaron con agua en ningún evento de riego- como durante el periodo seco de 4 días entre los riegos.

La mayor biodegradación del compuesto se observó en el suelo regado con agua residual. Esto puede deberse a que el suelo regado, al contar con mayor contenido de materia orgánica y arcillas, pudo almacenar mayor cantidad de agua y nutrientes,

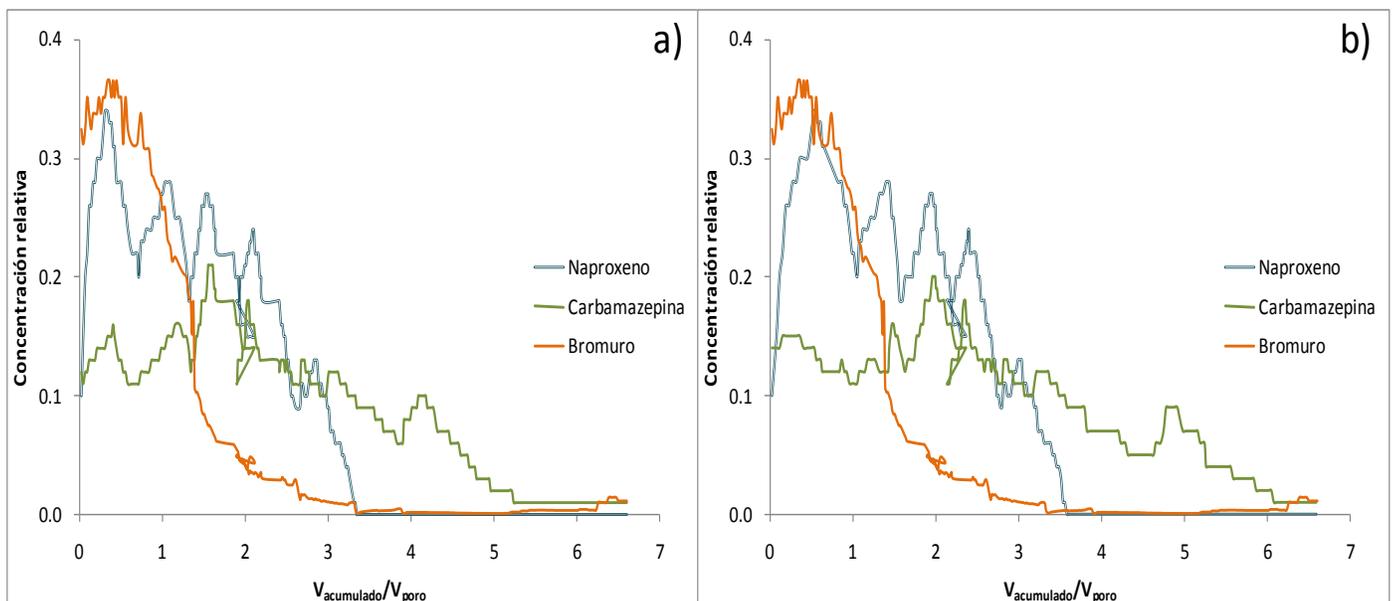
## Resultados y discusión

facilitando así la biodegradación del triclosán, ya sea de manera directa o por co-metabolismo (Kim *et al.*, 2010).

En resumen: a) triclosán es adsorbido fuertemente al suelo, principalmente por la materia orgánica; b) la adsorción al suelo no es tan fuerte para impedir la biodisponibilidad del compuesto y con ello su biodegradación; c) la alta concentración del compuesto en la parte superficial de la columna es evidencia de su poca movilidad a través del suelo; e) tanto la biodegradación como la retención del compuesto fueron menores en el suelo de temporal, lo cual se debe a la baja concentración de materia orgánica y contenido de arcillas encontrados en el suelo de temporal f) de acuerdo con lo reportado en la literatura, la biodegradación del compuesto ocurre rápidamente, por lo que se esperaría encontrar la presencia de los metabolitos de triclosán en las muestras de lixiviados y en el suelo.

### 3.2.2.2 Suelo de temporal o prístino

La Figura 3.4 muestra las curvas de elusión correspondientes a Naproxeno y Carbamazepina en las dos columnas empleadas para este experimento. Al igual que para el suelo que ha sido regado con agua residual, Triclosán no fue detectado en las muestras de lixiviados tomadas a lo largo de los ensayos de desplazamiento.



**Figura 3.4 Curvas de elusión de los fármacos correspondientes al suelo de temporal o prístino**

El orden de salida de los compuestos en estas columnas fue el mismo que el observado para el suelo regado con agua residual. De acuerdo con las curvas de elusión, este suelo

parece retener de una manera menos eficiente a los compuestos, al salir más rápidamente que en las columnas con el suelo regado. Este comportamiento se debe a dos condiciones: a) la existencia de un número mayor de caminos preferenciales; y, b) la falta de componentes que conlleven a la adsorción de los compuestos en el suelo. Debido a que en el suelo de temporal hay sólo un ciclo de cultivo al año (e.g. maíz), a diferencia de los tres ciclos por año en el suelo regado con aguas residuales, en el primero hay menos caminos preferenciales causados por la labranza.

Durante la labranza, el suelo es homogenizado antes de comenzar el siguiente ciclo de siembra, esta homogenización rompe los caminos preferenciales y la interconexión de los poros en la matriz sólida; al tener menor actividad de labranza, el suelo prístino puede tener un mayor desarrollo de los caminos preferenciales. En el suelo prístino también se encontró un grado de pedregocidad mayor al del suelo regado; la presencia de piedras en el suelo también favorece la aparición de flujos preferenciales. Por otra parte, la menor concentración de arcillas en el suelo de temporal sugiere que éste tiene menor capacidad de cerrar los caminos preferenciales durante los eventos de riego; ello ya que dichos caminos pueden sellarse debido al hinchamiento de las arcillas al contacto con el agua. Al respecto, las arcillas de tipo montmorillonita se reconocen por su capacidad de expandirse cuando están en contacto con el agua, estas arcillas son abundantes en los suelos al sur del Valle de Tula (Thompson y Troeh, 2008). Aun cuando el suelo prístino tiene baja concentración de arcillas, las partículas finas del suelo, como los limos ayudan a que el paso del agua a través del monolito sea más lento.

El suelo de temporal mostró una menor concentración de materia orgánica que el suelo con 85 años bajo riego (Cuadro 3.1). Esto se debe a que el riego con agua residual contribuye de manera determinante a la acumulación de materia orgánica en el suelo (Friedel *et al.*, 2000). La baja concentración de materia orgánica en el suelo prístino limita la adsorción de los fármacos, lo cual resulta en una mayor movilidad de los mismos. Por otra parte, la baja concentración de arcillas puede también impactar de manera negativa en la retención por adsorción de los fármacos. De acuerdo con Gu *et al.* (2005) las arcillas y los óxidos de hierro, aun cuando son componentes minerales pueden adsorber a los fármacos tan eficientemente como la materia orgánica. Ejemplo de ello es la adsorción de Carbamazepina en las arcillas de tipo esmectita así como los antibióticos Tetracilina y Ciprofluoxacin en los óxidos de hierro y aluminio del suelo (Gu *et al.*, 2005; Pils y Laird, 2007).

En contraparte a lo anteriormente dicho, la falta de materia orgánica y arcillas en el suelo resulta en una menor exclusión aniónica del naproxeno, pues existe en este suelo un menor número de partículas negativamente cargadas. La ausencia de exclusión aniónica en el suelo se ve reflejada en la menor diferencia entre los retardos de Naproxeno y Carbamazepina, así como en la salida menos abrupta del trazador bromuro en comparación a lo observado para el suelo con 85 años bajo riego. No obstante, aún cuando se esperaba una menor movilidad del Naproxeno a través del suelo, debido a la menor exclusión aniónica, lo que se observó fue una salida más rápida del compuesto. Lo anterior da cuenta que la exclusión aniónica de este fármaco en su estado ionizado no incrementa su transporte tan dramáticamente como la falta de materia orgánica y arcillas en el suelo.

Los resultados del balance masa mostraron una alta persistencia de Carbamazepina en el suelo (menos del 1% de la masa inicialmente adicionada). Por el contrario, Naproxeno y Triclosán si fueron degradados, el segundo en mayor proporción que el primero (~10 y 95% de la concentración inicialmente aplicada, respectivamente). Aun cuando hubo una degradación importante de ambos compuestos, atribuida a los procesos biológicos del suelo, se puede observar que esta disipación fue menor en el suelo prístino que en el suelo con 85 años bajo riego (Cuadro 3.4). Lo anterior puede deberse a varios factores, los cuales pueden actuar individualmente o en conjunto:

1. El suelo prístino tiene un consorcio de microorganismos degradadores menor que el suelo que ha sido regado con agua residual, ello debido a la carencia de materia orgánica y humedad que prevalece en estos suelos.
2. Las poblaciones microbianas en los suelos son diferentes, mientras que en el suelo regado con agua residual los microorganismos están adaptados a degradar sustancias farmacéuticamente activas, en el suelo prístino el consorcio microbiano no se encuentran todavía tan especializado.
3. Las condiciones de humedad entre las columnas son diferentes después de cada riego, mientras que en el suelo regado con agua residual, la elevada cantidad de arcillas permitió una mayor retención de agua, el suelo prístino se desecó más rápidamente. Menor humedad en el suelo resulta en una disminución de la actividad biológica, y por lo tanto, una menor biodegradación de los compuestos.

4. Los fármacos se retienen menos en el suelo prístino y debido a ello hay un menor tiempo de contacto entre los compuestos y los organismos degradadores, por lo que la biodegradación es menos eficiente.

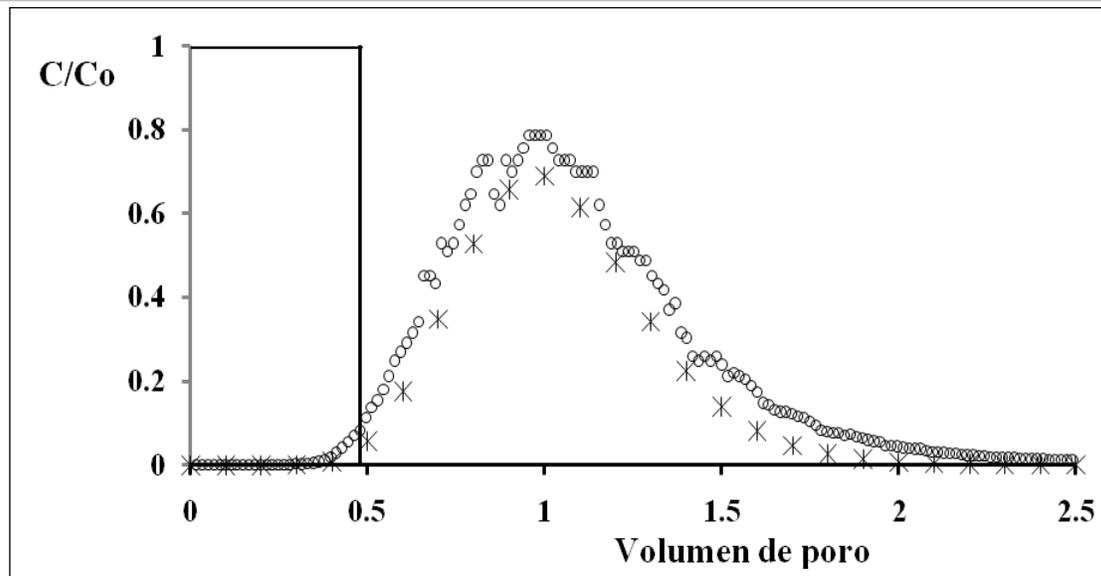
### 3.3 Ensayos de transporte en columnas de suelo sub-superficial

En este apartado se muestran y analizan los resultados obtenidos en los ensayos de desplazamiento de los tres fármacos usando columnas representativas del suelo debajo de la capa arable (40 cm de profundidad). A diferencia de los experimentos con las columnas de suelo superficial, estos experimentos se llevaron a cabo en un régimen de flujo estacionario. Los datos generados fueron analizados empleando el modelo de transporte CXTFIT 2.1 (Simunek *et al.*, 1999).

#### 3.3.1 Movimiento del trazador bromuro a través del suelo

La curva muestra la elusión del trazador conservativo bromuro a través de la columna de suelo. En la misma gráfica se muestra la cantidad de bromuro aplicado a la columna a través del pulso (el cual contiene al trazador y a los compuestos). El pulso se suministró desde el tiempo 0 del gráfico hasta los 0.48 volúmenes de poro. El área bajo la curva del pulso y la de la curva de elución resultaron iguales, lo que indica que todo el bromuro que entra a la columna sale a través de los lixiviados sin que exista producción, degradación o acumulación del trazador conservativo en el suelo.

La curva de elusión del bromuro presenta una forma de campana gaussiana, lo cual indica que el transporte del agua se lleva a cabo en un estado de equilibrio físico (Prado *et al.*, 2011). Ello significa que en el monolito de suelo no existen flujos preferenciales de agua o capas impermeables que aceleren o bloqueen el paso del agua a través del suelo (Toride *et al.*, 1999). Es por lo anterior que se puede afirmar que el retardo observado en el transporte de los fármacos se deberá exclusivamente a las interacciones químicas entre el suelo y las moléculas. El equilibrio físico en el transporte de los solutos a través del suelo es un comportamiento esperado, pues antes de suministrar el pulso, el suelo en la columna se acondicionó con la adición de solución de riego durante 3 días a un flujo constante. La expansión de las arcillas debido a la humidificación del suelo durante el acondicionamiento de la columna homogenizó el suelo y causó el bloqueo de los flujos preferenciales a lo largo del monolito.



Los círculos representan los datos experimentales, los asteriscos representan la concentración obtenida a través de la modelación y la línea continua al inicio de la escala es la señal del pulso aplicado

**Figura 3.5 Curva de elución de bromuro correspondiente al suelo de 40 cm de profundidad**

Aunque la curva de elución tiene forma simétrica, se aprecia un ligero coleo; esto indica cierto grado de difusión del trazador a través de la red porosa del suelo, así como la prevalencia de los microporos sobre los macroporos en el suelo. Un contenido elevado de microporos en el suelo puede llevar al confinamiento de los fármacos, dejándolos inaccesibles a los microorganismos nativos de la matriz y con ello a una baja biodegradación. Como se observa en la Figura 3.5, los datos arrojados por el modelo CXTFIT 2.1 son similares a los determinados experimentalmente; esto indica que los parámetros experimentales usados en los ensayos, como el flujo del agua a la entrada y a la salida de la columna, humedad del suelo y temperatura se mantuvieron constantes a lo largo de las 650 horas de duración del experimento. La comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los arrojados por el modelo se llevó a cabo mediante el análisis de varianza, obteniendo un coeficiente de determinación de 0.93 entre las dos series de datos (Cuadro 3.5).

**Cuadro 3.5 Parámetros de transporte del trazador bromuro**

Soluto	$v$ (cm/min)	$R_F$	Fracción de agua móvil	$D$ (cm <sup>2</sup> /min)	$R^2$	Modelo
<b>Br<sup>-</sup></b>	$4.5 \times 10^{-3}$	0.85	1.0	$2.7 \times 10^{-3}$	0.93	Equilibrio físico

$v$  velocidad de poro;  $R_F$  factor de retardo;  $D$  dispersión;  $R^2$  coeficiente de determinación

El Cuadro 3.5 muestra los parámetros de transporte obtenidos mediante la modelación de los resultados experimentales. La velocidad de poro en la columna ( $v$ ), la cual indica la velocidad a la que se mueve el agua a través de la red porosa del suelo, resultó similar a la conductividad hidráulica del suelo medida en el campo  $5.3 \times 10^{-3}$  cm/min (Hernandez - Muciño *et al.*, 2010), lo que muestra que los parámetros experimentales estuvieron pegados lo más posible a las condiciones del campo. La fracción de agua móvil en el suelo arrojada por el modelo fue igual a la unidad, ello indica que toda el agua suministrada a la columna durante el ensayo participa en el transporte del bromuro y de los fármacos (Gaudet *et al.*, 1977; Clothier *et al.*, 1995). El factor de retardo ( $R_F$ ) del bromuro –el cual representa el retraso en el transporte de los solutos a través del suelo en relación al movimiento del agua y que gráficamente se determina como el centro de gravedad de la curva de elusión- mostró un valor menor a la unidad. El valor del factor de retardo se representa en unidades de volúmenes de poro, que como ya se mencionó, representa el volumen de espacios vacíos en el monolito de suelos o el tiempo que toma llenar con agua este espacio vacío bajo las condiciones experimentales (caudal de 7.5 mL/hora, Enrique y Bescansa 2010). Al igual que en el suelo superficial, la prevalencia de partículas con carga negativa en el suelo favorece la exclusión aniónica del trazador conservativo, por ello el valor de retardo es menor a la unidad. Para obtener un valor de coeficiente de retardo igual a la unidad en suelos con una carga negativa tan patente es necesario emplear trazadores aun más inerte que el bromuro; un ejemplo de estos es el isótopo de agua  $H_2[^{18}O]$ .

Los datos que se obtienen a partir del análisis de la curva de elusión del bromuro permiten concluir tres aspectos importantes referentes al movimiento de solutos a través de esta columna: 1) no existe flujo preferencial que promueva la salida anticipada de los solutos; 2) la salida anticipada de bromuro se debe al proceso de repulsión aniónica, causada por la carga negativa que predomina en el suelo; 3) el coleo ligeramente pronunciado en la parte final de la curva de elusión puede deberse a que el proceso de difusión dentro y entre agregados exceda el de convección a lo largo de la columna, como puede ocurrir en suelos con un abundante contenido de micro-poros en relación al de meso y macro-poros, notablemente los arcillosos.

## 3.3.2 Transporte de los fármacos a través del suelo

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de desplazamiento de los tres fármacos.

### 3.3.2.1 Naproxeno y Carbamazepina

El Cuadro 3.6 muestra los parámetros de transporte determinados para los tres fármacos mediante el modelo computacional CXTFIT 2.1. La salida de la columna del anti-inflamatorio Naproxeno fue cercana a la del trazador bromuro, como muestra su coeficiente de retardo (1.95 contra 0.85, respectivamente) (Cuadro 3.6).

**Cuadro 3.6 Parámetros de transporte de los fármacos en estudio**

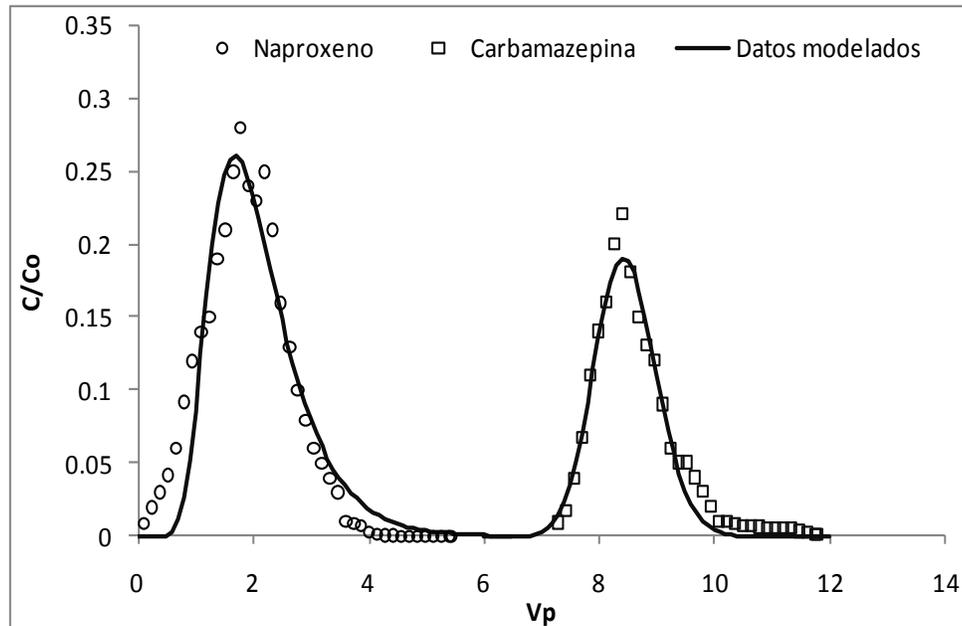
Soluto	Coefficiente de retardo	Dispersión (cm <sup>2</sup> /min)	Tasa de degradación* (1/día)	Coefficiente de determinación	Modelo
Naproxeno	1.95	3.6 x 10 <sup>-3</sup>	0.08	0.90	Equilibrio físico
Carbamazepina	8.28	3.0 x 10 <sup>-4</sup>	0.02	0.97	
Triclosán	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

\*determinada mediante el modelo computacional; n.d. no determinado debido a que no se detectó su salida en los lixiviados de la columna.

Valores similares del coeficiente de retardo han sido reportados por Chefetz *et al.* (2008), para suelos con contenidos de materia orgánica y arcilla parecidos al suelo en estudio. Los valores de retardo de Naproxeno reportados en la literatura se obtuvieron a través de experimentos de transporte en columnas de suelo empacadas, a diferencia de las columnas inalteradas empleadas en este estudio. La similitud de los valores de retardo observada entre las dos clases de estudios implica que, bajo las condiciones experimentales establecidas, el suelo inalterado usado en este estudio se comporta como si fuera suelo empacado sin estructura. Lo anterior puede deberse a que la expansión de las arcillas del suelo durante el experimento lleva a la homogenización de la estructura del suelo de forma que ésta no impacta en el movimiento vertical del agua y los solutos.

La rápida salida de Naproxeno se debe exclusivamente a fenómenos químicos entre el suelo y el compuesto tal como la exclusión aniónica, y no a la presencia de flujos preferenciales como ocurrió en las columnas de suelo superficial. La curva de elusión de Naproxeno muestra un ligero coleo, lo cual es indicativo de cierto grado de histéresis o dificultad para desorberse del suelo. Lo anterior puede deberse a que las moléculas del compuesto establecen fuertes enlaces químicos con la fracción orgánica del suelo y, por

lo tanto su liberación es paulatina conforme se liberan los sitios activos de adsorción del suelo.



**Figura 3.6 Curvas de elución de Naproxeno y Carbamazepina**

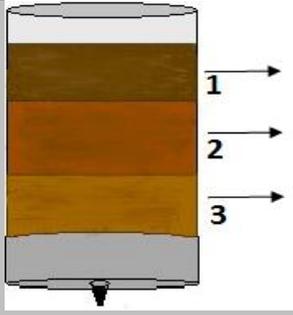
El análisis del suelo al final del experimento mostró acumulación de Naproxeno a lo largo de la columna, especialmente en la parte inferior. Este comportamiento muestra, por un lado la alta movilidad del compuesto a través del suelo y, por el otro lado que existe una ligera acumulación del mismo. La acumulación del compuesto en el suelo habla de un fenómeno de adsorción química, más que por interacciones electrostáticas, pues no toda la masa del fármaco retenida en el suelo se liberó con la solución de  $\text{CaCl}_2$  y, el 10% de la masa suministrada del compuesto sólo pudo ser liberada del suelo mediante su extracción exhaustiva con disolventes. Xing (1998) y Chen *et al.* (2007) determinaron que la adsorción de naftaleno –el cual tiene una estructura química similar a la del Naproxeno– se lleva a cabo a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos de la molécula de Naproxeno y los presentes en las moléculas de materia orgánica del suelo. Se sabe que la materia orgánica humificada del suelo es rica en compuestos aromáticos (Arostein *et al.*, 1991) y que esta materia orgánica se halla en mayor medida en suelos agrícolas. Más aún, en un sistema de riego con agua residual, donde los campos de cultivos se inundan con aguas negras una vez cada mes, podría esperarse el enriquecimiento del suelo con materia orgánica aromática. En este contexto Durán-Álvarez *et al.* (2012) y Sánchez (2008) encontraron un alto contenido de materia orgánica con anillos aromáticos tanto en el agua residual que se usa para riego como en los suelos receptores de la

## Resultados y discusión

misma. La acumulación en el suelo de materia orgánica rica en compuestos aromáticos se ve favorecida por su naturaleza arcillosa (Arostein *et al.*, 1991); esto ya que las arcillas funcionan como núcleos de condensación de materia orgánica del tipo aromático en el suelo.

Como se muestra en el Cuadro 3.7, la masa total retenida de Naproxeno al final del experimento fue de 0.27  $\mu\text{g}$ ; esta fracción puede denominarse como masa no extraíble con agua. De acuerdo con la caracterización inicial del suelo, la masa de Naproxeno en todo el suelo de la columna fue de 0.57  $\mu\text{g}$  y por ello se deduce que durante la etapa de equilibrio de la columna (3 días de duración), la fracción extraíble con agua de Naproxeno (0.3  $\mu\text{g}$ ) fue liberada del suelo. Debido a lo anterior se puede decir que, para suelos que ya contienen a los contaminantes en estudio, el equilibrio en la columna de suelo no sólo implica una estabilización de los flujos de agua entrando y saliendo de la columna o de los valores de pH y conductividad eléctrica, sino que este equilibrio se extiende también a la liberación del compuesto desde el suelo. Lo anterior es importante, pues es evidencia de que sólo una fracción de la masa inicial del compuesto será desorbida del suelo en cuanto este entra en contacto con el agua. Este tipo de equilibrios deben ser mejor estudiados, pues si los sitios activos de adsorción en el suelo están ya ocupados desde el inicio del experimento –algunos de ellos de manera irreversible–, la retención del compuesto en el suelo se verá disminuida y por ello se esperaría una mayor movilidad hacia el acuífero.

**Cuadro 3.7 Concentración de los fármacos en el suelo al final del experimento**

Sección de suelo	Longitud del transepto (cm)	Masa de compuesto ( $\mu\text{g}$ )		
		NPX	CBZ	TCS
	3.1	0.18	0	0.03
	5.1	0.34	0.1	0.1
	7.5	1.22	0.28	0.13
<b>Total</b>	15.7	1.74	0.38	0.26

En lo que respecta a Carbamazepina, su transporte a través del suelo mostró ser más lento que el de Naproxeno, como hace constar su valor de retardo de 8.28. Dicho valor del

factor de retardo es ligeramente mayor al encontrado en la literatura (Chefetz *et al.*, 2008), lo anterior puede deberse a las diferencias experimentales entre ambos estudios. A diferencia del Naproxeno, Carbamazepina se encuentra en su estado neutro al valor de pH del suelo, además de que su molécula cuenta con una estructura de resonancia mayor a la del antiinflamatorio. Esto implica que las moléculas de Carbamazepina no sufren del efecto de exclusión aniónica sino que son fuertemente retenidas en el suelo a través de enlaces químicos con la materia orgánica con anillos aromáticos.

En los lixiviados de la columna, sólo se detectó el 41% de la masa de Carbamazepina suministrada al inicio del experimento. Amezcua *et al.* (2001) aseguran que moléculas con estructura química similar a la de Carbamazepina se adsorben fuertemente a la materia orgánica del suelo; mientras que en otros experimentos de transporte con Carbamazepina (Chefetz *et al.*, 2008), una masa similar del compuesto es recuperada del suelo con  $\text{CaCl}_2$ . Al igual que para Naproxeno, la liberación de una fracción de la masa retenida en el suelo de Carbamazepina (fracción extraíble con agua) pudo ser observada durante la fase de equilibrio de la columna. La masa del compuesto que se liberó mientras la columna alcanzaba el estado de equilibrio fue de 0.12  $\mu\text{g}$ , mientras que 0.36  $\mu\text{g}$  sólo pudieron ser extraídos del suelo con disolventes. Este resultado sugiere que, en las condiciones iniciales del suelo, un mayor número de sitios activos de adsorción estarán ocupados de manera irreversible por Carbamazepina en comparación a lo observado para el Naproxeno.

De acuerdo con el balance de masa, el 14.3% de la masa de Naproxeno que entra a la columna se degrada. Actualmente, es sabido que la biodegradación es el proceso de disipación más importante para Naproxeno, tanto en agua como en suelo Kunkel y Radk (2007) y Xu *et al.* (2009), con velocidades de biodegradación de  $0.049 \text{ d}^{-1}$ . La constante de velocidad de biodegradación del compuesto calculada por el modelo para este estudio fue de  $0.08 \text{ d}^{-1}$ , valor que es casi el doble de lo reportado en la literatura por los autores antes citados. Las diferencias entre lo reportado en la literatura y lo encontrado en este trabajo pueden explicarse debido a que en este estudio se llevó a cabo la biodegradación del compuesto en un sistema dinámico (columna de suelo), mientras que los resultados reportados por los autores se obtuvieron en experimentos de biodegradación en lote. Otra explicación se basa en que el suelo empleado en este estudio, ha sido regado con agua residual prolongadamente, por lo que es posible que en éste haya desarrollado una fauna microbiana altamente especializada en la degradación de los fármacos. De acuerdo con

Xu *et al.* (2009), la biodegradación de Naproxeno se lleva a cabo en medios estrictamente aerobios; condición que en este experimento es garantizada, ya que la humedad volumétrica mantenida en el suelo a lo largo del experimento (45%) fue menor a su porosidad (57%), lo que significa que había aire en los poros del suelo durante todo el experimento.

En el caso de Carbamazepina, el balance de masa indica que no hubo degradación del compuesto durante los 28 días de duración del experimento. Este resultado está en línea con lo reportado por Gesser *et al.* (2010) y Clara *et al.* (2008), quienes observaron la persistencia de Carbamazepina en sistemas de tratamiento del agua residual mediante su infiltración a través del suelo aún después de 300 días; los autores incluso clasificaron al compuesto como un trazador de contaminación antropogénica de fuentes de agua.

Con respecto a los metabolitos potencialmente producidos por la biodegradación de Naproxeno, Rodríguez *et al.* (2010) y Selke *et al.* (2010) observaron que los compuestos 1-(6 metoxinaftaleno-2-il) etanona y *o*-desmetilnaproxeno son los predominantes. Por otra parte, Stein *et al.* (2009) propone 5 metabolitos para Carbamazepina, los cuales guardan la estructura poliaromática del compuesto padre. De manera general, muy poco se sabe acerca del destino ambiental de estos metabolitos, lo cual puede ser riesgoso pues compuestos como la acridina, metabolito de Carbamazepina, ha demostrado ser un precursor de cáncer. En el Cuadro 3.8 se muestra el potencial de adsorción y biodegradación de los metabolitos de Naproxeno y Carbamazepina en el suelo, así como su potencial toxicidad y el riesgo percibido de que alcancen el acuífero, esto último con base en los estudios previos o las propiedades de los compuestos.

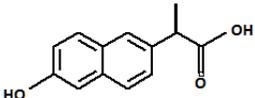
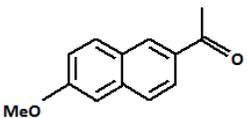
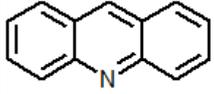
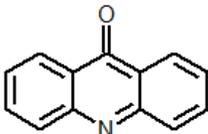
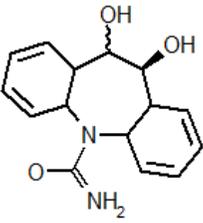
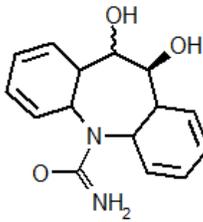
### 3.3.2.2 Triclosán

En el caso de Triclosán, no se encontró la presencia del compuesto en las muestras de lixiviado analizadas; las determinaciones se llevaron a cabo en todas las fracciones del lixiviado colectadas a lo largo del experimento. Lo anterior es señal de la fuerte retención de las moléculas del agente antibacterial en el suelo de la columna, misma que limita su movilidad. Este mismo comportamiento ha sido reportado por Kwon y Xia (2011) en experimentos de desplazamiento con columnas empacadas a las cuales se aplicó biosólidos. La rápida y fuerte retención de Triclosán en el suelo es esperada, dada la alta constante de adsorción observada en los suelos del Valle de Tula reportada por Durán-Álvarez *et al.* (2012). Jantunen *et al.* (2010) encontraron que compuestos *orto* y *meta*-

## Resultados y discusión

policlorados, como Triclosán son fuertemente retenidos en el suelo a través de enlaces químicos con la materia orgánica, lo cual puede llevar a la adsorción irreversible o confinamiento del compuesto en el suelo.

**Cuadro 3.8 Subproductos de degradación de Naproxeno y Carbamazepina descritos en la literatura y su potencial destino ambiental**

Subproducto	Estructura	Biodegradación	Adsorción	Toxicidad	Riesgo percibido de alcanzar el acuífero
<b>Naproxeno</b>					
<b>o-desmetil naproxen</b>		n.d.	-*	n.d.	+++
<b>1-(6metoxi naftaleno-2-il)etanona</b>		n.d.	++*	n.d.	+
<b>Carbamazepina</b>					
<b>Acridina</b>		-	+++ <sup>a</sup>	+++ <sup>c</sup>	++
<b>Acridona</b>		-	+++ <sup>a</sup>	n.d.	++
<b>10,11 - Dihidro-10,11-Dihidroxi Carbamazepina</b>		-	+ <sup>c</sup>	n.d.	-
<b>10,11 - Dihidro-10,11-Dihidroxi Carbamazepina</b>		-	+ <sup>c</sup>	n.d.	-

- nulo; + bajo; ++ medio; +++ alto; n.d. no disponible; \*asumido con base en su estructura química; <sup>a</sup>Jonassen *et al.* (2003) y León *et al.*, (2009); <sup>b</sup>Stein *et al.* (2008); <sup>c</sup>Zhang *et al.* (2001)

El análisis del suelo en las tres secciones de la columna obtenidas al final del experimento muestra la mayor concentración del compuesto en la sección más baja de la columna (Cuadro 3.7). Lo anterior evidencia de que el compuesto se movilizó a través de la columna durante el experimento, aunque esta movilización no alcanzó para que el compuesto saliera de la columna antes de que fuera degradado. De acuerdo con el balance de masas, únicamente se recuperó el 3.4% de la masa del compuesto suministrada al suelo a través del pulso. Lo anterior puede deberse por un lado, a la adsorción irreversible de Triclosán en el suelo, o bien a la biodegradación del compuesto en el suelo.

La primera explicación es poco probable, pues la extracción exhaustiva con disolventes empleada para recuperar a Triclosán del suelo mostró recuperaciones cercanas al 95% durante la validación del método analítico (Durán-Álvarez *et al.*, 2009). En lo que respecta a la biodegradación de Triclosán, Ying *et al.* (2007) reportan que éste puede ser fácilmente degradado por los microorganismos nativos del suelo bajo condiciones aerobias. Los autores reportan constantes de biodegradabilidad de  $0.038 \text{ d}^{-1}$ , valor muy similar al de Naproxeno, mientras que la constante de biodegradabilidad arrojada por el modelo fue de  $0.06 \text{ d}^{-1}$ . Al igual que para Naproxeno, las diferencias entre los valores de las constantes de biodegradabilidad pueden obedecer a diferencias en las condiciones experimentales.

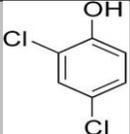
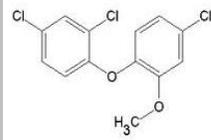
Estudios previos (Canosa-Rodríguez, 2008; Cha *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2011) han encontrado que Triclosán se transforma biológicamente bajo condiciones aerobias, principalmente en 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), 4-clorofenol (4-CF) y metil-triclosán, siendo predominante el primero. 2,4-DCF ha demostrado ser poco adsorbido por el suelo a valores de pH neutros, como los observados en los suelos del estudio (Cea *et al.*, 2007), ello implicaría su rápida movilización a través del perfil de suelo. Sin embargo, 2,4-DCF puede ser también biodegradado a 4-CF en el suelo bajo condiciones aerobias (Kohring *et al.*, 1989). Al igual que el 2,4-DCF, el 4-CF presenta poca adsorción al suelo en comparación con Triclosán y ha demostrado también ser rápidamente biodegradable (Zhiu *et al.*, 2005). Tanto 2,4-DCF como 4-CF han demostrado ser más tóxicos que el mismo Triclosán, en términos de carcinogenicidad y interrupciones en la cadena trófica a través de la inhibición del crecimiento del plancton (ATSDR, 1999; Wang *et al.*, 2009). Por otra parte, metil-triclosán es el subproducto generado por Triclosán más persistente y

## Resultados y discusión

poco móvil en el suelo; no obstante, muy poco se sabe aún acerca de su toxicidad de este compuesto en organismos unicelulares o animales superiores.

En el Cuadro 3.9 se muestran los metabolitos que la literatura reporta para la biodegradación de Triclosán así como su potencial destino ambiental. En los rubros para los que no existe información en la literatura, los parámetros fueron estimados con base en las propiedades químicas y estructura del compuesto en cuestión.

**Cuadro 3.9 Subproductos de degradación de Triclosán descritos en la literatura y su potencial destino ambiental**

Subproducto	Estructura	Biodegradación	Adsorción	Toxicidad	Riesgo percibido de alcanzar el acuífero
2, 4 - diclorofenol		+++ <sup>a</sup>	++ <sup>d</sup>	+++ <sup>f</sup>	+
4-clorofenol		+++ <sup>b</sup>	+++ <sup>e</sup>	+++ <sup>g</sup>	-
Metil Triclosán		- <sup>c</sup>	+++ <sup>c</sup>	n.d.	++

- nulo; + bajo; ++ medio; +++ alto; n.d. no disponible; <sup>a</sup>Xu *et al.* (2009b); <sup>b</sup>Kohring *et al.* (1989); <sup>c</sup>Lozano *et al.* (2012); <sup>d</sup>Cea *et al.* (2007); <sup>e</sup>Xu *et al.* (2009b); <sup>f</sup>Cea *et al.* (2007); <sup>g</sup>Michałowicz y Majsterekb (2010).

Finalmente, aunque los resultados obtenidos este suelo están en línea con lo reportado en la literatura no alcanzan a explicar la presencia de Triclosán en el agua del acuífero de la zona donde se practica el riego con agua residual (Gibson *et al.*, 2007, Chávez *et al.*, 2011). Una explicación de este fenómeno puede encontrarse en la presencia de flujos preferenciales en puntos específicos de la zona de riego, lo cual facilitaría el transporte del compuesto con el agua de riego, ya sea directamente al acuífero o hacia zonas de subsuelo donde la falta de materia orgánica en el suelo y las condiciones anaerobias del medio limiten su retención y degradación. Dado que en estas columnas no encontramos la presencia de dichos caminos preferenciales, no se observó tal efecto.

En resumen: a) Triclosán es adsorbido fuertemente al suelo, principalmente por la materia orgánica; b) la adsorción al suelo no es tan fuerte para impedir la biodisponibilidad del

## **Resultados y discusión**

---

compuesto y con ello su biodegradación; c) de acuerdo con lo reportado en la literatura, la biodegradación del compuesto ocurre rápidamente, por lo que se esperaría encontrar la presencia de los metabolitos de Triclosán tanto en las muestras de lixiviados como en las de suelo.

## CAPÍTULO IV CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en esta tesis se formularon las conclusiones que se presentan a continuación:

1. Los tres fármacos estudiados son retenidos en diferente medida por los suelos probados, esta retención trae consigo el retardo de su transporte vertical a través de la columna de suelo. La retención de los compuestos por el suelo impide la contaminación del agua subterránea mediante la depuración del agua residual usada en el riego.
2. Gracias al empleo del trazador conservativo bromuro se determinó la presencia de caminos preferenciales en las columnas correspondientes al suelo superficial, tanto para el suelo regado con agua residual como para el prístino. A través de estos caminos preferenciales el agua fluye más rápidamente que si lo hiciera a través de la red porosa del suelo, lo anterior resulta en una menor retención de los contaminantes en el suelo y por ello la posible contaminación del acuífero.
3. La retención de los fármacos en el suelo está íntimamente relacionada con algunas de sus propiedades físicas y químicas tales como la concentración de materia orgánica, el contenido de arcillas y el pH. Por ello, cuando se comparó el desempeño de retención entre el suelo superficial regado con agua residual y el de temporal se observó que el primero, con mayor concentración de arcillas y materia orgánica, retuvo más rápida y fuertemente a los contaminantes.
4. En las columnas tomadas a 40 cm de profundidad o sub-superficiales el transporte de los compuestos fue más lento que el observado en las columnas tomadas en la parte superficial del perfil del suelo. Este comportamiento se debió a que bajo el régimen hidrológico de estado estacionario los caminos preferenciales en el suelo fueron sellados debido a la expansión de las arcillas. Lo anterior resultó en la homogenización de la red porosa del suelo y con ello un transporte más lento de los compuestos.
5. Los dos regímenes hidrológicos empleados en este experimento fueron seleccionados con el fin de representar fidedignamente lo que ocurre en el campo. Los resultados muestran que durante el riego con agua residual, el agua de riego,

y con ella los fármacos, se mueve rápidamente por la zona arable del suelo debido a la presencia de caminos preferenciales por donde fluye rápidamente el agua. Después, el agua y los solutos contenidos en ella experimentan una migración más lenta a través del suelo sub-superficial debido, por un lado, a la ausencia de la presión ejercida por la lámina de agua y por el otro lado, al sellado de los caminos preferenciales.

6. Los tres contaminantes mostraron ser degradables en diferente grado Triclosán > Naproxeno > Carbamazepina. Dado que los tres compuestos son retenidos por el suelo y que durante su estancia en el mismo se mantuvieron condiciones aerobias, la biodegradación se llevó a cabo. Estudios posteriores deberán enfocarse en el transporte de los subproductos de la biodegradación de Naproxeno y Triclosán, los cuales pueden representar un mayor riesgo a la salud que sus precursores.

## REFERENCIAS

- Acosta Hernández K.L. (2010) Biodegradación de contaminantes emergentes en columnas empacadas con suelos del Valle de Tula. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Adams M. (1995) Fundamentos de Química de suelos. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, México, D.F., pp 173–177.
- Aga D.S. (2008) Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems. Aga D.S. (ed.), Editorial Boca Raton, Florida, EE.UU., 931 pp.
- Al-Ahmad A.; Kummerer K. (2001) Biodegradation and toxicity of the antineoplastics mitoxantron hydrochloride and treosulfane in the closed bottle test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **58**: 704-711.
- Albanis, T.A.; Bochicchio, D.; Bufo, S.A.; Cospito, I.; D’Auria, M.; Lekka, M.; Scrano, L. (2001) Surface adsorption and foto-reactivity of sulfonylurea herbicides. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **82** (8-9): 561-569.
- Andreozzi R.; Raffaele M.; Nicklas P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, **50**: 1319-1330.
- Aquino A. J. A., Tunega D., Schaumann G. E., Haberhauer G., Gerzabek M. H. and Lischka H. (2011). The functionality of cation bridges for binding polar groups in soil aggregates. *International Journal of Quantum Chemistry*. 111(7-8), 1531-1542.
- Armenante-Piero M.; Kafkewitzb D.; Lewandowskia G. A.; Jous C.J. (1999) Anaerobic–aerobic treatment of halogenated phenolic compounds. *Water Research*, **33**(3): 681-692.
- Arnold, W.A.; McNeill, K. (2007) Transformation of pharmaceuticals in the environment: photolysis and other abiotic processes. En: Comprehensive analytical chemistry, Vol. 50: Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. D Barceló (ed.), Editorial Wilson & Wilson, Barcelona, España, pp 361-380.
- Arostein B.N.; Calvillo Y.M.; Alexander M. (1991) Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds soil. *Environmental Science and Technology*, **25**: 1728–1731.
- ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (1999) Resumen de salud pública: Clorofenoles . [www.atsdr.cdc.gov/e](http://www.atsdr.cdc.gov/e). Consultada el 1 de febrero del 2012.
- Ayscough H.J.; Fawill J.; Franklin G.; Young W. (2000) Review of Human Pharmaceuticals in the Environment. *Environment Agency R&D Dissemination Centre*. Technical Report P390.
- Ball William P.; Roberts Paul V. (1991). Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science Technology* **25** (7): 1237–1249

- Barcelò L.D.; López de Alda M.J. (2008) Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). <http://www.unizar.es/fnca/varios/panel/15.pdf>. Consultado el 21 de enero del 2012.
- Bear J. (1972) Dynamics of fluids in porous media. Bear J. (ed.), Dover Publications, Inc. New York, USA. 764 pp.
- Bejorklund K. (2005) Human antibiotics in sewage treatment plant effluents, recipient waters and sediments. Edición Digital [http://www.chem.umu.se/Karin\\_Bjorklund.pdf](http://www.chem.umu.se/Karin_Bjorklund.pdf). Consultado el 31 de Enero del 2012.
- Belfroid A.C.; Van der Horst A.; Vethaak A.D.; Schafer A.J.; Rijs G.B.J.; Wegener J.; Cofino W.P. (1999) Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in the Netherland. *Science of the Total Environment*, **225**: 101-108.
- Benoit P.; Barriuso E.; Soulas G. (1998) Degradation of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol, and 4-chlorophenol in soil after sorption on humified and nonhumified organic matter. *Journal of Environmental Quality*, **28** (4):1127-1135.
- Blume, E.; Bischoff, M.; Morman, T.B.; Turco, R.F. (2004) Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soil. *Journals of Agricultural and Food Chemistry*, **52**: 7382-7388.
- Bolong N.; Ismail A.F.; Salim M. R.; Matsuura T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**: 229-246.
- Boyd C.E. (1995) Bottom Soils, Sediment and Pond Aquaculture. Boyd C.E. (ed.), Editorial Chapman & Hall. New York, EE. UU. 350 pp.
- Braga O.; Smythe G.A.; Schafer A.; Feitz A.J. (2003) Fate of steroid estrogens in Australian in-land and coastal wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, **39** (9): 3351-3358.
- Canosa-Rodríguez M.P. (2008) Desarrollo de metodología analítica para determinación de triclosán y parabenos. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales. Memoria para obtener el grado a Doctora en Químico por la Universidad de Santiago Compostela, pp. 7-11.
- Carballa M.; Omil F.; Lema J.M.; Llompert M.; Garcia-Jares C.; Rodríguez I.; Gomez M.; Ternes T. (2004) Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, **38**: 2918-2926.
- Cea M.; Seaman J.C.; Jara A.A.; Fuentes B.; Mora M.L.; Diaz M.C. (2007) Adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil. *Chemosphere*, **67**: 1354-1360.
- Cervantes Medel Abigail Araceli. (2004) Comportamiento de los nitratos provenientes de aguas negras en el acuífero del Valle del Mezquital. Tesis doctoral. Instituto de Geofísica. UNAM.

- Cha J.; Cupples A.M. (2009) Detection of the antimicrobials triclocarban and triclosan in agricultural soils following land application of municipal biosolids. *Water Research*, **43**: 2522-2530.
- Cha J.; Cupples A.M. (2010) Triclocarban and triclosan biodegradation at field concentrations and the resulting leaching potentials in three agricultural soils. *Chemosphere*, **81**: 494-499.
- Chefetz B.; Maoz A. (2010) Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of structural fractions. *Water research*, **44**: 981-989.
- Chefetz B.; Mualem T.; Ben-Ari J. (2008) Sorption and mobility of pharmaceuticals compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, **73**: 1335–1343.
- Chen X.; Lund N. J.; Furgal K.; Liu Y.; Bishara L.I.; Bester K. (2011) Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. *Chemosphere*, **84**: 452-456.
- Chen D.; Xing B.; Xie W. (2007) Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions. *Geoderma*, **139**: 329-335.
- Choi Heechul; Bui Tung Xuan. (2010). Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica. *Chemosphere* **80**: 681–686.
- Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*, **142**: 185-194.
- Clothier B.E.; Heng L.; Magesan G.N.; Vogeler I. (1995) The measured mobile-water content of an unsaturated soil as a function of hydraulic regime. *Australian Journal of Soil Research*, **33**(3): 397-414.
- Colborn T.; Vom Saal F.S.; Soto A.M. (1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*, **101**: 378-384.
- Cortacans-Torre J.A.; Hernández-Lehmann A.; Del Castillo-González I.; Montes-Carmona E.; Hernández-Muñoz A. (2006) Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. Edición Digital [http://www.ciccp.es/biblio\\_digital/Icitema\\_III/congreso/pdf/010511.pdf](http://www.ciccp.es/biblio_digital/Icitema_III/congreso/pdf/010511.pdf). Consultado el 13 de diciembre del 2011.
- Cruz Campa S. (1965) Rehabilitación integral del Distrito de Riego 03 Tula. Tesis de Licenciatura. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo, México.
- Cruz-Guzmán Alcalá M. (2007) La contaminación de suelos y aguas: su prevención con nuevas sustancias naturales. Universidad de Sevilla. Sevilla, España, pp. 22-41.
- Daughton C.G. (2004) Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, **24**: 711-732.

- Daughton, C.G.; Ternes T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, **107**: 907-938.
- Dawson J.S. (2003) Lo esencial en farmacología. Editorial Elsevier España. Madrid, España, pag. 8.
- Domènech X.; Peral J. (2006) La interfase sólido-agua: procesos de sorción e intercambio iónico. En: Química Ambiental de sistemas terrestres. Editorial Reverté, Madrid, España, pp. 39-76.
- Dousset S, Thevenot M, Pot V, Šimunek J, Andreux F (2007) Evaluating equilibrium and non- equilibrium transport of bromide and isotopuron in disturbed and undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **94**, 261-276.
- Downs T.J.; Cifuentes E.; Ruth E.; Suffet I. (2000) Effectiveness of natural treatment in a wastewater irrigation district of the Mexico City region: A synoptic field survey. *Water environment research*, **72** (1): 4-22.
- Durán-Álvarez J.C. (2009) Cuantificación de doce contaminantes emergentes, provenientes del agua residual empleada para riego, en suelos del Distrito de Riego 03 "Tula", Hidalgo. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Durán-Álvarez J.C.; Becerril-Bravo E.; Silva-Castro V.; Jiménez B.; Gibson R. (2009) The analysis of a group a acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, **78**: 1159-1166.
- Durán-Álvarez Juan C.; Prado-Pano Blanca; Jiménez-Cisneros Blanca (2012). Sorption and desorption of carbamazepine, naproxen and triclosan in a soil irrigated with raw wastewater: Estimation of the sorption parameters by considering the initial mass of the compounds in the soil. *Chemosphere* **88** (1): 84-90.
- Enrique Alberto y Bescansa Paloma (2010). Propiedades físicas que afectan la compactación del suelo. En Tecnología de Suelos: estudio de casos. Parte 1. Editores: Uson Murillo Asunión.; Boixadera Llobet Jaume.; Bosch Serra Ángela.; Enrique Martín Alberto.. Prensas Universitarias de Zaragoza, España. 61-64 pp.
- Fassbender H.W.; Bornemisza E. (1994) Química de suelos con énfasis en suelos de América latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica, pp. 7-120.
- Fernández M.F.; Olea N. (2006) Sustancias Químicas y Repercusión en Salud: Disruptores Endocrinos. <http://www.h2opoint.com/art/art1274.pdf>. Consultado el 28 de Noviembre del 2011.
- Ferrari B.; Paxéus N.; Fiudice R.; Pollio A.; Garric J. (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **55**: 359-370.
- Friedel J. K.; Langer T.; Siebe C.; Stahr K. (2000) Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biology and Fertility of Soils*. **31**: 414-421.

- García M.; Peralta M. (2008) Co-metabolismo en la Biodegradación de Hidrocarburos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, abril/vol. 7, 1-12.
- García-Gutiérrez M.; Cormenzana J.L.; Missana T.; Mingarro M. (2004) Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and <sup>36</sup>Cl in compacted FEBEX bentonite. *Applied Clay Science*, **26**(1–4): 65-70.
- Gaudet J.P.; Jégat H.; Vachaud G.; Wiereng P.J. (1977) Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, **41**(4): 665-671.
- Gibson R.; Becerril-Bravo E.; Silva-Castro V.; Jiménez B. (2007) Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1169**: 31-39.
- Girardi Cristobal.; Greve Josephine.; Lamshöft Marc.; Fetzer Ingo.; Miltner Anja.; Schäffer Andreas.; Kästner Matthias (2011). Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of Hazardous Materials* **198**: 22–30.
- Golet E.M.; Alder A.C.; Hartmann A.; Ternes T.A.; Giger W. (2001) Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography and fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, **73**: 3632-3638.
- González Tenorio D. (2011) Fotodegradación de tres contaminantes emergentes en el agua y suelo del Valle de Tula. Tesis de licenciatura. Instituto de Ingeniería UNAM.
- Gu Cheng y Karthikeyan K.G. (2005). Sorption of the Antimicrobial Ciprofloxacin To Aluminum and Iron Hydrous Oxides. *Environmental Science and Technology* **39** (23): 9166–9173.
- Guzmán C.; Zambrano E. (2007) Compuestos disruptores endocrinos y su participación en la programación del eje reproductivo. *Revista de investigación clínica*, **59**(1): 73-81.
- Halling-Sorensen B.; Nielsen N.; Lansky P. F.; Ingerslev F.; Hansen Lützhof H. C.; Jorgensen S.E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. *Chemosphere*, **36**: 357-394.
- Hance R.J.; Byast T.H.; Smith P.D. (1980). Apparent decomposition of paraquat in soil. *Soil Biology and Biochemistry*. **12**(4): 447–448
- Heberer T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, **131** (1-2): 5-17.
- Hebert V.R.; Miller G.C. (1990) Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **38**: 913-918.
- Hernández-Muciño D.; González-Arqueros L.; Cortés-Ortíz C.; Juayerk N.; Bacre-González R.; Salas-Rodríguez O.; Narvaez A.; Navarrete-Segueda A.; Juárez-Arenas R.; Durán-Alvarez J.C.; Carrillo M. (2010) Monitoreo Ambiental de suelos en la parcela Lagrera, Tlahuelilpan, tercer distrito del valle del Mezquital, Hidalgo. Informe final.

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

Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS) de España (2002). <http://www.istas.net/risctox/index.asp?idpagina=610>. Consultado 15 enero 2012.

Jardim W.F.; Montagner C.C.; Pescara I.C.; Umbuzeiro G.A.; Di Dea Bergamascoc A.M.; Eldridge M.L.; Sodr  F.F. (2012) An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, **84**: 3-8.

Jenks, B.; Roeth F.; Martin A. (1998) Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, **46**: 132-138.

Jiménez B. (2005) Contaminación del Agua. En: La contaminación ambiental en México, causas efectos y tecnología apropiada. 1<sup>ra</sup> edición. Editorial. Limusa. México. pp. 927-951.

Jimenez B. (2010) The unintentional and intentional recharge of aquifers in the Tula and the Mexico Valleys: The Megalopolis needs Mega solutions. Edición digital [http://rosenberg.ucanr.org/documents/argentina/B\\_Jimenez\\_Final%20.pdf](http://rosenberg.ucanr.org/documents/argentina/B_Jimenez_Final%20.pdf). Consultado el 24 de noviembre del 2011.

Jiménez B.; Chávez A. (2004) Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: "El Mezquital Valley" case. *Water Science and Technology*, **50**(2): 269–273.

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

Jiménez-Cisneros B.; Siebe Ch.; Cifuentes E. (2004) El reúso intencional y no intencional del agua en el Valle de Tula. En: El agua en México vista desde la academia. Blanca Jiménez y Luis Marín (eds.). Academia Mexicana de Ciencias. Primera Edición. México D.F, pp. 33-39.

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

Jonassen KEN, Nielsen T, Hansen PE. The application of high-performance liquid chromatography humic acid columns in determination of K-oc of polycyclic aromatic compounds. *Environ Toxicol Chem* **22**: 741–745.

Kanetoshi, A.; Ogawa, H.; Katsura, E.; Kaneshima, H.; Miura, T. (1988) Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,4-trichloro-2-hydroxydiphenyl ether and its chlorinated derivatives by exposure to sunlight. *Journal of Chromatography A*, **454**: 145-155.

Kim Y.M.; Murugesan K.; Schmidt S.; Bokare V.; Jeon J.R.; Kim E.J.; Chang Y.S. (2010) Triclosan susceptibility and co-metabolism – A comparison for three aerobic pollutant-degrading bacteria. *Bioresource Technology*, **102**: 2206–2212.

Kohring G.W.; Wiegel J.; Zhang X.M. (1989) Anaerobic dechlorination of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments in the presence of sulfate. *Applied Environmental Microbiology*, **55**(10): 2735-2737.

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

Kuiper J.; Hanstveit A.O. (1984) Fate and effects of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol in marine plankton communities in experimental enclosures. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **8**(1): 15-33.

Kujawa Roelevelde Katarzyna.; WU Ime Akanyeti.; Mahmoud Nidal.,(2007). Listing the most important pharmaceutical compounds from various therapeutic groups and the testing and validation of analytical methods for the selected compounds. *Sustainable Water Management in the City of the Future (SWICH)*. Version digital. [http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W4-1\\_GEN\\_RPT\\_D4.1.3\\_Biodegradability\\_and\\_fate\\_of\\_pharmaceutical\\_compounds.pdf](http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W4-1_GEN_RPT_D4.1.3_Biodegradability_and_fate_of_pharmaceutical_compounds.pdf)  
consultado 3 enero 2012

Kümmerer K. (2004) Pharmaceuticals in the environment - Sources, fate, effects and risks. Kümmerer K. (ed.) 2<sup>da</sup> edición, Editorial Springer, Berlín, Alemania, pp. 6-9.

Kümmerer K. (2009) Antibiotics in the aquatic environment-A review Part II. *Chemosphere*, **75**: 435-441.

Kümmerer K.; Erbe T.; Gartscher S.; Brinker L. (1998) AOX emissions from hospitals in municipal wastewaters. *Chemosphere*, **36**(11): 2437-2445.

Kümmerer K.Y.; Helters E. (2000) Hospitals as a source of Gadolinium in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, **34**: 573-577.

Kunkele U.; Radk M. (2008) Biodegradation of acidic pharmaceuticals in bed sediments: insight from a laboratory experiment *Environmental Science and Technology*, **42**: 7273-7279.

Kwon J.W.; Xia K. (2011) Fate of triclosan and triclocarban in soil columns with and without biosólidos surface application. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **31**(2): 262-269.

Lambert S.M. (1967) Functional relationship between soil sorption and chemical structure. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **15**(4): 572-576.

Lapen D.R.; Topp E.; Metcalfe C.D.; Li H.; Edwards M.; Gottshall N.; Bolton P.; Curnoe W.; Payne M.; Beck A. (2008) Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosólidos. *Science of the Total Environment*, **399**(1-3): 50-65.

León Paumen M.; de Voogt P.; Van Gestel C.A.M.; Kraak M.H.S. (2009). Comparative chronic toxicity of homo- and heterocyclic aromatic compounds to benthic and terrestrial

invertebrates: Generalizations and exceptions. *Science of the Total Environment* **407**: 4605–4609.

Li M.H.; Wang T.H.; Teng S.P. (2007) Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: a case study of Cesium transport in crushed granite. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(1): 530-535.

Lintelmann J.; Katayana A.; Kurihara J.; Wenzel A. (2003) Endocrine disruptors in the environment (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, **75**(5): 631-681.

Lindström, A.; Buerge I.J.; Poiger T.; Bergqvist P.A.; Müller M.D.; and Buser H.R. (2002). Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surfacewaters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **36**:2322–2329.

Lozano Nuria; Rice Clifford P; Ramirez Mark; Torrents Alba (2012). Fate of Triclosan and Methyltriclosan in soil from biosolids application. *Environmental Pollution* **160**:103-108.

McBain Andrew J.; Bartolo Robert G.; Catrenich Carl E.; Charbonneau Duane.; Ledder Ruth G.; Price Bradford B.; Gilbert Peter (2003). Exposure of Sink Drain Microcosms to Triclosan: Population Dynamics and Antimicrobial Susceptibility. *Applied and Environmental Microbiology* **69**(9):5433-5442.

Marco-Urrea E.; Pérez-Trujillo M.; Blánquez P.; Vicent T.; Caminal G. (2010) Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR. *Bioresource Technology*, **101**: 2159–2166.

Melamed R. (1994). Anion Exclusion-Pore Water Velocity Interaction Affecting Transport of Bromine through an Oxisol. *Soil Science Society of America Journal* **58**(5):1405-1410.

Metcalfe C.D.; Koenig B.G.; Bennie D.T.; Servos M.; Ternes T.A.; Hirsch R. (2003) Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**(12): 2872-2880.

Michałowicz Jaromir; Majsterek Ireneusz (2010). Chlorophenols, chlorocatechols and chloroguaiacols induce DNA base oxidation in human lymphocytes (in vitro). *Toxicology* **268** (3):171–175.

Mrozik A.; Piotrowska-Seget Z.; Labuzek S. (2008) FAMES profiles of phenol-degrading *Pseudomonas stutzeri* introduced into soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **62**: 319–324.

Muñoz Iniestra D.J. (1999) Estudio cartográfico y morfológico de los suelos de la porción sur del Valle del Mezquital. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias. UNAM.

Mutavdzic P.D.; Babic S.; Horvat J.M.A.; Kastelan-Macan M. (2007) Sample preparation in analysis of pharmaceuticals. *Trends in Analytical Chemistry*, **26**:(11) 1062-1075.

Nava-Carrillo K.; Mendoza-Rodríguez C.A.; Romano-Riquer P.; Cerbón M. (2008) Impacto endócrino de sustancias químicas de uso común. Profesores al día (Biomedicina). Enero 2008.

- Núñez Solís J. (2000) Fundamentos de Edafología. Segunda Edición. Editorial EUNED, Costa Rica. 189 pp
- Olea-Serrano N.; Fernández-Cabrera M.F.; Olmedo P. Martín. (2001) Disruptores endocrinos. El caso particular de los xenobioticos estrogenicos. I Estrogenos naturales. *Revista de Salud Ambiental*, **1**(1): 6-11.
- Packer J.L.; Werner J.J.; Latch D.E.; McNeill K.; Arnold W.A. (2003) Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: naproxen, diclofenac, clofibrac acid and ibuprofen. *Aquatic Sciences*, **65**: 342-361.
- Palacio-Prieto J.L.; Siebe C. (1994) Variabilidad y distribución espaciales de algunos parámetros físicos y químicos del suelo en el Distrito de Riego 03, estado de Hidalgo, México: Parte 2 Cartografía. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **11**(1): 69-78.
- Palancar M.C.; Aragón J.M.; Sánchez F.; Gil R. (2006) Effects of warm water inflows on the dispersion of pollutants in small reservoirs. *Journal of Environmental Management*, **81**: 210-212.
- Pépin, J.M. (2006). Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Tesis para grado de maestría. Sherbrooke, Québec, Canada. Edición Digital  
[www.usherbrooke.ca/environnement/fileadmin/sites/environnement/documents/Essais2006/JMPepin.pdf](http://www.usherbrooke.ca/environnement/fileadmin/sites/environnement/documents/Essais2006/JMPepin.pdf). Consultado el 1 de febrero del 2012.
- Petrovic M.; González S.; Barcelo D. (2003) Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10): 685-696.
- Petrović M.; Hernando D.; Díaz-Cruz S.; Barceló D. (2005) Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: A review. *Journal of Chromatography A*, **1067**(1-2): 1-14.
- Pils Jutta R. V. y Laird David A. (2007). Sorption of Tetracycline and Chlortetracycline on K- and Ca-Saturated Soil Clays, Humic Substances, and Clay–Humic Complexes. *Environmental Science and Technology*, **41**(6):1928-1933.
- Pomati F.; Calamari D.; Neilan B.A. (2004) Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *synechocystis sp.* and *lemma minor*. *Aquatic Toxicology*, **67**(4): 387-396.
- Pomati F.; Castiglioni S.; Zuccato E.; Fanelli R.; Vigetti D.; Rossetti C.; Calamari D. (2006) Effects of a complex mixture of therapeutics drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environmental Science and Technology*, **40**: 2442-2447.
- Porta J.; López M. (2003) Edafología Para La Agricultura y El Medio Ambiente. Tercera edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid España. 960pp.
- Prado B.; Duwig C.; Márquez J.; Delmas P.; Morales P.; James J.; Etchevers J. (2009). Image processing-based study of soil porosity and its effect on water movement through Andosol intact columns. *Agricultural Water Management* **96** (10): 1377-1386.

Prado B.; Duwigb C.; Etcheversc J.; Gaudetd J.P.; Vaucline M. (2011) Nitrate fate in a mexican andosol: Is it affected by preferential flow?. *Agricultural Water Management*, **98**: 1441– 1450.

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

Ramos-Alvariño C. (2009). Medicamentos de consumo humano en el agua, propiedades físico-químicas. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, **47**(2).

Rang H.P.; Dale M.M.; Ritter J.M.; Flower R.J.(2008). Farmacología. Editorial Elsevier España, Sexta edición. Página 3

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

Rodríguez Olivares José Guadalupe (2009) Pronósticos de la migración de contaminantes en aguas subterráneas mediante redes neuronales artificiales. Tesis de maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Instituto Politécnico Nacional.

Ron White (2003) Production Estimates and Crop Assessment Division, Foreign Agricultural Service, Mexico: Hidalgo State Little. *United States Department of Agriculture (USDA)*. [http://www.fas.usda.gov/pecad2/highlights/2002/06/hidalgo\\_0602/](http://www.fas.usda.gov/pecad2/highlights/2002/06/hidalgo_0602/) Consultado el 22 de octubre del 2011.

Rowell D.L. (1994) *Soil Science: Methods and applications*. Editorial Prentice Hall 350 p

Sánchez González Arturo (2008). Cambios en la calidad de la materia orgánica disuelta en suelos regados con agua residual. Tesis de Maestría. Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México.

Sánchez-Polo M.; Prados-Joya G.; Rivera-Utrilla J.; Ferro-Garcia M.A.; Bautista-Toledo I.; López-Peñalver J.; Gómez-Merlo de la Fuente C. (2007) Eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas por adsorción en carbón activado y degradación con ozono. *Tecnología del agua*, **287**: 66-73.

Scheytt T.; Mersmann P.; Lindstädt R.; Heberer T. (2005) Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen in sandy sediments. *Chemosphere*, **60**: 245–253.

Schwartz T.; Kohnen W.; Jansen B; Obst U. (2003) Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. *FEMS Microbiology Ecology*, **43**: 325-335.

Siebe C. (1998) Nutrient inputs to soil and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. *Soil use and management*, **14**: 119-122.

Siebe C.; Cifuentes E. (1995) Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico, An overview. *International Journal of environmental health research*, **5**: 161-173.

Siemens J.; Huschek G.; Siebe C.; Kaupenjohann M. (2008) Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system Mexico City-Mezquital Valley. *Water research*, **42**: 2124-2134.

Silva Castro V. (2008) Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del Valle de Tula. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM.

Šimůnek J.; Sejna, M.; Van Genuchten, M.Th. (1999). The HYDRUS-2D software package for simulating two-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Version 2.0, IGWMC-TPS-53, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, p. 251.

Šimůnek J.; Jarvis Nick J.; Van Genuchten M.Th.; Gärdenäs Annemieke. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology* **272** (1-4): 14-35.

Singh A.; Ward O.P. (2004) Biotechnology and bioremediation- An overview. En: Soil Biology, Volumen 2 Biodegradation and Bioremediation. Editorial Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-17 pp

Sommer C.; Bibby B.M. (2002) The Influence of veterinary medicines on the decomposition of dung organic matter in soil. *European Journal of Soil Biology*, **38**: 155-163.

Stein Karoline.; Ramil Maria.; Fink Guido.; Sander Michael and Ternes Thomas A. (2008). Analysis and Sorption of Psychoactive Drugs onto Sediment. *Environ. Sci. Technol.* **42**: 6415–6423.

Stumpf M.; Ternes T.A.; Wilken R.D.; Rodrigues S.V.; Baumann W. (1999) Polar drugs residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, **225**: 135-141.

Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, **32**(11): 3245-3260.

Ternes T.A. (2006) Consumption and occurrence of pharmaceuticals. En: Human pharmaceuticals, hormones and fragrances – The challenge of micropollutants in urban water management. Ternes T.; Joss A. (eds.). IWA Publishing, Nueva York, EE.UU, pp. 15-45.

Ternes T.A.; Herrmann N.; Borenz M.; Knacker T.; Siegrist H.; Joss A. (2004) A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, **38**: 4075-4084.

Thomas K.; Dye C.; Schlabach M.; Langford K. (2007) Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *Journal of Environmental Monitoring*, **9**(12): 1410-1418.

Thompson L. M.; Troeh F.R. (2008). Los suelos y su fertilidad. Ed. Reverte 4ta edición. pp 182-183.

- Toride N.; Leij F.J.; van Genuchten M.T. (1999) The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. USDA Publications, EE.UU., pp. 119-120.
- Tubert Iván., Talanquer Vicente. (1997). Sobre adsorción. Facultad de Química, UNAM. Educación Química **8**:4.
- US, Environmental Protection Agency. (1999) Rodenticidas (warfarina) -Edición Digital <http://www.epa.gov/oppfead1/safety/spanish/healthcare/handbook/Spch17.pdf>. Consultado el 18 de octubre del 2011.
- Van Coillie R. (2005). Analyse de risques écotoxicologiques (ENV-789). Recueil de notes. Cours d'analyse de risques écotoxicologiques, Centre de formation universitaire en environnement, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, pag. 292.
- Van Hamme J.D. (2004) Bioavailability and biodegradation of organic pollutants: a microbial perspective. En: Bioremediation, phytoremediation and natural attenuation, Springer-Verlag, Berlín, Almenaia, pp. 37-56
- Waria M.; O'Connor G.A.; Gurpal S.T. (2011) Biodegradation of triclosan in biosólidos – amended soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **30**(11): 2488-2496.
- Weber Jr. W.J.; McGinley P.M.; Katz L.E. (1992) A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessment. *Environmental Science and Technology*, **26**: 1955-1962.
- Westergaard K.; Müller A.K.; Christensen S.; Bloem, J.; Sorensen S.J. (2001) Effects of Tylosin as a disturbance on the soil microbial community. *Soil Biology and Biochemistry*, **33**: 206-2071.
- Williams C. F.; Williams C. F.; and Adamsen F. J. (2006) Sorption-desorption of carbamazepine from irrigated soils. *Journal of Environmental Quality*. **35**: 1779-1783.
- Witthuhn B.; Klauth P.; Klumpp E.; Narres H.D.; Martinius H. (2005) Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Applied Clay Science*, **28**(1–4): 55–66.
- Wu P.; Yang G.P.; Zhao X.K. (2003) Sorption behavior of 2,4-dichlorophenol on marine sediment. *Journal of Colloid and Interface Science*, **265**: 251-256.
- Xing B. (1997) The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*, **35**(3): 633-642.
- Xing B.; Pignatello J.J. (1998) Competitive sorption between 1,3-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter. *Environmental Science and Technology* **32**: 614-619.
- Xu J.; Chen W.; Wu L.; Green R.; Chang A.C. (2010) Leachability of some emerging contaminants in reclaimed municipal wastewater-irrigated turf grass fields. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**: 1842–1850.

Xu J.; Chen W.P.; Wu L.S.; Chang A.C. (2009) Adsorption and degradation of ketoprofen in soils. *Journal of Environmental Quality*, **38**(3): 1177-1182.

Xu J.; Wu L.; Chang A.C. (2009) Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere*, **77**: 1299–1305.

Ying G.G.; Yu X.Y.; Kookana R.S. (2007) Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modeling. *Environmental Pollution*, **150**: 300-305.

Zepp R.G.; Cline D.M. (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, **11**(4): 359–366.

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