



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(AMBIENTAL) – (SUELO Y AGUA SUBTERRÁNEA)

**DESTINO AMBIENTAL DE CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN EL
AGUA RESIDUAL USADA PARA RIEGO EN EL VALLE DE TULA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ

TUTOR PRINCIPAL
BLANCA E. JIMÉNEZ CISNEROS, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
CHRISTINA SIEBE GRABACH, INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM
PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM
BLANCA PRADO PANO, INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

MÉXICO, D. F. FEBRERO DEL 2013

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

Secretario: DRA. CHRISTINA SIEBE GRABACH

Vocal: DR. JORGE GREGORIO GÓMEZ HERNÁNDEZ

1^{er}. Suplente: DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO

2^{do}. Suplente: DRA. BLANCA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS

Lugar donde se realizó la tesis:
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:



Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros

*A mis abuelos
con todo mi corazón*

Agradecimientos

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

A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM por otorgarme el patrocinio económico para llevar a término mis estudios de doctorado, así como a la dirección de Dirección General de Asuntos de Personal Académicos de la UNAM (DGAPA-UNAM) por haber financiado el trabajo de investigación que dio sustento a esta tesis, a través del proyecto IN101610.

A mi asesora, la doctora Blanca Jiménez Cisneros por su apoyo, enseñanzas, consejos y por la confianza que depositó en mí durante la aventura del doctorado. Muchas gracias doctora por todas las veces que me otorgó el honor de participar en sus proyectos, gracias a usted me he desarrollado tanto personal como profesionalmente a un nivel que hace seis años, cuando llegué al grupo, no creí que lo podría alcanzar. Es usted la mejor asesora que podría haber tenido jamás.

A los miembros de mi jurado: Dra. Christina Siebe Grabach, Dra. Petia Mijaylova Nacheva, Dr. Jorge Gómez Hernández y muy especialmente a la Dra. Blanca Prado Pano a quien extendo un entrañable agradecimiento por su dedicación, accesibilidad y sencillez inigualables, pero sobre todo por su nobleza, paciencia y amistad. Gracias Blanca por todos los buenos momentos que pasamos riéndonos al tiempo que hacíamos “avanzar la ciencia en México”.

A la doctora Lucy Mora, responsable del Laboratorio de Edafología Ambiental por su soporte en innumerables ocasiones y para una larga lista de asuntos, desde medir humedad de suelo hasta ayudarme con el trabajo de campo. Muchas gracias Lucy por todo lo que compartimos y por todos tus sabios consejos y enseñanzas de vida. A mi amiga la Dra. Guillermina Pérez Casimiro por animarme a hacer el doctorado, lo cual fue una experiencia más allá de lo que hubiese pensado en mis más profundos sueños de opio.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por el préstamo del simulador solar SUNTEST CPS+ para llevar a cabo los experimentos de fotodegradación, así como a la técnica

Leticia García Montes de Oca por los múltiples préstamos de material que ayudaron a terminar este trabajo en tiempo.

A la maestra Iris Suárez Quijada, responsable técnico del invernadero del departamento de edafología del Instituto de Geología, UNAM por el apoyo prestado para los estudios de transporte de contaminantes en columnas de suelo, los cuales forman parte de esta tesis.

A la I.Q. Diana González Tenorio y el Q. Yamani Sánchez González, a quienes también pertenece esta tesis. Muchas gracias muchachos por su apoyo en el trabajo de laboratorio, los tres crecimos y obtuvimos un grado con este proyecto, espero que lo hayan disfrutado tanto como yo.

Al M. en C. Arturo Sánchez González por compartir sus conocimientos y su invaluable ayuda con los resultados de los ensayos de adsorción-desorción.

A los integrantes del grupo Tratamiento y Reúso: Dra. Alma Chávez, M. en C. Catalina Maya Rendón y M. en C. Inés Navarro. A mis compañeros Víctor, Fabiola, Saíd, Francisco, Silvia, Nina, Oswaldo, Vico, Anemir, Nydia, Maru, Lucero, Adriana, Isaac, Abraham, Fabián, Arnold, Eloína, Claudia, Gustavo, Miguel y a quienes se me hayan escapado de la memoria, por su amena compañía, los consejos de varios y en especial por su amistad.

A mi amiga Myriam. Gracias por tu amistad consejos y amor. A Paco: gracias por estar en mi vida.

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

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

Índice general

RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUCCIÓN	xvi
OBJETIVOS	xviii
HIPÓTESIS	xviii
ALCANCES	xix
Capítulo 1. Antecedentes	20
1.1 Presencia de los contaminantes emergentes en el ambiente	20
1.2 Destino ambiental.....	22
1.3 Procesos de atenuación natural.....	25
1.3.1 Fotodegradación.....	26
1.3.2 Biodegradación.....	28
1.3.3 Adsorción y transporte a través del suelo	29
Capítulo 2. El sitio de estudio	32
2.1 El reúso de agua residual para riego agrícola en el Valle de Tula.....	32
2.1.1 Las prácticas agrícolas	34
2.1.2 Destino del agua residual empleada en el riego agrícola	35
2.1.3 Efecto del riego con agua residual sobre la calidad del agua y el suelo en la zona	37
Capítulo 3. Metodología	41
3.1 Selección de los compuestos estudiados	41
3.2 Las matrices estudiadas	41
3.2.1 Muestreo y caracterización de las matrices	42
3.2.1.1 Agua residual, superficial y subterránea	42
3.2.1.2 Suelo y material sólido del acuífero	44

3.3	Experimentos de disipación	46
3.3.1	Ensayos de fotodegradación	47
3.3.1.1	Preparación de las muestras	47
3.3.1.2	Irradiación de las matrices	48
	Agua grado HPLC.....	48
	Agua residual y superficial	48
	Evaluación de los factores que afectan la fotodegradación en matrices líquidas	48
	Suelo	49
	Efecto de la materia orgánica particulada del suelo	50
3.3.2	Ensayos de biodegradación.....	50
3.3.2.1	Preparación de las muestras	51
3.3.2.2	Corridas de biodegradación.....	53
	Agua residual.....	53
	Agua superficial	53
	Agua subterránea	54
	Suelo	54
3.4	Experimentos de retención y transporte de los contaminantes en el suelo	54
3.4.1	Ensayos de adsorción–desorción	54
3.4.2	Ensayos de desplazamiento en columnas de suelo inalterado	56
3.4.2.1	Recolección de las columnas	56
3.4.2.2	Ensayos de desplazamiento.....	57
	Columnas superficiales.....	58
	Columnas sub–superficiales	59
	Desmantelamiento de las columnas	61
3.5	Análisis de los contaminantes emergentes	61
3.5.1	Matrices líquidas.....	61

3.5.2	Matrices sólidas.....	63
3.5.3	Análisis cromatográfico.....	64
Capítulo 4. Resultados y discusión.....		65
4.1	Características de las matrices estudiadas y sus posibles efectos en el destino ambiental de los contaminantes	65
4.1.1	Matrices líquidas.....	65
4.1.2	Matrices sólidas.....	68
4.2	Experimentos de disipación	71
4.2.1	Experimentos de fotodegradación	71
4.2.1.1	Espectros de absorción de luz UV–visible de los compuestos en estudio	71
4.2.1.2	Fotodegradación en matrices líquidas	72
	Agua grado HPLC.....	72
	Agua residual.....	74
	Agua superficial	76
	Efecto de la materia orgánica disuelta en la fotodegradación	77
	Efecto del ión nitrato en la fotodegradación	78
4.2.1.3	Fotodegradación en el suelo.....	80
4.2.2	Experimentos de biodegradación.....	82
4.2.2.1	Biodegradación en matrices líquidas	82
	Agua residual.....	82
	Agua de manantial.....	84
4.2.2.2	Biodegradación en agua subterránea bajo diferentes tipos de condiciones anaerobias.....	86
	Condiciones sulfato reductoras.....	86
	Condiciones desnitrificantes	89
	Condiciones metanogénicas.....	91
4.2.2.3	Biodegradación en suelo	93

4.2	Experimentos de adsorción–desorción	95
4.2.3	Cinéticas de adsorción en suelo	95
4.2.4	Isotermas de adsorción en suelo	98
4.2.4.1	Suelo superficial	99
4.2.4.2	Suelo sub–superficial.....	103
4.2.5	Adsorción de los contaminantes al material del acuífero	107
4.2.5.1	Isotermas de adsorción	108
4.3	Experimentos de transporte en columnas de suelo.....	112
4.3.1.	Ensayos de transporte en las columnas de suelo superficial.....	112
4.3.1.1	Movimiento del trazador bromuro a través del suelo.....	112
4.3.1.2	Movimiento de los fármacos a través del suelo.....	115
	Suelo regado con agua residual	116
	Suelo de temporal o prístino.....	120
4.3.2	Ensayos de transporte en las columnas de suelo sub–superficial.....	123
4.3.2.1	Movimiento del trazador bromuro a través del suelo.....	123
4.3.2.2	Movimiento de los contaminantes emergentes a través del suelo	126
	Capítulo 5 Conclusiones Generales	134
	Recomendaciones	136
	Bibliografía.....	137

Índice de tablas

Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas de los compuestos de interés y presencia en las matrices estudiadas	42
Tabla 3.2 Parámetros medidos para la caracterización de las matrices líquidas	44
Tabla 3.3 Parámetros medidos para la caracterización de los suelos	46
Tabla 3.4 Condiciones experimentales de los ensayos de biodegradación	51
Tabla 3.5 Tiempos de retención e iones característicos de los analitos, estándares de recuperación y estándares internos	62
Tabla 3.6 Condiciones de extracción de los analitos en el suelo	63
Tabla 3.7 Condiciones de operación del sistema de cromatografía de gases–espectrometría de masas	64
Tabla 4.1 Características físicas y químicas de las matrices líquidas estudiadas	66
Tabla 4.2 Características físicas y químicas de las matrices sólidas estudiadas	69
Tabla 4.3 Parámetros de adsorción de los contaminantes emergentes para el suelo superficial y sub–superficial y las dos fases líquidas probadas	102
Tabla 4.4 Parámetros de adsorción y desorción de los contaminantes emergentes en el material del acuífero	108
Tabla 4.5 Balance de masa de los fármacos en las columnas de suelo superficial	120
Tabla 4.6 Parámetros de transporte del trazador bromuro en las columnas de suelo sub–superficial arrojados por el modelo CXTFIT 2.1	125
Tabla 4.7 Parámetros de transporte de los contaminantes en estudio en las columnas de suelo sub–superficial	126
Tabla 4.8 Concentración de los fármacos en el suelo sub–superficial al final del experimento	129
Tabla 4.9 Subproductos de degradación de naproxeno y carbamazepina descritos en la literatura y su potencial destino ambiental	132
Tabla 4.10 Subproductos de degradación de triclosán descritos en la literatura y su potencial destino ambiental	133

Índice de figuras

Figura 1.1 Concentraciones de algunos grupos de contaminantes emergentes en matrices acuáticas: agua residual, agua tratada y agua superficial	20
Figura 1.2 Presencia de contaminantes emergentes en matrices sólidas	22
Figura 1.3 Relación entre el número de estudios acerca de la presencia de contaminantes emergentes publicados por país y el reuso del agua residual tratada y no tratada	23
Figura 1.4 Hidrofobicidad y volatilidad de algunos grupos de contaminantes emergentes y prioritarios	25
Figura 1.5 Procesos de atenuación natural de los contaminantes emergentes en cuerpos de agua superficial y suelo	26
Figura 2.1 Localización del Valle de Tula: distritos de riego que lo conforman, emisores que transportan el agua residual desde la Ciudad de México y reservorios donde se almacena	33
Figura 2.2 Transporte del agua residual por los canales de riego y riego por inundación de una parcela	35
Figura 3.1 Mapa de la ubicación de los sitios de toma de muestra	43
Figura 3.2 Sitios donde se tomaron las muestras de las matrices estudiadas	45
Figura 3.3 Secuencia del muestreo de columnas de suelo inalterado	57
Figura 3.4 Configuración de las columnas de suelo superficial	58
Figura 3.5 Sistema de riego de las columnas de suelo sub-superficial	60
Figura 4.1 Espectros de absorción de los compuestos y de emisión solar en el sitio de estudio	72
Figura 4.2 Cinética de fotodegradación de los compuestos en agua grado HPLC y decaimiento de la concentración de carbono orgánico total	73
Figura 4.3 Cinéticas de fotodegradación de los compuestos en agua residual	75
Figura 4.4 Cinéticas de fotodegradación de los compuestos en el agua superficial	76
Figura 4.5 Efecto de la materia orgánica disuelta sobre la cinética de fotodegradación de los compuestos estudiados	78
Figura 4.6 Efecto del ión nitrato sobre la cinética de fotodegradación de los compuestos	79
Figura 4.7 Cinéticas de fotodegradación de los compuestos en el suelo	80

Figura 4.8 Cinéticas de biodegradación de los compuestos en agua residual	83
Figura 4.9 Cinéticas de biodegradación de los compuestos en agua superficial	85
Figura 4.10 Cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones sulfato reductoras	87
Figura 4.11 Masa total removida de los contaminantes al final de los ensayos de biodegradación bajo condiciones sulfato reductoras	88
Figura 4.12 Cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones desnitrificantes	90
Figura 4.13 Masa total removida de los contaminantes al final de los ensayos de biodegradación bajo condiciones desnitrificantes	90
Figura 4.14 Cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones metanogénicas	91
Figura 4.15 Masa total removida de los contaminantes al final de los ensayos de biodegradación bajo condiciones metanogénicas	92
Figura 4.16 Cinéticas de biodegradación de los compuestos en suelo	93
Figura 4.17 Cinéticas de adsorción de los compuestos en los suelos probados	96
Figura 4.18 Isotermas de adsorción de los compuestos en el suelo superficial y probando dos fases líquidas	100
Figura 4.19 Isotermas de adsorción de los compuestos en el suelo sub-superficial, probando dos fases líquidas	104
Figura 4.20 Isotermas de adsorción y desorción de naproxeno en el material del acuífero	109
Figura 4.21 Isotermas de adsorción y desorción de carbamazepina en el material del acuífero	110
Figura 4.22 Isotermas de adsorción y desorción de triclosán en el material del acuífero	111
Figura 4.23 Curvas de elusión del trazador conservativo bromuro en las columnas de suelo superficial	113
Figura 4.24 Representación esquemática de la exclusión aniónica (repulsión entre las cargas negativas del suelo y el Br ⁻)	114
Figura 4.25 Curvas de elusión de los contaminantes emergentes correspondientes al suelo superficial regado con agua residual	116

Figura 4.26 Curvas de elusión de los fármacos correspondientes al suelo de temporal o prístino tomado a 10 cm de profundidad 121

Figura 4.27 Curva de elusión de bromuro correspondiente al suelo de 40 cm de profundidad 124

Figura 4.28 Curvas de elusión de naproxeno y carbamazepina correspondientes al suelo sub-superficial 127

RESUMEN

Por más de una centuria, el agua residual de la Ciudad de México ha sido reusada, sin tratamiento alguno, para el riego agrícola en la zona del Valle de Tula, Hidalgo. Esta agua residual contiene una sobrecogedora variedad de contaminantes orgánicos, entre los cuales se encuentran los conocidos como contaminantes emergentes. Estos contaminantes son sustancias de uso común para las personas, como fármacos, productos de cuidado personal, plastificantes, entre otros, los cuales al ser descargados en el agua residual, pueden alcanzar el suelo y las aguas naturales, causando efectos nocivos en los organismos expuestos, aun al encontrarse a niveles de trazas. En las dos últimas décadas, numerosos estudios han determinado la presencia de estos contaminantes emergentes en suelo y cuerpos de agua alrededor del mundo a niveles tan bajos como ng/L. Con el fin de avanzar en la investigación de estos compuestos es una necesidad inminente comenzar a estudiar el destino de estos contaminantes en los compartimientos ambientales donde se tiene conocimiento de su presencia recalcitrante. Este estudio se enfocó en determinar el destino ambiental de tres contaminantes emergentes, a saber los fármacos naproxeno y carbamazepina y el agente antibacteriano triclosán, en agua residual, suelo y aguas naturales del Valle de Tula. Ello se logró a través de experimentos bajo condiciones de laboratorio en los que se evaluó la fotodegradación, biodegradación, adsorción y lixiviación a través del suelo de los tres compuestos. La fotodegradación de los contaminantes emergentes fue evaluada en suelo, agua residual y agua superficial, encontrando una alta degradación de los compuestos en el agua superficial y una eficiencia de eliminación menor en el suelo y el agua residual. Adicionalmente, se determinó la influencia que el ión nitrato y la materia orgánica disuelta, así como la materia orgánica particulada del suelo tienen sobre la fotólisis de los compuestos. En estos experimentos se encontró que el ión nitrato favoreció la fotodegradación de los tres compuestos, mientras que la materia orgánica, tanto del agua como en el suelo, es un factor que retarda al fenómeno de fototransformación. La determinación de la biodegradabilidad de los contaminantes se llevó a cabo bajo condiciones aerobias en agua residual, agua superficial y suelo. En estos experimentos se encontró que naproxeno y triclosán son biodegradables en las tres matrices probadas, mientras que carbamazepina fue recalcitrante a la degradación microbiana. Los compuestos fueron más eficientemente degradados en el suelo que en las aguas probadas. La biodegradación de los tres contaminantes fue probada en agua subterránea evaluó bajo condiciones anaerobias, favoreciendo tres tipos de ambientes: sulfato reductor, desnitrificante y metanogénico. La eliminación de los contaminantes fue menor en los tres ambientes anaerobios que lo observado bajo condiciones aerobias; en estos experimentos naproxeno y triclosán resultaron más biodegradables que carbamazepina, igual que como ocurrió en ambientes con presencia de oxígeno. La retención de los tres contaminantes emergentes en estudio se determinó tanto en suelos agrícolas como en el material sólido del acuífero, a través de ensayos de adsorción y desorción en lote. Los resultados de estos experimentos evidenciaron que los tres compuestos pueden ser retenidos en los primeros 60 cm del suelo que ha sido regado con agua residual por 85 años. Los compuestos fueron retenidos por el suelo a diferente velocidad y con diferente fuerza. El orden en el que los compuestos fueron adsorbidos en el suelo fue: triclosán > carbamazepina > naproxeno. Los resultados del experimento también mostraron que naproxeno y carbamazepina son más fuertemente adsorbidos al suelo sub-superficial (40 cm de profundidad) que al suelo de la superficie (10 cm de profundidad), lo cual fue atribuido a la calidad de la materia orgánica del suelo. El transporte de los contaminantes a través del suelo se evaluó mediante experimentos en columnas de suelo inalterado, empleando dos clases de suelo: uno regado con agua residual y otro de temporal. Los resultados de los experimentos de transporte mostraron que la estructura del suelo es un parámetro determinante en el transporte de estas sustancias a través del perfil del suelo; y que esta movilidad puede ser más acentuada en la parte superficial del suelo debido a la constante presencia de flujos preferenciales en el suelo cuando éste se seca después de cada evento de riego. Este trabajo de investigación ayuda a enriquecer el actual estado del arte con respecto al destino ambiental de fármacos y abre camino a nuevos temas para futuros proyectos de investigación

ABSTRACT

The reuse of Mexico City's wastewater for agricultural irrigation purposes has been occurring for almost a century. The occurrence and concentration of several emerging pollutants has been previously evidenced in the wastewater used for irrigation as well as in the receiving soils and in the water sources nearby. However, it is still necessary to understand the environmental fate of these substances in natural systems in order to perform further studies aimed to evaluate the risk that the presence of these emerging pollutants represents in water and soil. In this study, the environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan was determined in an irrigation system reusing wastewater through lab-scale photodegradation, biodegradation, adsorption and unaltered soil columns transport experiments, simulating the field conditions. Samples of wastewater used for irrigation, a long-term irrigated soil, and surface and groundwater were taken from the irrigated area. Results showed that the three compounds are susceptible of being photo and bio degraded in the matrices tested; the order at which compounds were degraded by both processes was triclosan > naproxen > carbamazepine. Compounds showed higher photodegradation rates in surface water than in wastewater and soil, while biodegradation was more rapid in wastewater and soil than in natural waters. Carbamazepine was markedly more susceptible to be photodegraded than biodegraded in all the tested matrices. In unaltered soil columns the transport experiments, naproxen resulted to be the most mobile compound, while carbamazepine and triclosan were more strongly retained by the soil, which was attributed to the strong adsorption of these compounds onto the soil organic matter. Results of the column experiments showed that triclosan is degraded while it is retained by the soil, and thus the compound is unable to leachate through the first 60 cm of the soil profile towards the aquifer. Since the studied compounds are degraded at the same time they are leaching through the soil column, it is important to evaluate the occurrence and environmental fate of the by-products generated by the pollutants degradation. Results produced in this study enrich the current state of the art regarding the environmental fate of the emerging pollutants and bring new subjects to develop further investigation.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la escasez de agua para diversos usos ha llevado a contemplar el reuso del agua residual como una alternativa viable para contrarrestar el creciente estrés hídrico que abate a las zonas desérticas. No obstante, esta práctica trae consigo la entrada y diseminación en el ambiente de una amplia gama de contaminantes biológicos, inorgánicos y orgánicos. De este último grupo sobresalen los llamados contaminantes emergentes, los cuales son sustancias de uso común, como los fármacos, los plastificantes o los productos de aseo personal, cuya presencia en el ambiente, aún en concentraciones de trazas (μg a ng) puede repercutir en la salud de algunos de los organismos expuestos. Los efectos adversos causados por estos contaminantes se encuentran aún en estudio, entre tales efectos se pueden enlistar: disrupción del sistema endocrino, daños sistémicos en organismos acuáticos, disrupción en la actividad degradadora de microorganismos en agua y suelo, y en algunos casos, el desarrollo de resistencia a antibióticos en microorganismos patógenos. En el Valle de Tula, donde se riega con el agua residual proveniente de la Ciudad de México desde 1912, se ha detectado la presencia de algunos contaminantes emergentes, tanto en el agua de riego como en los suelos receptores, e incluso en las fuentes de agua que usa la población local. Previos estudios de monitoreo han encontrado que la concentración de los contaminantes emergentes en el agua subterránea es menor a la encontrada en el agua residual hasta en un factor de 1000. Debido a que el agua residual no es tratada antes del riego, es plausible que los fenómenos de atenuación natural como la biodegradación, la fotólisis o la adsorción al suelo y sedimentos, sean los responsables de la transformación y remoción de los contaminantes en el distrito de riego. El objetivo de este trabajo fue el de estudiar los fenómenos de atenuación natural que llevan a la disipación o retención de los contaminantes emergentes en los diferentes compartimientos ambientales de la zona de riego en el Valle de Tula (agua residual, suelo agrícola, agua superficial y agua subterránea), ello mediante experimentos bajo condiciones controladas de laboratorio con matrices tomadas en el campo. Los compuestos seleccionados para este estudio fueron: el antiinflamatorio naproxeno, el antiepiléptico carbamazepina y el agente antibacteriano triclosán. Los resultados obtenidos en esta tesis pretenden dar explicaciones acerca del desempeño de este sistema –sus potencialidades y limitaciones– en la depuración por medios naturales de estos tres compuestos.

En la primera sección de este documento se muestran los objetivos, hipótesis y alcances de la tesis.

En la segunda sección se presenta un breve planteamiento de los antecedentes de este trabajo. Dichos antecedentes se centran en: a) la presencia ambiental de los contaminantes emergentes, particularmente en agua y suelo; b) los efectos potenciales de estos contaminantes en los organismos acuáticos y terrestres expuestos; c) el posible destino ambiental de los contaminantes en agua y suelo; y, d) los mecanismos de atenuación que pueden llevar a la disipación de los contaminantes, encausando la discusión al modo en que dichos procesos son abordados en la tesis.

Posteriormente, en la tercera sección del documento se presentan las metodologías seguidas para la evaluación de los procesos de atenuación natural estudiados. La sección se divide en cuatro apartados: En el primero se describe cómo se llevó a cabo el muestreo y caracterización de las matrices en estudio, a saber, agua residual, agua superficial, agua subterránea y suelo. En el segundo apartado se muestran de manera detallada los métodos que se emplearon para evaluar los procesos de disipación de los contaminantes. El tercer apartado presenta los pasos que se siguieron para evaluar la retención y transporte de los compuestos a través del suelo. Finalmente, el cuarto apartado versa sobre la descripción de los métodos analíticos para determinar a los contaminantes emergentes en las diferentes matrices estudiadas.

La cuarta sección del documento presenta los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de laboratorio. En la primera sección de este apartado se muestran y discuten los resultados de la caracterización de las matrices en estudio, haciendo énfasis en cómo las características determinadas impactan en los procesos de atenuación natural estudiados. En la segunda sección se muestran los resultados de los experimentos de fotodegradación y biodegradación de los contaminantes emergentes en matrices líquidas y sólidas, llevando la discusión de los resultados hacia entender cómo se llevan a cabo dichos procesos y en qué medida los resultados obtenidos reflejan lo que ocurre en el campo. En la tercera sección, se describen y analizan los resultados obtenidos en las pruebas de retención y transporte de los contaminantes emergentes en el suelo.

La última sección del documento está dedicada a las conclusiones emanadas de los resultados obtenidos, cerrando el documento con las recomendaciones para los siguientes estudios, así como para optimizar las condiciones operativas del sistema en estudio.

OBJETIVOS

Los objetivos propuestos para este trabajo fueron los siguientes:

- ❖ Establecer las cinéticas de fotodegradación y biodegradación de los compuestos seleccionados, así como el rendimiento de degradación, tanto en el agua como en suelo a través de ensayos de degradación en lote.
- ❖ Determinar, para cada compuesto, el coeficiente de distribución en el suelo (K_d) y el coeficiente de adsorción normalizado al carbono orgánico (K_{oc}) correspondientes a dos profundidades (10 y 40 cm), mediante experimentos en lote y ajustando los datos obtenidos a un modelo de adsorción que considere la continua presencia de los compuestos en los suelo probados.
- ❖ Describir el transporte de los contaminantes a través del suelo mediante experimentos de desplazamiento en columnas inalteradas de suelo, tomadas a dos profundidades: 10 y 40 cm, en los que el régimen hidrológico es diferente para las columnas tomadas en el suelo superficial (régimen transitorio) y las del suelo sub-superficial (régimen permanente).

HIPÓTESIS

Las hipótesis por probar se plantean a continuación:

- La velocidad de fotodegradación de los contaminantes estudiados en medios acuáticos se incrementa por la presencia del ión nitrato.
- La velocidad de fotodegradación de los contaminantes estudiados en medios acuáticos decrece por la presencia de materia orgánica disuelta
- La eficiencia de fotodegradación de los compuestos en estudio es menor en el suelo que en las matrices acuosas, a saber, agua residual y superficial.
- La eficiencia de biodegradación de los contaminantes emergentes en estudio es mayor en medios aerobios que en sistemas anaerobios.
- A pesar de su naturaleza como agente antimicrobiano, triclosán puede ser degradado por los microorganismos nativos en el agua y suelo del Valle de Tula.
- La masa de los compuestos contenida en el suelo *a priori* a los experimentos de adsorción-desorción tiene un efecto en la retención de los compuestos en la superficie del suelo.
- La adsorción de los contaminantes en el suelo es mayor para las moléculas más hidrófobas, y se presenta principalmente en los primeros 10 centímetros del perfil de suelo.
- La movilidad de los contaminantes en estudio es mayor en suelos que no han sido regados con agua residual que en suelos regados debido a la acumulación de materia orgánica a la que han sido objeto los segundos.
- La degradación de los compuestos durante su transporte a través del suelo es mayor en suelos regados con agua residual que en suelos de temporal.

ALCANCES

- Este trabajo estuvo circunscrito al estudio del destino ambiental de tres contaminantes emergentes: a) el antiinflamatorio no esteroideo naproxeno; b) el antiepiléptico carbamazepina y c) el agente antibacteriano y fungicida triclosán.
- Los procesos de atenuación natural estudiados fueron la fotodegradación, la biodegradación, la adsorción al suelo y el transporte vertical de los compuestos en columnas de suelo inalterado.
- Las matrices en las cuales estos procesos se evaluaron fueron: agua residual, dos suelos agrícolas (uno regado con agua residual por 85 años y otro de temporal), agua de un manantial producto de la infiltración del agua residual por periodos prolongados y agua subterránea de una noria de la zona.
- Los estudios se llevaron a cabo a escala de laboratorio, con el fin de controlar las variables clave que afectan el desempeño de cada proceso estudiado. Ello reproduciendo de la manera más fiel posible las condiciones del campo

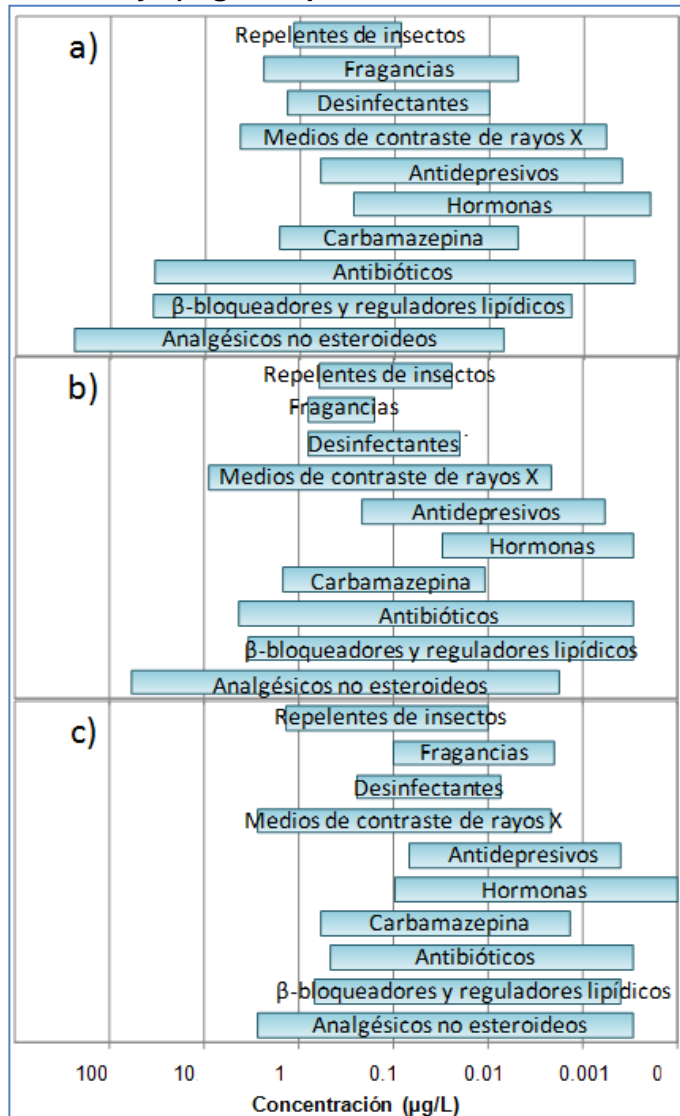
Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Presencia de los contaminantes emergentes en el ambiente

Las fuentes de contaminantes emergentes son tan variadas como los grupos de sustancias que componen a esta clasificación (fármacos, agentes antibacterianos, fragancias, hormonas, bloqueadores solares, medios de contraste de rayos X, retardantes de flama, surfactantes, subproductos de la desinfección, entre otros). Sin embargo, su principal ruta de entrada al ambiente es el agua residual –no así para los plastificantes, los cuales migran directamente de la matriz que los contiene, como los empaques de alimentos (Muncke, 2009; Jarosová, 2010)–, ya que el sistema de drenaje representa el modo de disposición más usado para estos productos en los hogares, los hospitales y la industria, (Ternes *et al.*, 2006). Otras vías de entrada de los contaminantes emergentes al ambiente son la escorrentía –especialmente en el caso de los fármacos de uso veterinario (Boxal *et al.*, 2004)–, los tiraderos de basura a cielo abierto y los rellenos sanitarios mal diseñados u operados.

La presencia de contaminantes emergentes en los diferentes compartimientos ambientales (agua superficial y subterránea, suelo, sedimentos, biota y partículas suspendidas) ha sido evidenciada

Figura 1.1 Concentraciones de algunos grupos de contaminantes emergentes en matrices acuáticas: a) agua residual, b) agua tratada y c) agua superficial



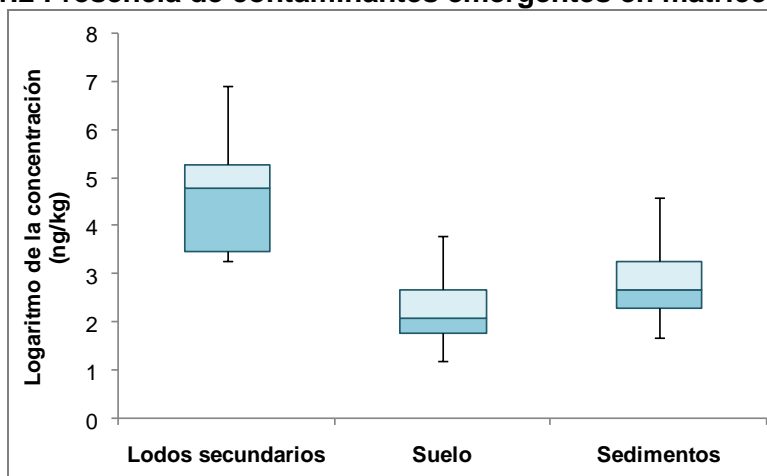
*Modificado de Ternes *et al.* (2006), con información de Gibson *et al.* (2007); Meigé *et al.* (2009); Santos *et al.* (2010) y Deblonde *et al.* (2011).

gracias a los más recientes avances en las técnicas de separación cromatográfica y detección selectiva de masas (Hao *et al.*, 2007). No obstante, a nivel mundial los estudios para monitorear a estos compuestos se concentran en apenas 30 países (Santos *et al.*, 2010), la mayor parte de ellos en Europa y América del Norte. En contraste con países africanos y del sur de Asia donde hasta la fecha no se han publicado datos al respecto. Ello se debe, en buena medida, a las capacidades analíticas y de recursos humanos que en cada país se destinan para el desarrollo de dichos estudios. En Estados Unidos, por ejemplo, el gobierno ha financiado campañas de monitoreo para conocer las concentraciones de contaminantes emergentes en cuerpos de agua superficial, subterránea y fuentes de suministro para consumo humano de toda la nación (Kolpin *et al.*, 2002; Focazio *et al.*, 2008; Barnes *et al.*, 2008; Benotti *et al.*, 2009). De acuerdo con la literatura, los contaminantes emergentes encontrados con mayor frecuencia en el agua residual y los cuerpos de agua son las sustancias farmacéuticamente activas (analgésicos no esteroideos, hormonas, antibióticos, reguladores de lípidos, etc.) y los productos de cuidado personal (fragancias, agentes antibacterianos y bloqueadores solares) (Alder *et al.*, 2006; Meigé *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2010). Otros compuestos, como los retardantes de flama, los repelentes de insectos y los bloqueadores solares, se detectan con menor frecuencia y en menor concentración. La presencia en el ambiente de los fármacos y los productos de cuidado personal está directamente relacionada con su consumo. Es por ello que en algunos países de la Unión Europea, Estados Unidos y Canadá se cuenta con un registro de ventas de fármacos de prescripción, estimando con ello un consumo global de 100,000 toneladas de 130 sustancias farmacéuticamente activas y un consumo per cápita de 15 g/hab.año para esos países (Kümmerer, 2004). Este tipo de información es útil para llevar a cabo modelaciones y evaluaciones de riesgo. En el caso de México, recientemente se han comenzado a llevar a cabo estudios enfocados en determinar el consumo de sustancias farmacéuticamente activas en las mega ciudades, como la Ciudad de México. A este respecto Siemens *et al.* (2008) han determinado que el consumo *per cápita* de anti inflamatorios en la Ciudad de México es de aproximadamente 4 g/año.

En general, las concentraciones ambientales de los contaminantes emergentes se miden en el orden de los microgramos o nanogramos por litro en matrices líquidas (Figura 1.1) y de nanogramos a picogramos por gramo en el caso de matrices sólidas (Figura 1.2). Aun cuando se encuentran a nivel de trazas, la presencia en el ambiente de estas sustancias ha mostrado tener efectos crónicos en la salud de algunas especies de peces y algas (Cleuvers *et al.*, 2003; Fent *et al.*, 2006), así como promover la feminización en

poblaciones de anfibios (Kelce y Wilson, 2001) y derivar incluso en la extinción de tres especies de buitres en India (Oaks *et al.*, 2004). Hasta ahora, poco se sabe acerca de los efectos que puede causar en los seres humanos el consumir dosis sub-terapéuticas de mezclas complejas de fármacos a través de la ingesta de agua potable contaminada con estas sustancias (Pomati *et al.*, 2003).

Figura 1.2 Presencia de contaminantes emergentes en matrices sólidas



*Modificado de Gielen, 2007, con información de Christian *et al.* (2003); Xiao-Yu *et al.* (2003); Xu *et al.* (2008); Cha y Cupples, 2009 y Durán-Álvarez *et al.*, 2009. Compuestos considerados: fármacos, hormonas, agentes antibacterianos y plastificantes.

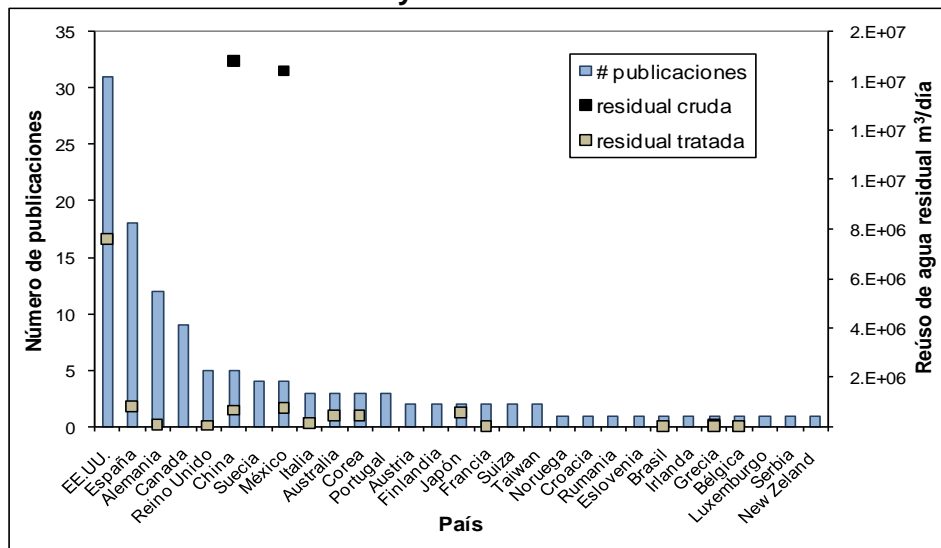
1.2 Destino ambiental

Debido a que los sistemas de drenaje son el medio donde converge y se transporta la mayor parte de los contaminantes emergentes, éstos pasan a través de trenes de tratamiento de agua residual; lo cual ocurre en mayor medida en países desarrollados. En dichos sistemas de depuración puede ocurrir: a) la remoción de los contaminantes de la fase acuosa, ya sea mediante procesos de adsorción y sedimentación o a través de sistemas multibarreras (membranas), y/o b) su transformación mediante procesos de degradación biológica o en procesos avanzados de tratamiento, como la fotocatalisis o la sonólisis. Sin embargo, el saneamiento del agua residual no se traduce en la eliminación total de los contaminantes emergentes. Por un lado, en los sistemas convencionales de tratamiento (tratamiento primario y biológico) se alcanzan remociones limitadas y poco consistentes de la mayoría de los contaminantes emergentes (Bolong *et al.*, 2009) –y en el caso de los medios de contraste de rayos X y carbamazepina, la remoción es prácticamente nula– (Figura 1.1 a y b). Por otro lado, los sistemas de tratamiento avanzado pueden generar subproductos de degradación más peligrosos que las

sustancias originales; por ejemplo el agente antibacteriano triclosán genera dioxinas cuando se somete a irradiación UV en el agua residual (Latch *et al.*, 2003; La Farré *et al.*, 2008). De este modo, los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales vierten en los cuerpos de agua superficial y el suelo concentraciones remanentes de los contaminantes originales junto con los subproductos de degradación generados durante la depuración del agua. Mientras que los lodos que se producen cuando el agua es tratada, al ser empleados como abono, liberan paulatinamente hacia el suelo los contaminantes en ellos retenidos. En países en donde el tratamiento del agua residual es escaso o inexistente, los contaminantes emergentes son vertidos en los cuerpos receptores sin un proceso de remoción parcial previo, además la presencia de subproductos de degradación en estas descargas no ha sido aún evaluada.

Es sabido que el reuso del agua residual, tanto cruda como tratada, para riego agrícola es una práctica común en todo el mundo (Jiménez y Asano, 2008). Desafortunadamente, los estudios de monitoreo de los contaminantes emergentes publicados hasta ahora están concentrados en países donde se reusa únicamente el agua residual tratada. Ello resulta en un vacío de información acerca de las concentraciones y destino ambiental de estos contaminantes en zonas donde son liberados al medio a través del agua residual no tratada, como regularmente ocurre en países como México y China (Figura 1.3).

Figura 1.3 Relación entre el número de estudios acerca de la presencia de contaminantes emergentes publicados por país y el reuso del agua residual tratada y no tratada

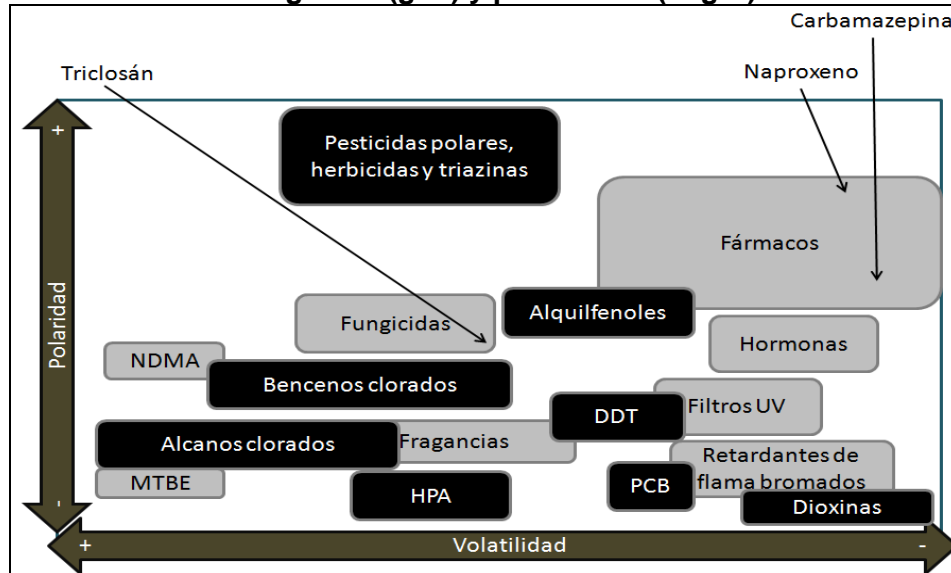


Reuso del agua residual: información de Jiménez y Asano, 2008, Presencia de contaminantes emergentes en agua, suelo y sedimentos: 124 artículos consultados. Compuestos considerados: fármacos, hormonas, agentes antibacterianos, fragancias, pantallas solares, plastificantes, retardantes de flama y aditivos industriales.

Una vez que los contaminantes emergentes entran al ambiente, por cualquier vía, son los fenómenos de atenuación natural los responsables de su degradación o remoción antes de llegar a las fuentes de agua para consumo humano. La concentración de los contaminantes emergentes es abatida por los fenómenos de dilución y dispersión una vez que éstos son descargados en los cuerpos de agua superficial, como se puede observar al comparar las Figuras 1.1 a y b con la c. La dispersión puede verse acentuada en función de las propiedades físicas e hidrológicas del cuerpo de agua, tales como la velocidad del flujo, la temperatura, la turbulencia, entre otras (Palancar *et al.*, 2006). En cambio, cuando los contaminantes son vertidos en el suelo pueden ser retenidos en la superficie de éste –dependiendo de las propiedades físicas y químicas tanto del compuesto como del suelo– (Scheytt *et al.*, 2005; Chefetz *et al.*, 2008) o bien migrar hacia las capas subyacentes, transportado por el agua (Scheytt *et al.*, 2004; Lapen *et al.*, 2009). Tanto la fracción de contaminante que migra de la fase líquida a la sólida o gaseosa, como el tiempo en que éste se degrada están en función de las propiedades físicas y químicas del compuesto en cuestión, y de ahí que conocer estas propiedades sea la primera tarea en un estudio de destino ambiental para cualquier clase de contaminantes (Cunningham, 2004). La mayor parte de los contaminantes emergentes se caracteriza por su poca volatilidad (Figura 1.4) –a excepción de algunos aditivos para gasolina, las fragancias y algunos subproductos de la desinfección–, ello implica que los compuestos permanecerán en el agua, el suelo y sus interfaces en vez de migrar hacia la fase gaseosa (Figura 1.4) (Alder *et al.*, 2006). La presencia de heteroátomos en las moléculas de algunos contaminantes emergentes los hace polares e ionizables, propiedades que dependen fuertemente del pH de la solución que los contiene (Cunningham, 2004). Para tal efecto, la constante de disociación ácida (K_a) describe el grado de ionización de un compuesto a un pH dado, mientras que el logaritmo negativo de dicha constante (pK_a) indica el valor de pH al cual la mitad de la concentración del compuesto en cuestión se encuentra disociada. El hecho de que una considerable parte de los contaminantes emergentes (especialmente los fármacos) sean polares, implica que tenderán a comportarse de manera significativamente diferente, en cuestión de partición a matrices sólidas como suelo, sedimentos y material suspendido, que la mayoría de los contaminantes prioritarios, como los hidrocarburos poliaromáticos y los pesticidas (Figura 1.4). Por ello, los modelos para predecir el destino ambiental diseñados y aplicados para contaminantes prioritarios –que son la mayoría–, podrían no resultar válidos para el estudio del destino ambiental de los contaminantes emergentes (Alder *et al.*, 2006).

En este sentido, es necesario llevar a cabo estudios enfocados a entender los mecanismos de disipación de contaminantes con características diferentes a los comúnmente estudiados y cuya presencia en el ambiente sea persistente. Para este trabajo de investigación se seleccionaron dos sustancias farmacéuticamente activas (naproxeno y carbamazepina) y un agente antibacteriano (triclosán).

Figura 1.4 Hidrofobicidad y volatilidad de algunos grupos de contaminantes emergentes (gris) y prioritarios (negro)

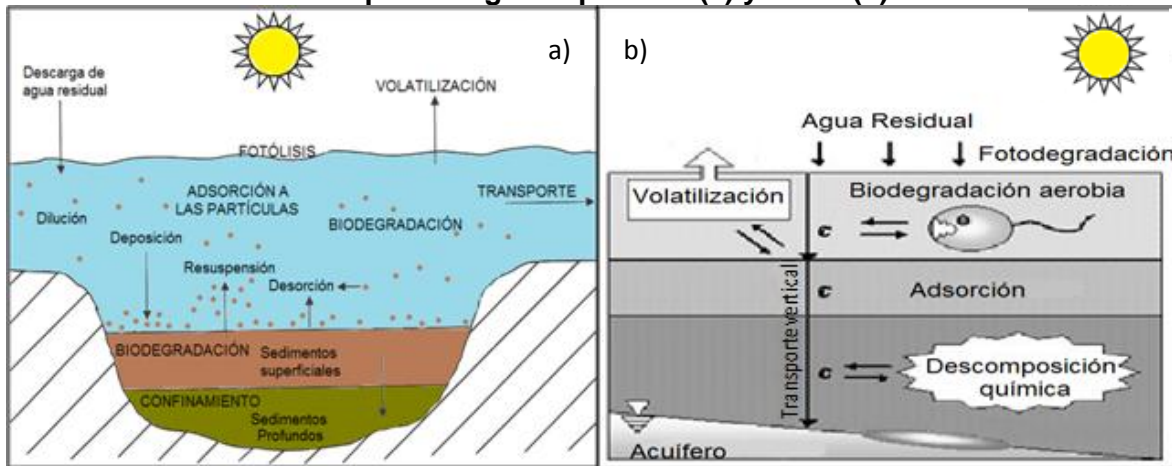


*Con información de Ternes *et al.*, 2006. HPA: hidrocarburos poliaromáticos; PCB: bifenilos policlorados; MTBE: metil tert-butil éter, aditivo de gasolina; NDMA: nitro dimetil amina, subproducto de la desinfección

1.3 Procesos de atenuación natural

En el ambiente, los contaminantes emergentes sufren una serie de procesos que los transforman y transfieren de una matriz a otra (Figura 1.5), éstos dependen tanto de las condiciones ambientales (temperatura, presión, intensidad de irradiación) como de las propiedades físicas, químicas y biológicas de las matrices en que se encuentran (Kümmerer, 2004). Procesos como biodegradación, fotólisis, hidrólisis, adsorción e infiltración ocurren de manera natural en los cuerpos de agua, los acuíferos, el suelo, el subsuelo y los sedimentos. Si bien, algunos estudios reportan la degradación y partición de ciertos fármacos en ambientes acuáticos (e.g. Yamamoto *et al.*, 2009), dichos fenómenos no han sido aún abordados como un conjunto, a fin de discernir cuáles de ellos participan y cuáles no en el destino ambiental de esta clase de contaminantes.

Figura 1.5 Procesos de atenuación natural de los contaminantes emergentes en cuerpos de agua superficial (a) y suelo (b)



En ese sentido, este trabajo se enfocó en estudiar, a nivel de laboratorio y de manera conjunta, los fenómenos que promueven la degradación de los tres contaminantes mencionados, tanto en agua como en suelo, así como su retención o lixiviación en el suelo, a fin de elucidar su destino ambiental y los factores que lo afectan. Los procesos estudiados fueron la fotodegradación, la biodegradación, la adsorción en el suelo y la lixiviación hacia los acuíferos. Los estudios se llevaron a cabo en matrices ambientales del Valle de Tula como agua residual, agua de superficial y subterránea y suelo agrícola. A continuación se presenta una breve descripción de cada proceso y el aporte que esta tesis hace a la comprensión de los mismos.

1.3.1 Fotodegradación

La fotodegradación es el proceso mediante el cual se generan rompimientos en los enlaces de las moléculas por la acción de la radiación ultravioleta y visible; ésta puede ocurrir tanto en matrices líquidas como en la superficie del suelo (Zepp y Cline, 1977). La mayor parte de los estudios de fotodegradación de contaminantes emergentes se han realizado en laboratorio, empleando agua pura o aguas naturales como matriz. A partir de estas investigaciones se sabe que un número considerable de sustancias farmacéuticamente activas son susceptibles a fotodegradarse (Packer *et al.*, 2003). No obstante, los estudios de fotodegradación en aguas residuales son aún muy escasos y de ahí el interés por conocer el grado en que sustancias de uso común como naproxeno y triclosán o recalcitrantes como carbamazepina son degradadas en este tipo de agua. Andreozzi *et al.* (2003) observaron que, en sistemas de tratamiento de aguas residuales, carbamazepina puede ser resistente a fotodegradarse por la radiación solar, al mostrar

tiempos de vida media de hasta 100 días. Sin embargo, los resultados de este estudio fueron generados en países de la Unión Europea y su validez se limita a zonas por arriba de los 35° de latitud norte, donde la irradiación solar es de menor intensidad comparada con la que llega a regiones de menor latitud, como el Valle de Tula (20° de latitud norte). En este sentido, esta tesis aporta nueva información acerca de la fotodegradación de los tres compuestos de interés en agua residual, probando intensidades de irradiación diferentes a las habitualmente empleadas.

Las reacciones de fotólisis pueden llevarse a cabo de manera directa o indirecta. La primera se refiere a la absorción directa de los fotones por las moléculas de los contaminantes, produciendo sustancias más sencillas. Por otro lado, la fotólisis indirecta es el proceso a través del cual la materia orgánica disuelta y algunos iones (nitratos y nitritos) presentes en el agua y el suelo actúan como sensibilizadores, que al absorber fotones generan productos energéticamente excitados (*OH, H₂O₂, ¹O₂ y ³MOD) capaces de degradar a los contaminantes (Arnold y McNeill, 2007). Sin embargo, la presencia de materia orgánica disuelta en la matriz también puede tener un efecto retardante en las reacciones de fotodegradación, al competir con los contaminantes por los fotones irradiados y disipar la energía absorbida en forma de calor en vez de transferirla como electrones a las moléculas objetivo, o generar radicales libres, para degradarlas (Zepp *et al.*, 1985). Los estudios hasta ahora publicados se han limitado a medir, por separado, el efecto fotosensibilizador de los iones nitrato y la materia orgánica disuelta –principalmente ácido húmico– en agua destilada o desionizada (Vogna *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2010) y algunos en agua superficial (Doll y Frimmel, 2003) y poco se conoce del efecto fotosensibilizador de mezclas complejas de materia orgánica disuelta y su combinación con los iones nitrato. Lo cual es materia de estudio para esta tesis, aportando con ello información que refleja mejor lo que ocurre en el ambiente,

En lo referente a las investigaciones de fotodegradación de contaminantes en suelo, éstas están enfocadas a pesticidas y fertilizantes, mientras que aún no existen trabajos publicados que se refieran a fármacos o contaminantes emergentes en general. Se sabe que en esta matriz, la fotólisis directa sólo se produce en los primeros 0.5 milímetros de profundidad (Hebert y Miller, 1990) y únicamente se lleva a cabo si los contaminantes objetivo no se adsorben a las partículas del suelo, quedando inaccesibles a la irradiación (Albanis *et al.*, 2001). En este sentido, este estudio servirá para conocer si los fármacos – i.e. sustancias similares a las aquí estudiadas– que llegan al suelo a través del riego con agua residual pueden o no ser fotodegradados en el horizonte superficial del suelo. Así

mismo, al emplear tres compuestos que, de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas, tienen diferentes afinidades por los componentes del suelo, puede ocurrir que los resultados obtenidos en este estudio apliquen a otras moléculas similares.

1.3.2 Biodegradación

La biodegradación aerobia es la principal vía de degradación de los contaminantes emergentes en la naturaleza (La Farre *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2006). Los factores ambientales que tienen efecto sobre este proceso son la concentración de oxígeno, la temperatura, el pH, la concentración de los contaminantes, y en el caso del suelo el contenido de humedad y la textura (Singh y Ward, 2004). De igual modo, son dos los factores importantes en función del contaminante estudiado: a) su toxicidad, ya que si el contaminante posee propiedades tóxicas, entre mayor sea su concentración menor será la capacidad de los microorganismos para degradarlo; y b) la capacidad de inducción de los microorganismos, debido a que en algunos casos la inducción de las enzimas involucradas en la biodegradación sólo se manifiesta cuando el contaminante, y en algunos casos el co-sustrato, se encuentran en determinadas concentraciones (Van Hamme, 2004). Por otra parte, existen otros factores que determinan el alcance de la biodegradación, como son la población microbiana presente, el grado de aclimatación de estas poblaciones, la estructura química del compuesto, las propiedades de transporte celular, así como la partición química de los compuesto en una matriz sólida –y con ello la accesibilidad a los nutrientes– (Singh y Ward, 2004). En el caso del suelo, la biodisponibilidad del contaminante dependerá del área superficial de las partículas de suelo, ya que sólo las capas externas de las mismas son accesibles para los microorganismos (Kwok y Loh, 2003). En el suelo, un mayor contenido de materia orgánica está asociado con una mayor actividad biológica, incrementado con ello la tasa de degradación de contaminantes (Mrozik *et al.*, 2008).

Los procesos de biodegradación de los contaminantes emergentes han sido extensamente estudiados en sistemas de depuración de agua residual con tratamiento biológico. En estos estudios se han encontrado remociones que van desde 9% para carbamazepina, hasta 100% para analgésicos como naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco (Bolong *et al.*, 2008). Por el contrario, en matrices ambientales como aguas superficiales y suelo, los estudios son aún escasos, a pesar de su importancia para conocer y entender cómo se comportan estos compuestos en uno de los compartimientos ambientales donde más se acumulan por ser el destino usual. Para dar respuesta a esta necesidad de

conocimientos, en este trabajo se determinaron las eficiencias de remoción de los compuestos de interés por biodegradación bajo condiciones aerobias y anaerobias en suelo, agua superficial y agua subterránea. Los estudios de biodegradación se llevaron a cabo en ensayos en lote y en medios dinámicos, como las columnas de suelo, en donde el agua se filtra a través del suelo, proporcionando condiciones diferentes a las encontradas en el ensayo en lote.

1.3.3 Adsorción y transporte a través del suelo

La adsorción es el fenómeno por el cual las moléculas de una sustancia pasan de una fase acuosa o gaseosa a la superficie de un sólido. Este fenómeno se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de los compuestos y la fase sólida, o bien a través de fenómenos de partición hacia la fracción orgánica de la misma, en el caso de compuestos hidrofóbicos (Tolls, 2001). Propiedades químicas del adsorbente como el pH, la fuerza iónica, el contenido de carbono orgánico y de óxidos metálicos, y del compuesto como la solubilidad en agua, el grado de ionización y la volatilidad son relevantes en los fenómenos de adsorción (Ter Laak *et al.*, 2006). El comportamiento de adsorción de un compuesto es descrito por el coeficiente de distribución (K_d) y el coeficiente de distribución normalizado al carbono orgánico (K_{oc}). Ambos parámetros pueden ser determinados en el laboratorio mediante estudios de adsorción en lote o columnas, a través de metodologías estandarizadas. Los compuestos con valores del logaritmo de K_d menores a 3 pueden ser considerados como poco adsorbibles, mientras que aquellos compuestos que muestren valores de esta constante por encima de 3, son catalogados como altamente retenidos (Ternes *et al.*, 2004).

Actualmente, se cuenta con información referente a la adsorción de contaminantes emergentes en el suelo, los sedimentos, el material particulado en el agua residual y la materia orgánica disuelta (Tolls, 2001; Antonic y Heath, 2007; Maoz y Chefetz, 2010; Baker *et al.*, 2012). En el caso del suelo, se sabe que compuestos que se encuentran disociados como aniones a valores de pH neutros, como ocurre con el antiinflamatorio naproxeno, son poco adsorbidos debido a las fuerzas de repulsión electrostática entre el anión y las partículas del suelo con carga negativa, como las arcillas y la materia orgánica (Chefetz *et al.*, 2008). Por el contrario, compuestos orgánicos que se encuentran ionizados como cationes a las condiciones de pH del suelo pueden ser retenidos en la estructura laminar de las arcillas (Figuroa *et al.*, 2004). Con respecto a los compuestos que no son susceptibles a ionizarse, como carbamazepina, éstos pueden ser rápida y

fuertemente adsorbidos por la materia orgánica humificada del suelo (e.g. ligninas) a través de la formación de enlaces π - π entre los anillos aromáticos de ambas moléculas (Chefetz *et al.*, 2008). Otros factores como la presencia de arcillas y la fuerza iónica de la solución ejercen también influencia, aunque limitada en la adsorción de compuestos orgánicos por el suelo (Williams *et al.*, 2006; Bi *et al.*, 2007).

Una de las metas de esta tesis doctoral es determinar la mecánica de adsorción de los compuestos de interés en el suelo del Valle de Tula debido a que: a) es necesario conocer sus coeficientes de adsorción para el estudio del transporte en columnas, y dado que el comportamiento de adsorción observado en cada suelo varía en función de sus características y uso –y esto es especialmente cierto si hablamos de un suelo que ha sido regado con agua residual cruda por cerca de 100 años–, el empleo de datos obtenidos de la literatura puede no ser apropiado; b) es necesario considerar el efecto que otras variables, como la presencia a priori de los compuestos en el suelo (Nodvin *et al.*, 1986), pueden tener en el proceso, a fin de establecer de manera integral cómo se adsorben y desorben estos contaminantes emergentes en los suelos estudiados.

La adsorción es un fenómeno determinante en el transporte de los contaminantes a través del suelo y por ello en su migración hacia el acuífero o al agua superficial (Lambert, 1967; Weber Jr. *et al.*, 1992). Pocos estudios se han enfocado en determinar cómo se mueven verticalmente los contaminantes emergentes una vez que alcanzan el suelo –ya sea por el riego con agua residual o por el uso de biosólidos como abono– y son aun menos los que tratan de modelar dicho transporte. Comúnmente, los estudios de transporte de contaminantes se llevan a cabo a nivel de laboratorio en columnas de suelo y son muy pocos quienes lo hacen directamente en el campo (e.g. Siemens *et al.*, 2008) –aunque ello implica lidiar con una serie de variables incontrolables, cuyo efecto debe evaluarse primero en el laboratorio–. Hasta ahora, la mayor parte de los estudios de transporte en laboratorio se lleva a cabo en columnas empacadas con suelo, en los que la estructura del suelo es destruida. En dichos estudios se ha observado que compuestos de baja polaridad, como carbamazepina, lixivian lentamente a través de suelos ricos en arcillas y materia orgánica; mientras que moléculas polares tienden a moverse con mayor facilidad a través de la columna de suelo (Scheytt *et al.*, 2004; Oppel *et al.*, 2004; Sheytt *et al.*, 2005a). En el caso del Valle de Tula, la presencia en el agua subterránea de contaminantes de baja polaridad, como carbamazepina, indica que esta clase de compuesto sí puede lixiviar a través del suelo hasta alcanzar el acuífero. La movilidad de moléculas no polares a través del perfil del suelo puede favorecerse si existen flujos

preferenciales que aceleren el transporte de estos compuestos hacia el acuífero. Los ensayos de transporte empleando columnas empacadas de suelo no se evalúa el efecto de la estructura del suelo, y por ello no es posible conocer el efecto de los flujos preferenciales en el movimiento de los compuestos (Beven y Germann, 1982). Sangsupan *et al.* (2006) sugieren que los ensayos de transporte empleando columnas de suelo inalterado simulan de manera más representativa las condiciones del campo, al tomar en cuenta, además de las propiedades químicas del suelo, su estructura física. Por lo anterior, en esta tesis doctoral el transporte de los compuestos a través del suelo será evaluado empleando columnas de suelo inalterado.

Capítulo 2. El sitio de estudio

En este capítulo se presenta una breve descripción de la zona de estudio, el Valle de Tula, donde el agua residual de la Ciudad de México se reusa para riego agrícola. Posteriormente, se describen las ventajas y desventajas de tal práctica. Por último, se presenta el estado actual del conocimiento acerca de la presencia y destino de los contaminantes diseminados por el agua residual en la zona de riego.

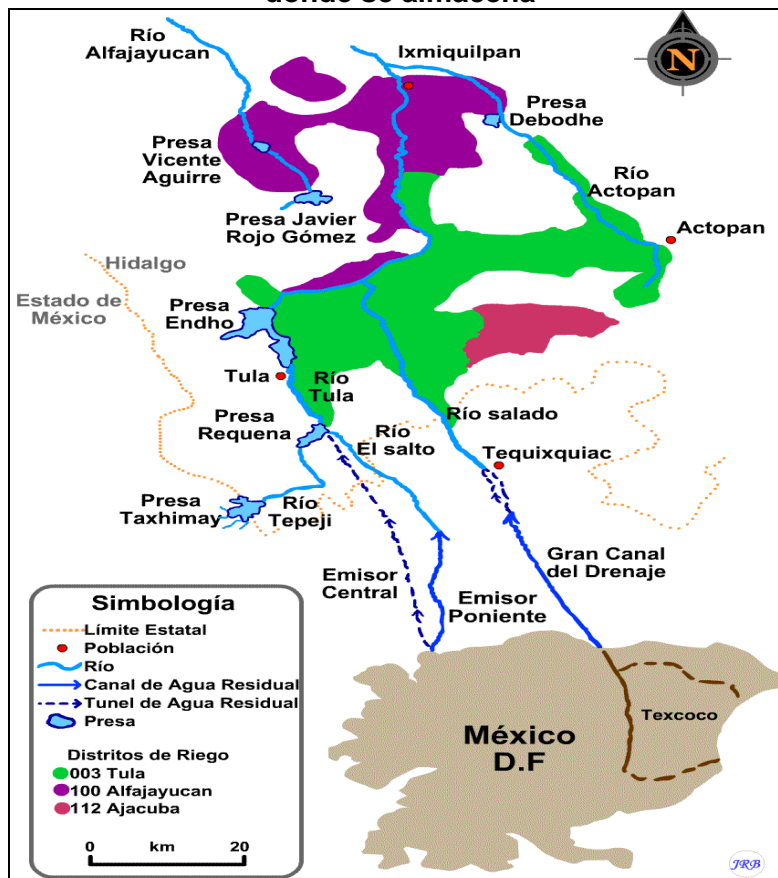
2.1 El reúso de agua residual para riego agrícola en el Valle de Tula

En México, una superficie cercana a las 350,000 hectáreas se riegan con agua residual; la mayor parte de ella sin tratamiento (CONAGUA, 2010). Un tercio del área irrigada se encuentra en el Valle de Tula, en el estado de Hidalgo, donde el riego se aplica en una extensión de 85,000 hectáreas, distribuidas en tres distritos de riego: Tula, Alfajayucan y Ajacuba (Figura 2.1). La demanda de agua para riego en el Valle de Tula se solventa mediante el envío del agua residual producida en la Ciudad de México (Jiménez y Chávez 2002). Ello implica el transporte de hasta 5.2 Mm³/día de agua negra 80 km al norte de la ciudad a través de tres emisores: Emisor Central, Emisor del Poniente y Gran Canal de Desagüe (Figura 2.1). Particularmente, el agua residual que fluye por el Gran Canal de Desagüe tiene que ser bombeada para vencer el desnivel producido por el hundimiento diferenciado en la zona centro y noreste de la Ciudad de México (Ovando–Shelley *et al.*, 2003). El tiempo de traslado del agua residual desde la Ciudad de México hasta el Valle de Tula es de aproximadamente 1 día (Siemens *et al.*, 2008).

Una vez en el sitio, el agua residual se distribuye a los tres distritos de riego a través de una compleja red de canales en los que el agua fluye por gravedad. El suministro del agua residual a los agricultores se realiza con base en los requerimientos de los cultivos; de los cuales forrajes como alfalfa, maíz y avena son predominantes (Jiménez y Chávez 2002). Los excedentes del líquido se almacenan en tres reservorios ubicados en diferentes puntos del valle: Endhó, Rojo Gómez y Vicente Aguirre (Figura 2.1) y de los cuales la presa Endhó (182 Mm³) es el más importante. El agua almacenada en las presas se emplea para abastecer a los agricultores durante la época seca en el Valle de Tula, que corresponde al periodo entre octubre y junio (BGS *et al.*, 1998). Generalmente, los reservorios se encuentran en su nivel máximo durante la época de lluvias en la Ciudad de México, entre mayo y octubre. El tiempo de estancia del agua en las presas depende

tanto de la demanda de agua en la zona de riego, como de la precipitación pluvial en la Ciudad de México y en el Valle de Tula, y se estima que puede alcanzar hasta los tres meses en la presa Endhó (Siemens *et al.*, 2008).

Figura 2.1 Localización del Valle de Tula: distritos de riego que lo conforman, emisores que transportan el agua residual desde la Ciudad de México y reservorios donde se almacena



El riego con agua residual en el Valle de Tula comenzó desde 1912, en el municipio de Tlahuelilpan (Figura 2.1), en la región centro-sur del valle (Cruz, 1965). Posteriormente, y debido al crecimiento de la Ciudad de México, el área bajo riego se expandió paulatinamente y de manera planificada hacia el norte y el este, siguiendo el cauce del río Tula (Palacio-Prieto y Siebe, 1994). Ampliaciones subsecuentes del distrito de riego llevaron el agua residual a las regiones este y sureste del valle, donde el riego comenzó alrededor de 1970 (BGS *et al.*, 1998). Recientemente, el agua residual ha comenzado a ser suministrada a los agricultores en la zona oriente del valle, cerca del municipio de Ajacuba. El pausado ritmo de crecimiento del área regada hace posible encontrar zonas con diferentes antigüedades bajo riego a lo largo del Valle de Tula (Palacio-Prieto y

Siebe, 1994). Además, la calidad del agua con la que se riega puede variar en función de la ubicación del área regada y de la temporada del año –refiriéndose a época seca o húmeda–. Por ejemplo, en la zona sur del valle cerca de 10,000 hectáreas se riegan con agua residual cruda, mientras que en las regiones del centro y el oriente alrededor de 35,000 hectáreas reciben agua residual diluida (una mezcla de 80% agua residual y 20% agua pluviofluvial) proveniente de las presas Taxhimay y Requena, (Figura 2.1), cuya composición varía dependiendo de la cantidad de precipitación anual. Alrededor de 25,000 hectáreas ubicadas al poniente del valle se riegan con agua residual parcialmente tratada, debido al almacenamiento en la presa Endhó. En la zona más septentrional del valle se emplea agua de pozo para el riego de hortalizas y frutas; esta agua es el producto de la infiltración del agua residual a lo largo de los más de 100 años que tiene en funciones el distrito de riego (Siebe y Cifuentes, 1995). En lo que respecta a la calidad del agua residual, estudios de monitoreo de Jiménez y Chávez (2004), Gibson *et al.* (2007) y Chávez *et al.* (2011) han encontrado menores concentraciones de contaminantes orgánicos, inorgánicos y microbiológicos en el agua de riego durante la época húmeda en la Ciudad de México, debido a que éstos son diluidos por el agua de lluvia en el sistema de drenaje combinado de la Ciudad de México antes de ser enviados a Tula.

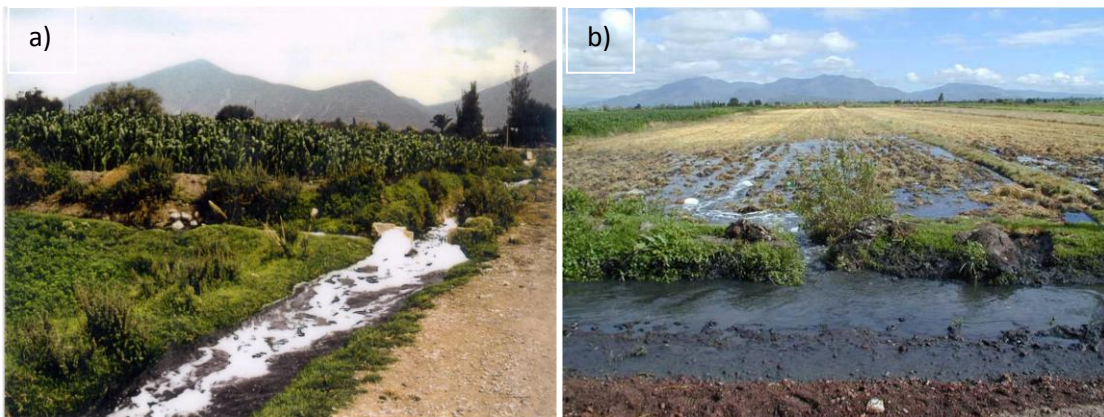
Debido a que el riego agrícola en el Valle de Tula se lleva a cabo exclusivamente con agua residual de diferente calidad –o con agua subterránea, fruto de la infiltración del agua residual–, la productividad agrícola en la zona depende fuertemente del suministro y disposición de agua en la Ciudad de México. Lo anterior se ve reflejado cada año durante la época húmeda en la Ciudad de México, cuando el caudal de agua residual que entra al Valle de Tula es aproximadamente 1.3 Mm³/d más alto que en la época de estiaje (Jiménez y Chávez, 1997). Por el contrario, un desabasto de agua en la Ciudad de México impacta negativamente en la producción agrícola de Tula. Lo anterior se observó durante la época de estiaje del año 2009 en la que los agricultores de la zona perdieron entre uno y dos cultivos. Esta situación puede agravarse notablemente en el futuro debido tanto al cambio climático (Jáuregui, 2005) como a los problemas de desabasto que encara la Ciudad de México causado por el desmedido crecimiento de la mancha urbana (Izazola, 2001).

2.1.1 Las prácticas agrícolas

En la zona regada con agua residual se practica la agricultura intensiva, por lo que es común que los agricultores obtengan hasta tres cultivos por año. El rendimiento agrícola

resultante suele ser superior hasta en un 100% al que se obtiene en sitios donde no se riega con agua residual (Jiménez, 1995; Jiménez y Chávez, 2002). La razón de ello se halla en la abundante cantidad de nutrientes, como carbono, nitrógeno, fósforo y potasio, que los suelos reciben continuamente a través del agua residual (Siebe, 1998); además de otros micronutrientes, como el cobre y el boro, que también llegan al suelo en cada evento de riego. El agua residual se suministra en el suelo mediante la inundación de las parcelas (Figura 2.2); la altura de la columna de agua que se aplica en cada riego se conoce como lámina de riego. La lámina de riego empleada para cultivos como maíz y alfalfa es en promedio de 19 cm/ha. En general, cada riego tiene una duración de 2 a 5 horas, durante las cuales el agua residual fluye por gravedad a lo largo de la parcela, se infiltra en el suelo, y el excedente escurre superficialmente. Posterior al riego, una cantidad adicional de agua se aplica en el suelo para evitar problemas de salinización¹ (Rodas, 2008).

Figura 2.2 Transporte del agua residual por los canales de riego (a), riego por inundación de una parcela (b)



2.1.2 Destino del agua residual empleada en el riego agrícola

Una vez que el agua residual se aplica al suelo, los procesos de evapotranspiración e infiltración a través del suelo definen su movilidad y destino. El primer proceso engloba el agua que se evapora del suelo con cubierta vegetal –cantidad que llega a ser considerable, dadas las condiciones áridas del Valle de Tula–. Rodas, (2008) estimó un

¹ Proceso natural o antropogénico en el cual las sales disueltas en el agua se acumulan en el suelo. Este fenómeno lleva a la pérdida de fertilidad de los suelos, la disminución de su capacidad para drenar agua y la toxicidad para algunos cultivos. La salinización del suelo por sodio (sodificación) resulta más nociva que la salinización por otras sales de diferente valencia. El fenómeno de salinización puede revertirse a través del lavado del suelo, el cual debe hacerse con yeso.

valor de evapotranspiración en suelos del Valle de Tula donde se cultiva alfalfa igual a 69 cm, para los meses de primavera y verano (marzo a septiembre). Esta estimación sugiere que el 36% del agua residual aplicada al suelo se evapora a la atmósfera, asumiendo una lámina de riego de 19 cm y un evento de riego cada 21 días durante los seis meses evaluados. Por otra parte, el agua residual que se infiltra a través del suelo durante el riego puede seguir dos rutas:

- a) Flujo lateral a pocos centímetros de la superficie, después el agua residual parcialmente filtrada, conocida como agua de retorno agrícola, se recupera en canales paralelos al canal de riego,
- b) Flujo vertical a través de la zona vadosa hasta eventualmente alcanzar el acuífero.

Estudios de campo recientes encontraron que el agua residual que se mueve verticalmente hacia la zona saturada forma, de manera temporal, un acuífero colgado (Hernández Muciño *et al.*, 2010). Este acuífero es producto de la retención del agua en las capas poco permeables del suelo (i.e. tepetate o arcillas) y desaparece tan pronto como el agua encuentra una fractura en el material consolidado por donde fluye hacia la zona saturada. El agua residual filtrada por el suelo alcanza el acuífero en un tiempo que puede variar en función de la altura del nivel freático, la conductividad hidráulica del suelo, así como del tipo y espesor de las capas poco permeables en la zona vadosa. La formación temporal del acuífero colgado puede ser un proceso clave en el desempeño del suelo como filtro natural de los contaminantes transportados por el agua residual. Ello ya que un mayor tiempo de contacto entre el suelo y los contaminantes puede resultar en el incremento en la tasa de adsorción al suelo o en la biodegradación de los compuestos orgánicos –esta última de manera más significativa si se mantienen en el acuífero colgado condiciones aerobias o anóxicas en vez de anaerobias–.

La infiltración del agua residual a través del suelo ha traído consigo la recarga incidental y constante del acuífero en la zona del Valle de Tula. Dicha recarga ha resultado en la elevación del nivel freático en la zona, desde los 60 metros de profundidad, en la década de 1950, hasta los 4 metros en algunas localidades al sur del distrito de riego. Este incremento es hasta trece veces superior al que ocurriría si no se regara con agua residual. En algunos sitios al sur del Valle de Tula, la recarga del acuífero es tal que se ha producido el afloramiento de cuerpos de agua superficial con caudales de entre 40 y 600 L/s. Por otra parte, en la zona norte del valle, los excedentes de agua subterránea se

emplean para regar cultivos que están restringidos en la zona de riego con agua residual, tales como jitomate lechuga, repollo, remolacha, cilantro, rábano, zanahoria, espinaca y perejil (BGS 1998). A lo largo de todo el valle, el agua superficial y subterránea producida por la infiltración del agua residual se usa para el abastecimiento del casi medio millón de personas que habitan en la zona (Jiménez y Chávez, 2004). Antes de ser suministrada a la red municipal, el agua tomada de los pozos y manantiales se desinfecta a través de la adición de cloro. En lo que respecta al agua residual producida en las poblaciones del Valle de Tula, ésta se envía directamente a los canales de riego a través de los sistemas de drenaje local; esta práctica termina por cerrar el ciclo del agua en la región.

2.1.3 Efecto del riego con agua residual sobre la calidad del agua y el suelo en la zona

El reúso del agua residual de la Ciudad de México para riego agrícola en el Valle de Tula presenta claras ventajas para ambos sitios, entre las cuales se encuentran:

- a) La disposición a muy bajo costo monetario y energético del agua residual producida en la Ciudad de México y su zona conurbada. Esto también incluye al agua de lluvia, la cual de no ser liberada de la cuenca del Valle de México ocasionaría serias inundaciones en la ciudad.
- b) El incremento en el rendimiento agrícola de los suelos regados con el agua residual en el Valle de Tula, lo cual está ligado con el crecimiento económico de los habitantes de una zona que originalmente era una de las más pobres del país.
- c) La depuración del agua residual durante su transporte y reúso en el sistema de riego, dicho saneamiento no implica costo económico o energético para la Ciudad de México o el Valle de Tula, y el agua producida ha mostrado ser de buena calidad.
- d) La recarga del acuífero y el surgimiento de cuerpos de agua superficial en la zona de riego, lo cual alivia la demanda hídrica en una región donde anteriormente había escasez de agua. La recarga de las fuentes de agua en el valle de Tula ha sido tal, que se contempla al agua subterránea de esta zona como una posible fuente de suministro para la Ciudad de México.

No obstante, este modo de reúso trae consigo efectos adversos en la salud de los individuos y el ambiente. El efecto en la salud más claro es el incremento en la incidencia

de infecciones relacionadas con el agua residual (e.g. enfermedades gastrointestinales) en los habitantes de la zona donde se practica el riego con agua negra (Blumenthal *et al.*, 2001). Esta incidencia es hasta 16 veces más alta en los agricultores de la zona de Tula que en zonas donde no se usa agua residual para el riego agrícola. El costo para tratar a la población infectada con parasitosis ha sido estimado en hasta 140 millones de pesos por año. Por otra parte, enfermedades transmitidas por vectores, como el virus del Nilo eran recurrentes en la zona cercana a la presa Endhó hasta 1994, cuando el gobierno federal implementó medidas eficientes para eliminar el lirio acuático en este embalse.

En el caso del suelo, la afectación en su calidad debido al uso recurrente del agua residual consiste, por un lado en la presencia y acumulación de metales pesados (Lucho-Constantino *et al.*, 2005; Flores-Magdaleno *et al.*, 2011). Aunque tal acumulación ha sido hasta ahora observada sólo en la capa superficial del suelo (Vázquez-Alarcón *et al.*, 2005), Siebe (1994) advierte que la capacidad del suelo como filtro de metales pesados tiene un límite, mismo que al ser rebasado resultará en la contaminación del acuífero. Por otro lado, la productividad del suelo y su capacidad como medio filtrante de los contaminantes contenidos en el agua residual puede verse comprometida debido al exceso de sodio que es depositado en el suelo por cada episodio de riego. En contraste a lo observado para contaminantes inorgánicos, la presencia, acumulación y efectos potenciales de contaminantes de tipo orgánico y biológico ha sido hasta ahora poco estudiada. Esto probablemente se deba a las dificultades que suponen la extracción y análisis de esta clase de contaminantes en una matriz tan compleja y heterogénea como es el suelo. Estudios previos, no publicados aún, han encontrado la presencia de microorganismos patógenos en el suelo superficial de parcelas agrícolas al sur del Valle de Tula. Esta presencia se relaciona con el riego con agua residual y puede ser la causa de la elevada incidencia de enfermedades gastrointestinales en la zona de riego. En lo que se refiere a contaminantes orgánicos, los estudios de Durán-Álvarez *et al.*, (2009) y Gibson *et al.*, (2010) encontraron la presencia de sustancias farmacéuticamente activas en suelo regado con agua residual a diferentes profundidades del perfil de suelo. Los autores reportaron acumulación de fármacos, como carbamazepina y triclosán en el suelo superficial. Si bien hasta ahora se desconocen los efectos que estas sustancias pueden causar a los organismos del suelo –incluyendo a los cultivos–, preocupa el hecho de que la masa de contaminantes orgánicos acumulada en el suelo sea liberada y alcance el acuífero o los cuerpos de agua superficial.

En lo que respecta a los cuerpos de agua, contrario a lo esperado, la recarga del acuífero del Valle de Tula como resultado de la infiltración del agua residual cruda no parece impactar negativamente la calidad del agua subterránea o superficial. Estudios previos reportan que el agua del acuífero del Valle de Tula es apta para el consumo humano, al cumplir con los parámetros de calidad establecidos en la Norma Oficial Mexicana 127 SSA (DOF, 1994) y que aquellos parámetros que rebasan los valores máximos establecidos por la norma, como la conductividad eléctrica o la concentración de nitratos, no lo hacen de manera significativa (Chávez *et al.*, 2011; Cortés, 2011). Lo anterior se debe a que durante la infiltración del agua residual cruda a través del subsuelo, los contaminantes son removidos del agua a través de mecanismos de atenuación natural como la biodegradación, la fotodegradación, la adsorción, la volatilización o la hidrólisis y que al llegar al acuífero la concentración remanente de los contaminantes en el agua infiltrada se diluye. Al respecto, Chávez *et al.* (2011) encontraron que el contenido de carbono orgánico disuelto en el agua subterránea es menor en 72 a 96% al del agua residual usada para riego; sugiriendo la remoción de contaminación orgánica debido a la infiltración del agua a través del suelo. Por su parte, Downs *et al.* (2000) encontraron altas eficiencias de remoción para cerca de 110 contaminantes orgánicos presentes en el agua residual debido a su infiltración a través del suelo, mientras que Siebe, (1994) concluyó que existe un riesgo mínimo de contaminación del acuífero por metales pesados debido a que éstos son retenidos en la parte superficial del suelo. En lo referente a los agentes microbiológicos, Gallegos *et al.* (1999) y Chávez *et al.* (2011) reportan que las concentraciones de microorganismos patógenos en el agua residual se reducen hasta en 3 a 4 unidades logarítmicas en agua subterránea. La concentración remanente de microorganismos en el agua subterránea representa un riesgo para la salud de los consumidores, razón por la cual ésta se desinfecta mediante la adición de cloro antes de suministrarla a la población. No obstante, este agente oxidante no es eficiente para remover a los contaminantes inorgánicos y una importante cantidad de contaminantes orgánicos. En el caso de los cuerpos de agua superficial, existe un riesgo mayor de contaminación por cualquiera de los contaminantes antes mencionados, ya que estos cuerpos de agua se contaminan fácilmente por acción de fenómenos como la escorrentía o la deposición aérea. Estudios recientes sugieren que una opción plausible para poder remover eficientemente las concentraciones remanentes de los contaminantes orgánicos e inorgánicos en las fuentes de agua para consumo humano en el Valle de Tula puede hallarse en el uso de membranas de nanofiltración (Neira *et al.*, 2012).

Aunque la filtración del agua residual a través del suelo resulta en una significativa remoción de su contenido de carbono orgánico total, patógenos y metales pesados, existen algunos contaminantes disueltos que son capaces de atravesar el medio poroso del suelo. Esto puede deberse a que: a) los contaminantes son inertes en el suelo, es decir, no existen reacciones entre la matriz sólida y el compuesto –tal es el caso de los iones nitrato o cloruro–; b) existen rutas preferenciales en el suelo, donde hay poca resistencia al flujo del agua residual, resultando en menor contacto entre los compuestos y el suelo; o, c) los contaminantes son persistentes a los mecanismos de disipación que ocurren en el suelo y eventualmente llegan al acuífero. Estudios previos de Gibson *et al.* (2007) y Chávez *et al.* (2011) muestran que ciertas sustancias farmacéuticamente activas pueden atravesar el suelo y alcanzar el acuífero. Si bien, la diferencia en los valores de concentración de estos compuestos entre el agua residual y el agua subterránea se estima en un factor de 1000 –pues las concentraciones disminuyen desde los $\mu\text{g/L}$ hasta los ng/L –, la presencia de trazas de esta clase de contaminantes puede traer consigo efectos adversos en la salud de los organismos expuestos. A la sazón de lo antes expuesto, resulta necesario estudiar, de manera individual, los mecanismos que conforman el destino ambiental de los contaminantes orgánicos emergentes en el sistema de riego del Valle de Tula.

Capítulo 3. Metodología

En el presente capítulo se detallan las metodologías adoptadas para llevar a cabo los experimentos de destino ambiental de los fármacos a nivel de laboratorio. El capítulo se desarrolla del siguiente modo: a) selección de los compuestos de interés; b) muestreo y caracterización de las matrices de estudio; c) experimentos de disipación en lote: fotodegradación y biodegradación; d) experimentos de retención y transporte de los compuestos a través del suelo; y, e) descripción de la técnica analítica empleada para la cuantificación de los compuestos en estudio en agua y suelo.

3.1 Selección de los compuestos estudiados

Los compuestos seleccionados para este estudio fueron el fármaco antiinflamatorio naproxeno, el antiepiléptico carbamazepina y el agente antibacteriano triclosan. Su selección se basó en tres criterios:

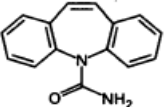
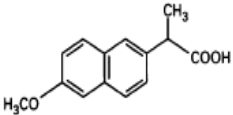
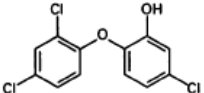
- a. Los compuestos se encuentran consistentemente en el agua residual que se aplica para riego, en los suelos regados y en los cuerpos de agua superficial y subterránea del Valle de Tula (Tabla 3.1, Gibson *et al.*, 2007; Siemens *et al.*, 2008; Chávez *et al.*, 2011).
- b. Los compuestos presentan diferencias en las propiedades físicas y químicas que son importantes en su destino ambiental (Tabla 3.1); en este sentido los resultados pueden servir de modelo para inferir el comportamiento de compuestos similares.
- c. Los compuestos se pueden extraer de las matrices estudiadas, analizar y cuantificar mediante las técnicas analíticas disponibles en el grupo de trabajo, con una recuperación aceptable (80–120%) y sin mostrar un efecto significativo causado por la complejidad de las matrices analizadas.

3.2 Las matrices estudiadas

Los experimentos se llevaron a cabo en matrices representativas del Valle de Tula. Estas fueron: a) el agua residual que se usa en el riego; b) un suelo agrícola que ha sido regado con agua residual por 85 años y un suelo agrícola de temporal; c) agua subterránea tomada de una noria dentro de la zona de riego y que es producto de la recarga del

acuífero por el agua residual; d) material del acuífero cercano a la noria donde se muestreó el agua subterránea; y, e) agua superficial tomada de un manantial generado por el excedente de agua en el acuífero local.

Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas de los compuestos de interés y presencia en las matrices estudiadas

Compuestos	Propiedades físicas y químicas					Concentración ambiental		
	Estructura	pK _{ow}	pK _a	Solubilidad en agua (mg/L)	P _{vapor}	Agua (ng/L)		Suelo (ng/g)
						residual	superficial	
Carbamazepina		3.2	4.2	9.8	2x10 ⁻⁴	200 ^b	0.9 ^b	6.5 ^c
Naproxeno		2.4	13.9	145	9x10 ⁻³	13620 ^a	0.21 ^a	0.55 ^c
Triclosán		4.8	8.1	17.7	4x10 ⁻²	1860 ^a	0.76 ^a	4.4 ^c

pK_a: constante de disociación ácida; pK_{ow} constante de partición octanol-agua; P_{vapor}: presión de vapor (Pa); ^aGibson *et al.* 2007; ^bChávez *et al.* 2011; ^cDurán-Álvarez *et al.*, 2009

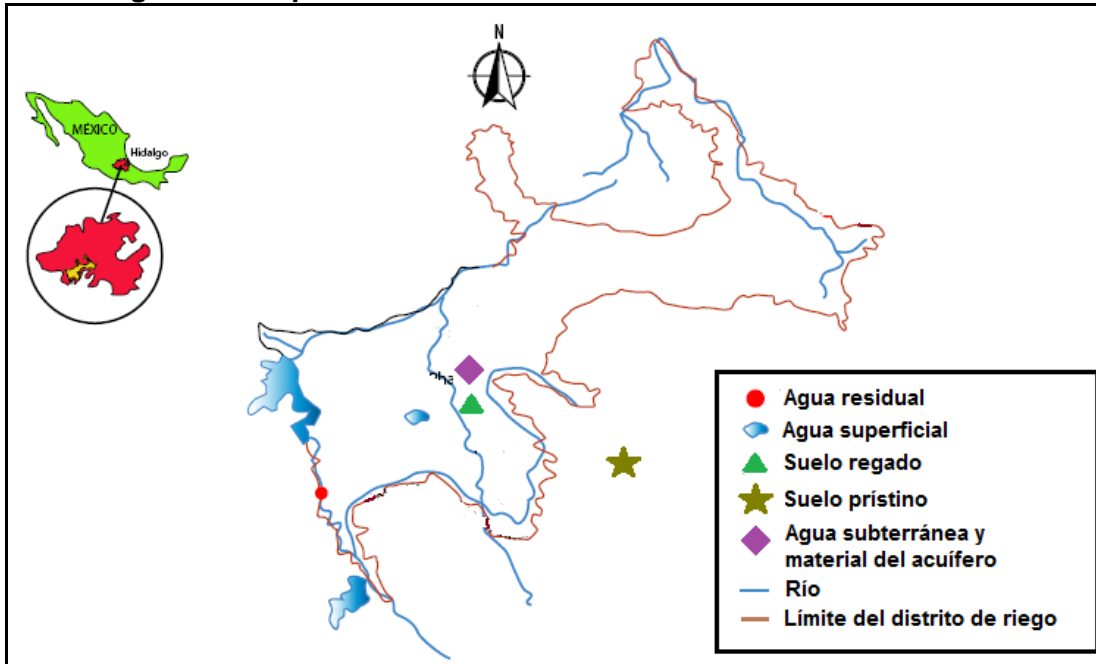
3.2.1 Muestreo y caracterización de las matrices

Para este trabajo se tomaron muestras simples de las matrices líquidas y sólidas antes especificadas: La Figura 3.1 muestra el mapa donde se localizan los sitios de muestreo, en tanto que en la Figura 3.2 se exponen imágenes de los sitios de muestreo. En los siguientes sub-apartados se describe detalladamente el proceso de muestreo para las diferentes matrices empleadas.

3.2.1.1 Agua residual, superficial y subterránea

El agua residual cruda fue tomada del Emisor Central (Figura 3.2a), en el municipio de Tepeji, Hidalgo; este emisor transporta la mayor cantidad de agua negra desde la Ciudad de México. El agua superficial, por su parte, fue colectada del manantial Cerro Colorado, ubicado en el municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo (Figura 3.2b). Por último, la toma de muestra del agua subterránea se llevó a cabo en una noria cercana a una de las parcelas del rancho Las Palmas (Figura 3.2c)

Figura 3.1 Mapa de la ubicación de los sitios de toma de muestra



El evento de muestreo del agua residual y superficial se llevó a cabo durante la época seca en Tula y consistió en la recolección de una muestra simple de 8 litros en dos frascos de vidrio color ámbar de 4 litros de capacidad. Los frascos fueron llenados completamente con el agua a fin de evitar que hubiera un espacio de cabeza donde se lleve a cabo intercambio de gases. Durante la toma de muestra, los parámetros pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y potencial de oxidación–reducción (REDOX) fueron medidos con un potenciómetro HACH sensION 156. Una vez medidos los parámetros mencionados, los frascos con las muestras se cerraron y se transportaron en hieleras al Instituto de Ingeniería, para ser almacenados en cámara fría a 4°C hasta su análisis.

Con respecto al agua subterránea, una muestra simple de 2 litros fue obtenida de una noria con una profundidad de 12 m. El agua subterránea obtenida se colocó en un frasco ámbar, tratando que ésta tuviese el menor contacto posible con el aire a fin de preservar las condiciones anóxicas/anaerobias del agua subterránea. Las muestras se transportaron en hieleras frías al Instituto de Ingeniería, UNAM y una vez en el laboratorio, el agua fue saturada con gas nitrógeno para desplazar al oxígeno que pudiera haberse disuelto en el agua durante su recolección o transporte. Una vez hecho esto, el agua se almacenó en la cámara fría hasta su uso en el experimento.

La caracterización de los tres tipos de agua se llevó a cabo mediante la determinación de los parámetros mostrados en la Tabla 3.2 los cuales fueron determinados usando procedimientos estandarizados mostrados en APHA *et al.* (1998). La concentración de los contaminantes de interés fue también determinada en las matrices líquidas mediante el uso de la técnica analítica desarrollada y validada por Gibson *et al.* (2007), misma que se detalla más adelante.

Tabla 3.2 Parámetros medidos para la caracterización de las matrices líquidas

Parámetro	Método de medición o instrumento empleado	Referencia
pH		
Conductividad eléctrica	Potenciómetro	
Oxígeno disuelto		
Potencial oxidación–reducción		
Turbiedad	Método nefelométrico	APHA <i>et al.</i>
Sólidos suspendidos totales	Método gravimétrico	(1998)
Sólidos disueltos totales		
Carbono orgánico total	Analizador de carbono orgánico total Shimadzu	
Absorbancia UV (254 nm)	Espectrofotómetro HACH DR 5000	
Concentración de iones [NO ₃ ⁻], [NO ₂ ⁻] y [SO ₄]	Cromatógrafo de iones Waters 1525	–

3.2.1.2 Suelo y material sólido del acuífero

Las muestras de suelo para este estudio fueron tomadas de dos parcelas en el Valle de Tula: La primera ha sido regada con agua residual por 85 años, mientras que la segunda es de temporal, por lo que nunca ha recibido agua residual y para efectos de este estudio se conocerá como suelo prístino. El suelo regado fue tomado de una parcela del rancho Las Palmas, en el municipio de Tlahuelilpan, al sur del Valle de Tula (Figura 3.2c), en tanto que el suelo de temporal se obtuvo de una parcela en el municipio de Santiago Tezontlale, a las afueras del distrito de riego (Figura 3.2d). Las muestras de suelo regado fueron colectadas a dos profundidades: 10 y 40 cm; ello a fin de estudiar los procesos de destino ambiental de los contaminantes en la capa arable del suelo y en el suelo debajo de la capa arable, el cual es menos disturbado que el suelo superficial. En el caso del suelo de temporal, la muestra se tomó sólo en la capa superficial (entre 10 y 25 cm de profundidad) debido a que en la descripción del perfil del suelo no se observaron diferencias de estructura o composición del suelo (color, textura, pH) en la capa

correspondiente a los primeros 60 cm de profundidad –siendo 60 cm la profundidad máxima del suelo con la que se trabajó en este estudio–.

El muestreo consistió en la recolección de una muestra simple de aproximadamente 4 kg de cada suelo en un punto central de la parcela. Con la ayuda de una pala de jardinería se retiró la capa orgánica en la superficie del suelo (~ 3 cm de profundidad), la cual consta de restos de hojas, raíces y macrofauna. Entonces, el suelo fue colectado con una cuchara de acero inoxidable y colocado en frascos de vidrio ámbar. Los frascos se transportaron al Instituto de Ingeniería, UNAM en hieleras a baja temperatura.

Figura 3.2 Sitios donde se tomaron las muestras de las matrices estudiadas



(a) Emisor Central (N 10° 57'26", O 99°17'85"); (b) Manantial Cerro Colorado (N 20°07'13", O 99° 15'43"); (c) Rancho "Las Palmas", (N 47°76'21", O 22°25'12"); (d) Parcela de temporal en Santiago Tezontale (N 20°09'47", O 99° 05'58");

En lo que respecta al material del acuífero, una muestra simple de aproximadamente 500 gramos fue obtenida en el mismo evento de muestreo que el agua subterránea. Para sacar el material sólido del acuífero se empleó una barrena metálica de 27 m de longitud. Una vez obtenido el material sólido, éste se almacenó en un frasco de vidrio y fue

saturado con agua del acuífero para mantener las condiciones anaerobias. El frasco con la muestra fue transportado, junto con el agua subterránea, en una hielera fría al Instituto de Ingeniería, UNAM. Una vez en el laboratorio, la suspensión fue saturada con gas nitrógeno para desplazar el oxígeno que se haya podido disolver durante la toma o transporte de la muestra. Todas las muestras sólidas fueron preservadas en cámara fría a 4°C hasta su caracterización y posterior uso en los experimentos.

Antes de la caracterización, las muestras de suelo se dejaron secar a temperatura ambiente toda la noche y se tamizaron al día siguiente, empleando un tamiz con malla del número 10 (2 mm de diámetro de poro). La muestra de material del acuífero no fue tamizada antes de su caracterización. La caracterización de las muestras sólidas se llevó a cabo mediante la determinación de los parámetros mostrados en la Tabla 3.3, de acuerdo con lo establecido por la Norma Oficial Mexicana 021 RECNAT 2000 y por otros autores (Carter y Gregirich, 2008). La concentración de los fármacos en los suelos se determinó usando el método desarrollado y validado por Durán-Álvarez *et al.* (2009), el cual se describe detalladamente más adelante.

Tabla 3.3 Parámetros medidos para la caracterización de los suelos

Parámetro	Método de medición o instrumento empleado	Referencia
pH	Potenciómetro, solución de CaCl ₂ 0.01 M	Norma Oficial Mexicana 021 RECNAT, 2000 (DOF, 2000) y Carter y Gregorich (2008)
Conductividad eléctrica		
Carbono orgánico total	Analizador de carbono elemental	
Densidad aparente	Método gravimétrico	(2008)
Porosidad		
Textura	Método de Bouyoucos	
Área superficial específica	Método BET	–

3.3 Experimentos de disipación

Los experimentos de disipación de los contaminantes en estudio consistieron en ensayos en lote de fotodegradación y biodegradación en agua residual, agua superficial, agua subterránea y suelo. Ambos ensayos se corrieron bajo condiciones controladas de laboratorio.

3.3.1 Ensayos de fotodegradación

Para estos ensayos, se obtuvieron en una primera etapa los espectros de absorción de luz UV_B-Vis para cada uno de los compuestos en estudio. Este espectro corresponde al rango de longitudes de onda de 280 a 800; intervalo que fue seleccionado por corresponder a la radiación troposférica y que sería la responsable de la fotodegradación natural de los contaminantes. Para obtener estos espectros se prepararon soluciones diluidas de cada compuesto en agua grado HPLC a una concentración de 1×10^{-4} M y se midió la absorción de los compuestos a las diferentes longitudes de onda con ayuda de un espectrofotómetro HACH DR 5000.

En las matrices líquidas, la fotodegradación de los contaminantes se probó primero en agua pura, *i.e.* grado HPLC, a fin de evaluar la fotólisis de los compuestos por la acción de la radiación directa. Posteriormente, los ensayos se corrieron en agua residual y superficial a fin de observar cómo ocurre el fenómeno en matrices ambientales complejas. Por último, se evaluó el efecto de la materia orgánica disuelta y los iones nitrato en la fotólisis de los compuestos.

En los ensayos con suelo sólo se probó la fotólisis de los contaminantes en el suelo superficial. En este experimento se varió el contenido de materia orgánica en el suelo con la finalidad de evaluar el efecto de este componente en la fotodegradación de los compuestos.

3.3.1.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras consistió en su fortificación con la mezcla de los compuestos en estudio. En el caso de las matrices líquidas, la fortificación se llevó a cabo mediante la adición de una pequeña alícuota de una solución estándar con la mezcla de los compuestos, en metanol, hasta alcanzar una concentración de 100 µg/L. En el suelo, la adición de los compuestos se realizó mediante la aspersion de 100 mL de una solución con la mezcla de los compuestos en agua grado HPLC, a una concentración de 25 mg/L cada uno, sobre 300 gramos de suelo. Posteriormente, el suelo se mezcló vigorosamente con una espátula de acero inoxidable y se dejó secar en la campana de extracción por 12 horas. La concentración alcanzada de los compuestos en el suelo fue de 96 µg/g y el contenido de humedad gravimétrico fue de 0.17 g H₂O/g suelo. De manera paralela a cada ensayo de irradiación, se corrieron blancos de cada matriz fortificados con la mezcla de los compuestos bajo condiciones de obscuridad. Ello tuvo la finalidad de discriminar a

otros procesos de degradación diferentes a la fotólisis (e.g. hidrólisis en el caso de las matrices líquidas) en la remoción de los compuestos.

3.3.1.2 Irradiación de las matrices

Los experimentos de fotodegradación se realizaron mediante la irradiación de las matrices en estudio. La irradiación se llevó a cabo en un simulador solar SUNTEST CPS+, ATLAS, con una lámpara de xenón de 1500 Watts y un área irradiada de 560 cm². En todos los experimentos se aplicó una dosis total de 3600 kJ/m² a una intensidad de 500 W/m² durante 2 horas de exposición. Todos los experimentos se corrieron por triplicado y a una temperatura no mayor a los 35°C, la cual se mantuvo regulada por un sistema de ventilación automático instalado en el equipo. A continuación se describe el procedimiento de irradiación seguido para cada matriz en particular.

Agua grado HPLC

100 mL de agua grado HPLC, adicionados con la mezcla de los compuestos fueron colocados en vasos de precipitado de vidrio e irradiados en el simulador solar bajo las condiciones antes mencionadas. Muestras sacrificables de 100 mL se colectaron tras 2.5, 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos de irradiación, así como al inicio del ensayo. Inmediatamente después de tomar las muestras, éstas fueron analizadas para conocer la concentración remanente de los contaminantes en estudio. El pH y el carbono orgánico total fueron medidos en cada muestra tomada a lo largo del experimento como parámetros de seguimiento.

Agua residual y superficial

Muestras de 100 mL de agua residual y superficial, sin filtrar y adicionadas con la mezcla de los contaminantes fueron colocadas en los vasos de vidrio e irradiadas bajo las mismas condiciones que el agua grado HPLC. Las muestras sacrificables fueron retiradas tras 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos de irradiación, así como al final del ensayo e inmediatamente analizadas para la determinación de la concentración remanente de los compuestos.

Evaluación de los factores que afectan la fotodegradación en matrices líquidas

Para evaluar cómo impacta la presencia del ión nitrato y la materia orgánica disuelta en la fotodegradación de los compuestos en estudio, soluciones de nitrato de sodio y de una

mezcla compleja de materia orgánica disuelta fueron preparadas. Las soluciones de NaNO_3 fueron preparadas con concentraciones de 10 y 30 mg/L, mientras que las concentraciones probadas en la solución de materia orgánica disuelta fueron de 8 y 80 mgC/L. ambas soluciones se prepararon con agua grado HPLC. Para la preparación de la solución de NaNO_3 , la masa correspondiente de la sal fue disuelta en 1 L de agua. La elaboración de la solución de materia orgánica disuelta, por su parte, fue obtenida a partir de su extracción del suelo estudiado; los pasos para la preparación de esta solución fueron los siguientes:

- a) **Extracción de la materia orgánica del suelo.** En matraces Erlenmeyer de vidrio, 100 gramos de suelo fueron puestos en contacto con 200 mL de agua grado HPLC y la mezcla fue agitada durante 12 horas a 200 rpm y 25°C.
- b) **Separación de la fase líquida.** La mezcla agitada se dejó decantar durante una hora y se centrifugó a 3000 rpm durante 90 minutos. Tras la centrifugación, el sobrenadante fue pasado a través de un filtro de nylon de 0.22 μm de diámetro de poro.
- c) **Dilución y caracterización.** La solución obtenida (aproximadamente 3 litros) fue caracterizada en términos de su pH, conductividad eléctrica, concentración de carbono orgánico total y absorción UV a 254 nm. A partir de esta solución se prepararon diluciones 1:2 y 1:10.

Tanto las soluciones de NaNO_3 como las de materia orgánica disuelta fueron fortificadas con la mezcla de los compuestos e irradiadas bajo las mismas condiciones que las otras matrices acuosas. Muestras de 100 mL fueron irradiadas durante 2.5, 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos de irradiación. La concentración de los contaminantes emergentes en estudio, así como la de los iones nitrato y nitrito, en los ensayos con NaNO_3 fueron determinadas en todas las muestras tomadas.

Suelo

El suelo fortificado con la mezcla de los compuestos se colocó en cajas petri de vidrio como una capa fina de 4 mm de espesor y se irradió bajo las condiciones ya mencionadas. Muestras de 5 gramos de suelo se tomaron tras 5, 10, 20, 30, 60 y 120

minutos de irradiación, así como al inicio del ensayo. En las muestras tomadas, los compuestos estudiados fueron extraídos del suelo y cuantificados.

Efecto de la materia orgánica particulada del suelo

El efecto que el material orgánico particulado del suelo tiene sobre la fotodegradación de los contaminantes en estudio fue determinado mediante ensayos de irradiación con el mismo suelo, pero eliminando la mayor cantidad de materia orgánica posible. Para ello, 250 mL de H₂O₂ al 30% se pusieron en contacto paulatinamente con 100 gramos de suelo, la mezcla se agitó cada tercer día hasta que la producción de espuma cesó. La mezcla se dejó reposar en la campana de extracción hasta secarse completamente; el contenido de carbono orgánico del suelo resultante fue de 9 mg C/g de suelo. La mezcla de los fármacos se adicionó al suelo seco siguiendo el procedimiento antes descrito; la concentración inicial de fármacos y la humedad gravimétrica alcanzada por el suelo tras la fortificación fueron de 94 µg/g y 0.14 g H₂O/g suelo, respectivamente. La irradiación corrió del mismo modo que en el suelo sin tratamiento y la concentración remanente de los contaminantes fue determinada en muestras de 5 g de suelo tomadas a los 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos de irradiación, así como al inicio del experimento.

3.3.2 Ensayos de biodegradación

Los ensayos de biodegradación se llevaron a cabo en agua residual, agua superficial, suelo y agua subterránea. En el agua residual, el experimento se llevó a cabo en dos etapas: una anóxica y la otra aerobia. La primera etapa se llevó a cabo con el fin de simular las condiciones en las que el agua residual se encuentra durante su transporte en el sistema de drenaje de la Ciudad de México y en los emisores que la conducen hacia el Valle de Tula. En la segunda etapa del ensayo se emulan las condiciones aerobias del agua residual durante su transporte en los canales de riego, así como durante el mismo riego.

En el caso del agua subterránea, los ensayos de biodegradación se realizaron en un microcosmos anaerobio que incluyó el agua subterránea y el material sólido del acuífero. Este experimento se diseñó con el fin de probar la biodegradación de los contaminantes por los microorganismos nativos del acuífero bajo tres tipos de condiciones anaerobias: desnitrificantes, sulfatoreductoras y metanogénicas. El proceso de biodegradación en el suelo y el agua superficial se estudió únicamente bajo condiciones aerobias.

3.3.2.1 Preparación de las muestras

En estos ensayos, todas las muestras fueron fortificadas hasta alcanzar dos niveles de concentración (alto y bajo), ello con el objetivo de evaluar el posible efecto inhibitorio en la biodegradación de los contaminantes cuando las concentraciones de los compuestos son elevadas. Las concentraciones empleadas para la fortificación de cada matriz fueron diferentes. En todos los casos, la concentración baja es similar a la encontrada en estudios previos de monitoreo, mientras que la concentración alta es cinco veces mayor que la concentración baja. La Tabla 3.4 muestra las concentraciones iniciales probadas para cada matriz en estudio, así como la cantidad de matriz empleada y el tiempo que duró cada ensayo.

Tabla 3.4 Condiciones experimentales de los ensayos de biodegradación

Matriz	Volumen/masa empleado	Concentraciones probadas (ng/L o ng/g)		Tiempo del ensayo (días)
		Baja	Alta	
Agua residual	125 mL	10 000	50 000	11
Agua superficial	100 mL	20	100	60
Suelo	30 g	10	50	60
Agua subterránea	7.5 mL	100	500	80

La fortificación de los contaminantes emergentes en las muestras líquidas se llevó a cabo adicionando una pequeña alícuota de la solución concentrada con la mezcla de los compuestos (25 mg/L de cada uno) en metanol, hasta alcanzar la concentración deseada. En todas las matrices se tuvo la precaución de mantener la concentración de metanol por debajo del 0.01% para evitar efectos inhibitorios en el desempeño de los microorganismos degradadores. En el caso del suelo, la fortificación se realizó asperjando 83 mL de agua grado HPLC con la mezcla de los compuestos (100 µL de la solución madre) a 700 gramos de suelo. Después, el suelo se mezcló vigorosamente y se dejó secar en la campana de extracción por 12 horas. Una vez fortificadas las matrices, las cantidades establecidas en la Tabla 3.4 de agua residual, agua superficial y suelo fueron colocadas en frascos de vidrio color ámbar de 125 mL de capacidad. Los frascos fueron bien cerrados con tapas de teflón y puestos en incubación a una temperatura constante de 25 °C, con una agitación leve (80 rpm) provista por un agitador de vaivén de la marca Lab Companion/Jeiotech, y bajo condiciones de obscuridad durante los tiempos marcados en

la Tabla 3.4. Solo los frascos con agua fueron puestos en agitación. Los frascos con suelo húmedo fueron pesados al inicio del experimento y cada tercer día a lo largo del ensayo. En cada evento de pesado, el peso del frasco se registró, y este dato fue usado para monitorear las pérdidas de agua en el suelo a lo largo del experimento.

En lo que respecta al agua subterránea, la biodegradación de los contaminantes emergentes en estudio se llevó a cabo mediante ensayos en lote empleando un microcosmos. El microcosmos se preparó en una cámara anaerobia, marca COY, laboratorios, modelo AALC. La preparación del microcosmos consistió en los siguientes pasos: En viales de vidrio de 15 mL de capacidad se pesaron 3 g de material del acuífero y 7.5 mL de agua subterránea (la relación sólido:líquido fue de 1:2.5). Una vez preparados los microcosmos, una de las tres condiciones anaerobias probadas fue promovida en los viales designados; ello a través de la adición de Na_2SO_4 , para favorecer condiciones sulfato reductoras, NaNO_3 para promover condiciones desnitrificantes y ácido fúlvico para propiciar condiciones de metanogénesis en el microcosmos. Las sales se adicionaron en cada vial hasta alcanzar una concentración de 20 mg/L. Por último, la mezcla de los contaminantes emergentes fue adicionada a los tubos. Las condiciones anaerobias fueron garantizadas en todos los microcosmos a lo largo del experimento mediante el uso del indicador REDOX rezasurina, el cual fue adicionado a una concentración de 0.002%. Los tubos conteniendo los microcosmos fueron perfectamente cerrados con tapas de teflón y sacados de la cámara anaerobia para ser incubados bajo las mismas condiciones que las otras matrices.

Blancos estériles fueron preparados para cada matriz estudiada. La esterilización de las matrices acuosas se llevó a cabo en autoclave, a 121°C y 15 psi durante 30 minutos para el agua superficial y el agua subterránea, y 90 minutos para el agua residual. Después del calentamiento en autoclave, las muestras fueron expuestas a irradiación con luz UV, de 254 nm de longitud de onda, durante 40 minutos. Para asegurar la completa esterilidad de los blancos, el inhibidor microbiano HgCl_2 fue adicionado a todas las fases líquidas hasta alcanzar una concentración de 100 mg/L. En el caso del suelo, la esterilización con autoclave se difirió en tres eventos de 30 minutos cada uno (uno por día), al final del tercer evento el suelo se extendió en una fina capa de 5 mm de espesor sobre una superficie estéril y fue irradiado con luz UV (245 nm) durante 40 minutos. El método de esterilización mostró una remoción total de los microorganismos en el agua y una reducción de hasta 6 unidades log en el suelo (a partir de una concentración inicial de

2×10^7). Una vez estériles, todos los blancos fueron puestos en incubación bajo las mismas condiciones que las matrices no estériles y muestras sacrificables fueron tomadas al inicio, la mitad y al final del tiempo correspondiente a cada ensayo (Tabla 3.4). La concentración de microorganismos en los blancos fue cuantificada a lo largo del experimento a fin de evaluar el recrecimiento de los microorganismos.

3.3.2.2 Corridas de biodegradación

En los siguientes sub-apartados se hacen precisiones acerca de la metodología experimental seguida en los ensayos de biodegradación para cada matriz estudiada.

Agua residual

Los frascos conteniendo el agua residual cruda fueron agitados durante 3 días manteniendo la concentración de oxígeno disuelto que se midió en el campo, durante el muestreo: 0.3 mg/L. Transcurrido ese tiempo, la concentración de oxígeno disuelto se incrementó hasta ~2.8 mg/L mediante el burbujeo de aire usando un difusor durante 5 minutos. El ensayo se corrió entonces durante 9 días más, manteniendo una concentración constante de oxígeno disuelto, por medio de la aplicación de burbujeos con aire cada tercer día. Muestras sacrificables se tomaron cada 24 horas a lo largo del experimento, así como al inicio del ensayo. En cada muestra tomada se midió la concentración de los fármacos, así como el contenido de carbono orgánico total, pH y la concentración de oxígeno disuelto como parámetros de seguimiento.

Agua superficial

El agua superficial se mantuvo en condiciones aerobias a lo largo del experimento. Esto se consiguió al dejar un espacio de cabeza de 25 mL en los frascos y procurando abrir las botellas durante 10 minutos cada tercer día para permitir el intercambio de gases. La concentración de oxígeno disuelto en el agua se midió cada tercer día, ésta mostró valores consistentes de ~4.7 mg/L durante los 60 días que duró el ensayo. Las muestras sacrificables se tomaron después de 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 días de incubación, así como al inicio del experimento. En todas las muestras tomadas se determinó la concentración de los contaminantes en estudio, mientras que la concentración de carbono orgánico total, el pH y la concentración de oxígeno disuelto se siguieron a lo largo del experimento.

Agua subterránea

Los microcosmos donde se evaluó la biodegradación de los contaminantes emergentes en el agua subterránea se mantuvieron herméticamente sellados a lo largo del experimento, a fin de evitar la entrada de aire a los tubos durante su incubación fuera de la cámara anaerobia. Las muestras sacrificables (tres por cada condición evaluada) fueron tomadas después de 5, 15, 30, 45, 60 y 80 días de incubación, así como al inicio de los ensayos. Una vez tomadas las muestras, los tubos se centrifugaron en una centrífuga, de la marca Mistral, a 3000 rpm durante 10 minutos, con el fin de separar las fases. Después, la concentración de los compuestos se determinó tanto en la fase líquida como en el sólido.

Suelo

Al igual que con el agua superficial, las condiciones aerobias se mantuvieron para el suelo al dejar un espacio de cabeza en cada frasco y destapando los frascos durante 10 minutos cada tercer día a fin de permitir el intercambio de gases. La humedad del suelo se mantuvo en un valor constante de 0.25 gH₂O/g suelo a lo largo del experimento. Para ello, los frascos fueron pesados cada 5 días, el peso fue registrado y se adicionó una masa de agua destilada estéril equivalente al peso perdido por el suelo desde el último pesaje. Las muestras para la determinación de la concentración remanente de los contaminantes emergentes se tomaron a los 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 días de incubación, así como al inicio del ensayo.

3.4 Experimentos de retención y transporte de los contaminantes en el suelo

En estos experimentos se llevaron a cabo dos tipos de ensayos: a) ensayos de adsorción–desorción en lote, usando suelo y material sólido del acuífero y b) ensayos de transporte en columnas de suelo inalteradas, simulando las condiciones de flujo de agua observadas en el campo durante los eventos de riego.

3.4.1 Ensayos de adsorción–desorción

Estos ensayos se llevaron a cabo siguiendo la metodología estandarizada provista por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) en su guía número 106 (OECD, 2000). Como primer paso se obtuvieron las cinéticas de adsorción y los tiempos de equilibrio de adsorción de los tres compuestos para los suelos probados. La

metodología para determinar los parámetros cinéticos constó de los siguientes pasos. En viales de vidrio se pesaron 3 g de suelo, en base seca; entonces, se adicionaron 15 mL de una solución de cloruro de calcio 10 mM. La relación sólido:solución fue de 1:5. Una vez preparadas las mezclas, los tres contaminantes fueron adicionados a cada tubo, como una mezcla, hasta alcanzar una concentración de 10 µg/L de cada compuesto. La fracción de metanol en todos los viales se mantuvo por debajo del 0.1%, a fin de evitar el efecto de co-solvente en el sistema y crear un artefacto. Los viales se taparon con tapas de teflón y se agitaron en un agitador de vaivén a 70 rpm y 25°C. Los viales fueron retirados del agitador en grupos de tres (una muestra con tres réplicas) después de 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 480, 960, 1140, 2160 y 2880 minutos de agitación. Los tubos retirados fueron centrifugados a 1000 rpm durante 60 minutos, con el objetivo de separar la fase líquida del sólido. El sobrenadante se transfirió a un vial limpio y tanto el suelo como el líquido se almacenaron en cámara fría hasta su posterior análisis, en el que se determinó la concentración de contaminantes emergentes en ambas fases.

Los ensayos para determinar las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo solo para el suelo, debido a la poca cantidad de muestra de material del acuífero con que se contaba. Una vez determinados los tiempos de equilibrio de adsorción, se procedió a correr las pruebas de adsorción y desorción de los compuestos en el suelo y en el material del acuífero.

Para la determinación de los parámetros de adsorción de los contaminantes en suelo y material del acuífero, 3 g del sólido, en base seca, fueron pesados en viales de vidrio; entonces se adicionaron 15 mL de fase líquida. Para el suelo, se emplearon dos tipos de fase líquida: una solución de cloruro de calcio 10 mM o agua residual, mientras que para el material del acuífero solo se usó el agua subterránea como fase líquida. Posteriormente, la mezcla de los contaminantes fue adicionada a cada tubo como un pulso, no mayor a 300 µL, de una solución de los compuestos en metanol. La fracción de metanol en todos los viales fue menor al 0.1%. La adición de los compuestos fue hecha de tal modo que se alcanzaron seis concentraciones: 0.1, 1.0, 5.0, 10, 15 y 20 µg/L para suelo, y 20, 50, 75, 150, 300 y 500 ng/L. para el agua subterránea. Las concentraciones probadas fueron seleccionadas con base en la presencia de los contaminantes reportada en el agua residual y subterránea (para los experimentos con suelo y material del acuífero, respectivamente) en estudios de monitoreo previos (Gibson *et al.*, 2007; Chávez *et al.*, 2011). De manera paralela, se prepararon dos clases de blancos, los primeros

consistieron en tubos a los que no se adicionó la mezcla de los compuestos, mientras que a los segundos no se adicionó el suelo pero sí los compuestos. Estos blancos se emplearon para evaluar la liberación de los contaminantes por el suelo durante las pruebas o su adsorción a las paredes de los tubos, respectivamente. Todos los viales se cerraron fuertemente con tapas de teflón y se agitaron en el agitador de vaivén a 70 rpm y 25°C durante 24 horas.

Después ese tiempo, los viales fueron centrifugados a 1000 rpm durante 60 minutos, con el objetivo de separar la fase líquida del sólido. El sobrenadante se retiró y almacenó en cámara fría hasta su análisis, mientras que el sólido remanente en los tubos fue puesto en contacto con un volumen de fase líquida similar al previamente retirado, pero sin adicionar a los compuestos. El material sólido fue re-suspendido en el tubo mediante agitación vigorosa por unos minutos; después, todos los tubos fueron puestos en agitación a 70 rpm durante otras 24 horas para llevar a cabo el paso de desorción. Después de este tiempo, los tubos fueron centrifugados a 1000 rpm durante 60 minutos. El sobrenadante se retiró y almacenó junto con el material sólido a 4°C. La concentración de los contaminantes emergentes en estudio se determinó tanto en la fase líquida como en el material sólido remanente en cada tubo al final del experimento.

3.4.2 Ensayos de desplazamiento en columnas de suelo inalterado

Estos experimentos constaron de los siguientes pasos metodológicos: a) la recolección de las columnas de suelo inalterado en el campo; b) las pruebas de desplazamiento de los contaminantes emergentes en estudio a través del suelo mediante la simulación de eventos de riegos empleando dos regímenes hidrológicos; c) la recolección y el análisis de los lixiviados obtenidos; y, d) el desmantelamiento de las columnas de suelo, seguido por la determinación de la concentración remanente de los contaminantes emergentes en el suelo.

3.4.2.1 Recolección de las columnas

Las columnas de suelo se recolectaron en dos parcelas: una que ha sido regada con agua residual y la otra de temporal. En el caso del suelo regado, las columnas se tomaron a 10 y 40 cm de profundidad, lo que representa el suelo de la capa arable y el de debajo de la capa arable. En el caso de la parcela de temporal, las columnas se tomaron únicamente a 10 cm de profundidad. Las dimensiones de las columnas tomadas en la capa superior fueron de 30 cm de altura por 15 cm de diámetro, en tanto que las columnas colectadas a

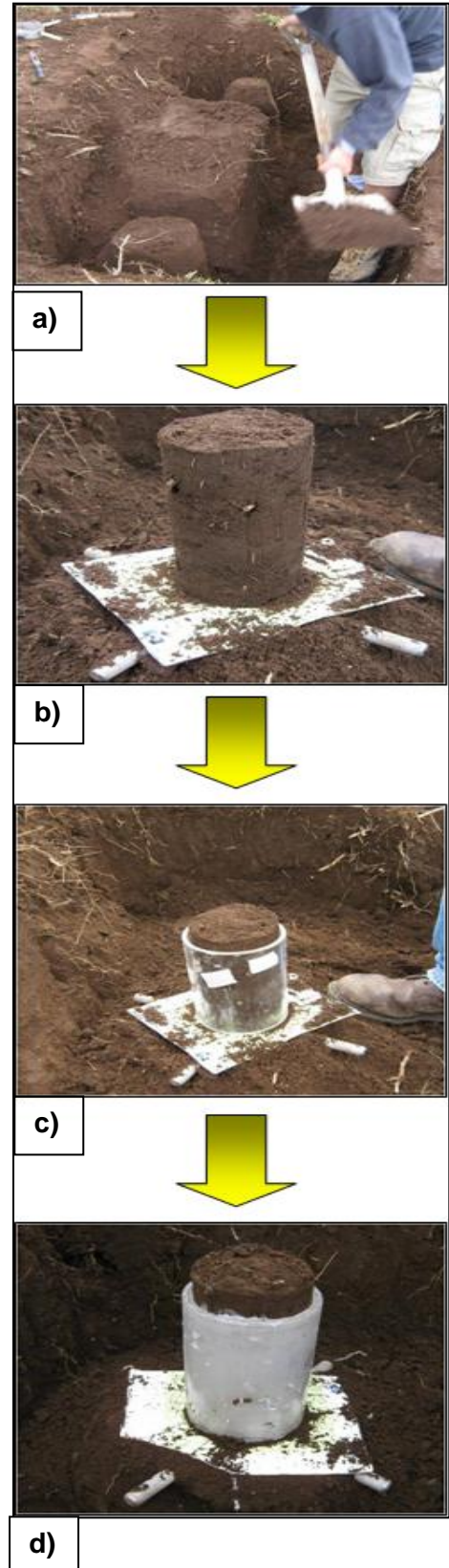
40 cm de profundidad, o sub-superficiales, contaron con 15 cm de altura y 9.5 cm de diámetro.

La metodología para la recolección de las columnas intactas constó de los siguientes pasos (Juayerk, 2012), los cuales se muestran en la Figura 3.3: a) tallar y esculpir el monolito de suelo; b) afinar el monolito mediante el paso de una cuchilla de acero; c) colocar una carcasa de acero inoxidable alrededor del monolito de suelo; y, d) verter parafina líquida químicamente pura sobre el espacio entre el monolito y la carcasa, a fin de evitar el efecto de borde durante los eventos de riego. Todas las columnas se colectaron por triplicado, fueron cubiertas con papel aluminio y se almacenaron en hieleras frías durante su transporte al Instituto de Geología de la UNAM. Una vez en el laboratorio, las columnas fueron preservadas en cámara fría hasta su uso en los ensayos de desplazamiento.

3.4.2.2 Ensayos de desplazamiento

Debido a que el riego de las parcelas en el Valle de Tula se lleva a cabo mediante la inundación del suelo con agua residual seguida por la infiltración del agua a través del subsuelo, los experimentos de desplazamiento se llevaron a cabo usando dos regímenes hidrológicos a fin de emular las condiciones del campo. Para el desplazamiento de los fármacos en el suelo superficial se empleó un régimen transitorio, que simula la inundación del suelo en cada evento de riego, en tanto que la movilidad de los compuestos en las columnas tomadas a 40 cm de profundidad se determinó una vez alcanzado un régimen de flujo estacionario, el cual emula las condiciones hidráulicas que se alcanzan durante la infiltración del agua a través del suelo.

Figura 3.3 Secuencia del muestreo de columnas de suelo inalterado

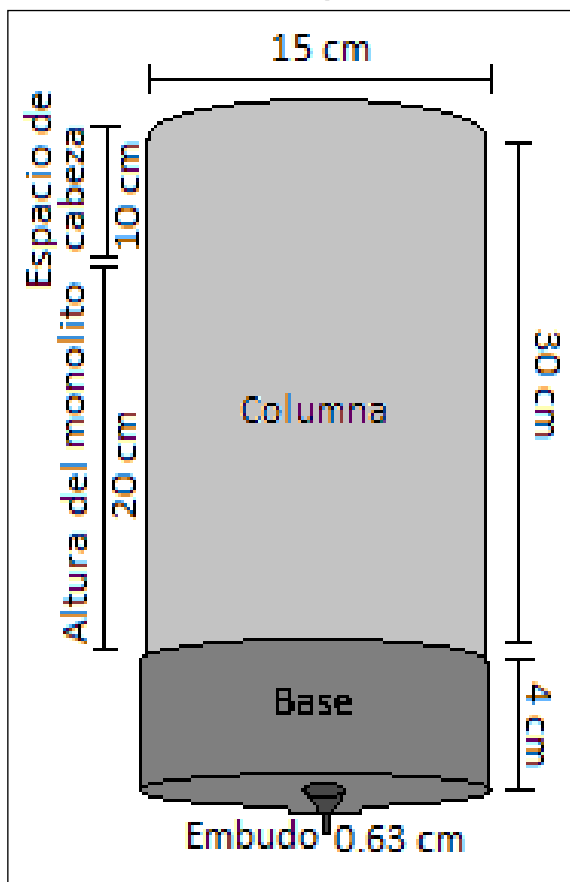


Columnas superficiales

Las columnas de suelo superficial se montaron sobre unas bases de teflón, como se muestra de manera esquemática en la Figura 3.4. En todas estas columnas, el suelo de los primeros 5 cm se removió para contar con un espacio de cabeza donde suministrar el agua de riego. El suelo retirado se usó para su caracterización fisicoquímica y para cuantificar a los contaminantes emergentes estudiados al inicio del experimento.

En la parte superior de las bases de teflón se colocó un filtro de nylon de $0.22 \mu\text{m}$ de tamaño de poro seguido por una capa de arena sílica de 2 mm, ambos descansando sobre un filtro de teflón de 1 cm de espesor y 5 mm de abertura de poro. El interior de las bases es hueco con forma cónica y cuentan con un embudo en la parte inferior para

Figura 3.4 Configuración de las columnas de suelo superficial



facilitar la recolección de los lixiviados obtenidos durante los riegos simulados. Un episodio de riego consistió en verter ²950 mL de una solución 10 mM de CaCl_2 en el espacio de cabeza de las columnas. El agua alimentada se dejó pasar por gravedad a través de las columnas y el lixiviado se colectó por la parte inferior de la columna, en frascos de vidrio ámbar. El volumen total de lixiviado obtenido a lo largo del riego fue discretizado en varias fracciones de 25 mL cada una. Al finalizar cada episodio de riego se aplicó una presión de vacío de 9 mm de Hg por la parte inferior de las columnas. Esto se llevó a cabo con el fin de simular la condición de semi-infinito del suelo y evitar estancamiento del agua en la parte inferior de la columna; lo cual llevaría al establecimiento de condiciones anaerobias, produciendo un artefacto. En cada ocasión,

² El volumen de agua aplicado en el experimento fue determinado con base en la cantidad de agua que el suelo gana en el campo durante cada evento de riego (medida en 2010). El objetivo es que el suelo de la columna gane la misma cantidad de agua que el suelo que es regado en el campo.

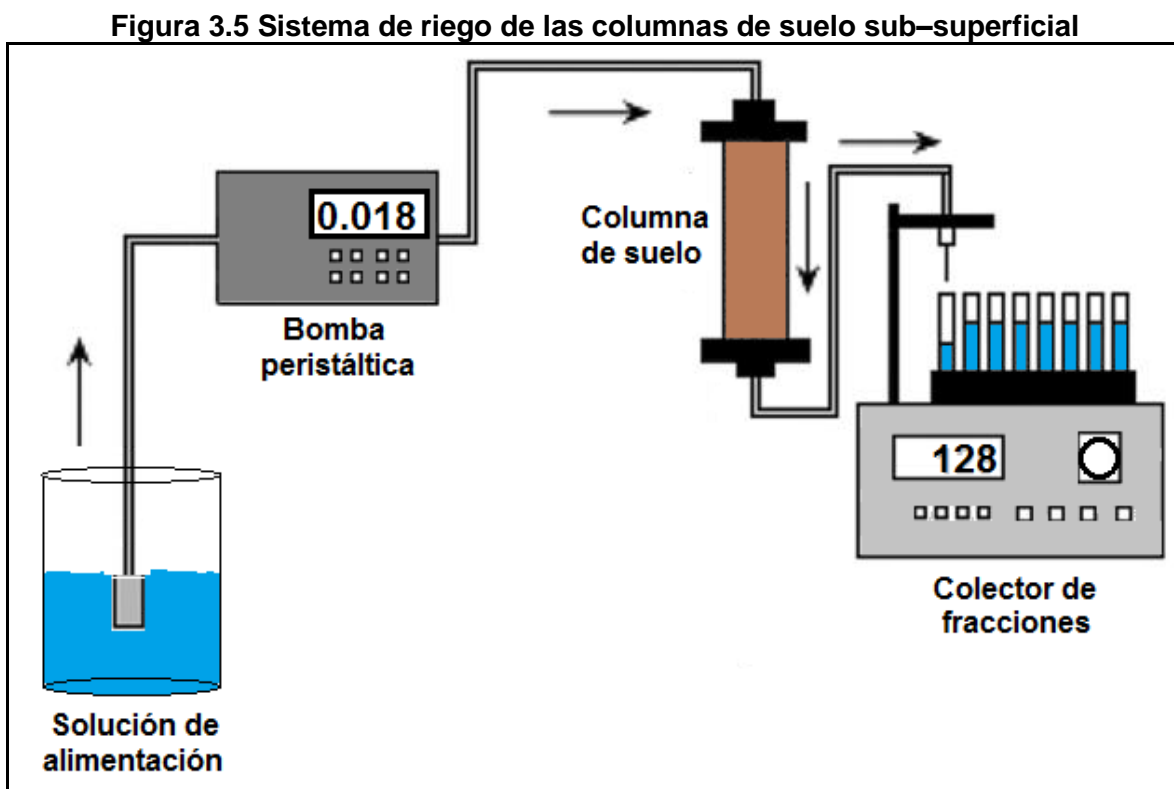
el vacío fue aplicado una vez que el lixiviado dejara de salir de la columna por gravedad. Durante los ensayos de transporte en las columnas superficiales se llevaron a cabo ocho episodios de riego. En el primero se aplicaron la mezcla de los fármacos junto con el trazador conservativo KBr en concentraciones de 10 µg/L de cada fármaco y 4 mg/L del trazador. Los riegos subsecuentes se llevaron a cabo empleando únicamente solución 10 mM de CaCl₂, y tuvieron por objeto desplazar a los fármacos y el trazador a través del suelo. Los eventos de riego se corrieron en intervalos de 4 días, a fin de simular los periodos húmedos y secos que ocurren en el campo –donde los riegos se llevan a cabo cada 21 días–. Todas las columnas se pesaron antes y después de cada riego para conocer la cantidad de agua retenida en el suelo después de la infiltración. Las muestras de lixiviados recolectadas en cada riego se almacenaron en cámara fría para posteriormente ser analizados en términos de la concentración del ion bromuro y los contaminantes de interés.

Columnas sub–superficiales

Las columnas tomadas a 40 cm de profundidad se montaron en un simulador de lluvia, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.5. Con este equipo es posible alcanzar un régimen de flujo en estado estacionario. Las columnas se pesaron antes de montarlas en el simulador y se tomó una muestra de 30 gramos de suelo de cada columna para fines de su caracterización en términos de los parámetros físicos y químicos del suelo, así como la concentración inicial de los contaminantes emergentes en estudio. La parte superior de la columna se conectó a un reservorio sellado de 500 mL de capacidad, el cual fue llenado con la solución de riego. Este reservorio cumple con la función de mantener un flujo constante de la solución de riego que es bombeada a la columna. La solución se aplicó a las columnas con ayuda de una bomba peristáltica, a un flujo constante de 7.5 mL/h. La solución de alimentación se encontraba en un vaso de precipitados de 1000 mL de capacidad, sobre una balanza donde se registraron los cambios de volumen y conocer con ello la cantidad de agua suministrada a la columna. La solución se dispensó uniformemente a la columna mediante 10 agujas distribuidas en la parte inferior del reservorio.

En la parte inferior de la columna se colocó un filtro de nylon de 0.22 µm de tamaño de poro, seguido por una capa de 2 mm de arena sílice, ambos descansando sobre un filtro de aluminio de 1 mm de abertura de poro. La parte interior de la base tenía forma cónica

para facilitar la recolección del lixiviado. El lixiviado fue bombeado desde la parte inferior de la columna hasta un colector de fracciones, donde se discretizó en submuestras de 7.5 mL/h. El pH y la conductividad eléctrica del lixiviado se midieron en línea con ayuda de un electrodo conectado a la salida de la columna y los datos se almacenaron en un datalogger para su posterior análisis.



Cada evento de riego estuvo constituido por tres etapas. En la primera se hizo pasar CaCl_2 10 mM por la columna de suelo hasta llegar a las condiciones de equilibrio. Las condiciones de equilibrio se interpretaron como valores constantes de pH y conductividad eléctrica en el lixiviado, así como un flujo equivalente a la entrada y la salida de la columna. Este paso tomó alrededor de 2 días. La segunda etapa se basó en hacer pasar la solución con la mezcla de los fármacos (10 $\mu\text{g/L}$) y el trazador conservativo bromuro (4 mg/L) a través de la columna; lo cual se hizo a un flujo de 7.5 mL/h durante 27 horas, equivalente a 0.5 volumen de poro³. En la tercer y última etapa, la solución con la mezcla

³ Entendiendo por volumen de poro el volumen de espacios vacíos en la columna de suelo. Este parámetro se calcula al multiplicar la porosidad del suelo por el contenido de humedad volumétrica.

de los fármacos y el trazador fue reemplazada por la solución 10 mM de CaCl_2 ; la cual se hizo pasar por la columna durante 650 horas, equivalente a 10.8 volúmenes de poro. Este último paso tuvo como finalidad desplazar a los solutos (fármacos e ión bromuro) a través del monolito de suelo recolectarlos como lixiviados en la parte inferior de la columna. Las sub-muestras de lixiviado recolectadas a lo largo del experimento fueron preservadas en cámara fría hasta su análisis, el cual consistió en la determinación de la concentración del ión bromuro y de los contaminantes emergentes estudiados. La concentración del ión bromuro fue determinada empleando un electrodo de ion selectivo de la marca Thermo Scientific. Al finalizar el experimento, las columnas se desmontaron del simulador de lluvia y se pesaron para conocer la cantidad de agua retenida por el suelo después del experimento.

Desmantelamiento de las columnas

Al finalizar los ensayos de desplazamiento, todas las columnas fueron cortadas en 3 secciones de similar longitud. El suelo obtenido de cada sección fue mezclado y el contenido de humedad se determinó por gravimetría. Posteriormente, se tomó una muestra de 15 gramos por cada sección de suelo para cuantificar la concentración de los compuestos y con ello poder establecer un balance de masas.

3.5 Análisis de los contaminantes emergentes

La determinación de los contaminantes emergentes de interés en las muestras líquidas y sólidas se realizó mediante los métodos establecidos y validados por Gibson *et al.* (2007) y Durán-Álvarez *et al.* (2009), respectivamente. Una descripción breve de la metodología es dada a continuación.

3.5.1 Matrices líquidas

Las muestras líquidas se acidificaron con ácido sulfúrico al 98% hasta que alcanzaron un valor de pH de 2.0; entonces, se adicionaron los estándares de recuperación mostrados en la Tabla 3.5. Las muestras líquidas se hicieron pasar por cartuchos de extracción en fase sólida OASIS HLB (200 mg), previamente acondicionados con 5 mL de acetona y 5 mL de ácido acético al 5%. La filtración de las muestras a través del cartucho fue facilitada mediante la aplicación de vacío, a un flujo equivalente de 5 ml/min. Posteriormente, los compuestos fueron eluidos en dos fases: La primera, que contenía a naproxeno y a carbamazepina, se obtuvo mediante la adición a cada cartucho de 5.5 mL de una solución

60:40 NaHCO₃ 0.1M:acetona (pH 10). Una vez eluída la primera fase, el cartucho fue secado mediante el paso de un flujo de vacío de 5 mL/min durante una hora. Una vez secos los cartuchos, una segunda fracción, conteniendo al triclosán, se obtuvo haciendo pasar 6 mL de acetona por los cartuchos. Los extractos obtenidos en los cartuchos se evaporaron con nitrógeno de ultra alta pureza: la primera fase durante 20 minutos, mientras que la evaporación de la segunda fase se prolongó hasta que la fase líquida alcanzara un volumen cercano a 1 mL. Los analitos contenidos en la primer fracción eluída fueron transferidos de la fase acuosa buffer:acetona a una fase orgánica de acetato de etilo. Para ello se llevó a cabo una extracción líquido-líquido mediante la adición de 2 mL de acetato de etilo, seguida por agitación durante 5 minutos; después, la fracción orgánica fue retirada y colocada en un vial limpio. La extracción líquido-líquido se repitió una vez más y la fase orgánica recuperada en la segunda extracción se mezcló con la obtenida en la primera. Posteriormente, el extracto de acetato de etilo obtenido se evaporó con nitrógeno puro hasta alcanzar un volumen cercano a 1 mL. Una vez evaporadas las muestras, el agua remanente en ambas fases (la de acetato de etilo y la de acetona) fue removida adicionando Na₂SO₄ anhidro granular hasta que la formación de cristales de sal hidratada cesara. Las muestras deshidratadas fueron transferidas a viales de cromatografía de 2 mL en donde fueron agregados los estándares de recuperación mostrados en la Tabla 3.5. Las muestras fueron entonces evaporadas con nitrógeno hasta la sequedad.

Tabla 3.5 Tiempos de retención e iones característicos de los analitos, estándares de recuperación y estándares internos

Compuesto	Tiempo de retención	Iones característicos
Analitos		
Naproxeno	8.65	185 <u>287</u> 344
Carbamazepina	10.26	180 <u>193</u> 293
Triclosán	9.3	<u>200</u> 360 362
Estándar de recuperación		
10,11-dihidrocarbamazepina	10.13	165 <u>195</u> 295
4- <i>n</i> -nonilfenol	7.68	<u>179</u> 292
Estándar interno		
Ácido clofíbrico	6.85	<u>143</u> 243 271
[² H ₄] 4- <i>n</i> -nonilfenol	7.68	<u>183</u> 296

Como paso final, los analitos fueron derivatizados mediante una reacción de sililación: naproxeno y carbamazepina se hicieron reaccionar con 25 µL del reactivo derivatizante *N*-terbutildimetilsilil-*N*-metiltrifluoracetamida (MTBSTFA) diluido con 25 µL de acetato de etilo, mientras que triclosán se puso en contacto con 35 µL del reactivo *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida (BSTFA) diluido en 15 µL piridina.

3.5.2 Matrices sólidas

Para el análisis del suelo y el material del acuífero, los compuestos fueron extraídos mediante la técnica de extracción con disolventes en estado supercrítico, empleando un equipo de extracción acelerada con disolventes DIONEX 300. La preparación de las muestras para la extracción consistió en pesar exactamente 5 g del material sólido y 2 g de tierra de diatomeas; ambos sólidos se mezclaron y se colocaron en las celdas de acero inoxidable del equipo. Una vez en las celdas de extracción, los estándares de recuperación fueron adicionados a la muestra sólida (Tabla 3.5). Las condiciones de extracción que se emplearon son las mostradas en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Condiciones de extracción de los analitos en el suelo

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

Los extractos obtenidos fueron concentrados en un equipo concentrador LABCONCO a 60°C durante 80 minutos. Posteriormente, los concentrados obtenidos (~ 3 mL) se diluyeron con 20 mL agua grado HPLC y se pasaron por los cartuchos de extracción en fase sólida OASIS HLB. Los cartuchos fueron pre–acondicionados de manera similar a como se hizo para las muestras líquidas. La elución de naproxeno y carbamazepina en los cartuchos se llevó a cabo mediante la adición de la mezcla 40:60 buffer:acetona. Para la elución del triclosán retenido en los cartuchos se empleó una mezcla de disolventes 50:50 de acetona:diclorometano. A partir de este punto, la preparación de las muestras para el análisis cromatográfico es igual al descrito anteriormente para las muestras líquidas.

3.5.3 Análisis cromatográfico

El análisis cromatográfico se llevó a cabo en un cromatógrafo 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 la Tabla 3.7. La cuantificación de la concentración de los analitos se hizo mediante el método del estándar interno. El control de calidad del análisis fue garantizado por el uso de los estándares de recuperación mostrados en la Tabla 3.5. Las recuperaciones obtenidas para el método de preparación y análisis de las muestras fueron, en promedio, de 85% para naproxeno, 80% para carbamazepina y 97% para triclosán.

Tabla 3.7 Condiciones de operación del sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas

Sistema integral GC-MS	Condición				
Inyector	Modo de inyección	Volumen de inyección		Temperatura del puerto	
	Splitless	1 µL		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 µm	Helio	1 mL/min
Detector de masas	Modo	Temp. Interfase	Temp. Fuente	Temp. cuadrupolo	Energía del electrón
	SIM	250 °C	230 °C	150 °C	-70 eV

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la fase experimental de los experimentos realizados, así como una discusión encaminada a explicarlos y llegar a conclusiones relevantes. El capítulo se divide en cuatro apartados generales: el primero corresponde a los resultados de la caracterización de las matrices seleccionadas para el estudio, mientras que en los tres siguientes se muestran y discuten los resultados de los experimentos realizados. En estos apartados se presentan, inicialmente, los resultados de los experimentos de disipación en lote de los compuestos en las matrices ambientales estudiadas. Posteriormente, se muestran los resultados y discusión de los experimentos de adsorción–desorción de los compuestos en el suelo y el material del acuífero; y, en la última sección se discuten los resultados del experimento de transporte en columnas de suelo inalterado.

4.1 *Características de las matrices estudiadas y sus posibles efectos en el destino ambiental de los contaminantes*

4.1.1 Matrices líquidas

En la Tabla 4.1 se muestran las propiedades físicas y químicas consideradas como relevantes para el estudio del destino ambiental de los contaminantes objetivo en las matrices líquidas estudiadas. Con base en los valores de pH de las tres clases de agua y los correspondientes a la constante de disociación ácida de las moléculas de interés (Tabla 3.1), es posible asumir que al inicio del experimento todas las moléculas del antiinflamatorio naproxeno se encontraban en su estado ionizado aniónico, mientras que las del antiepiléptico carbamazepina estaban presentes en estado neutro. Triclosán, por su parte, contó con 90%⁴ de sus moléculas en estado neutro y el resto en estado disociado. Conocer este dato es importante, pues se sabe que el grado de disociación de las moléculas orgánicas en medio acuoso tiene un impacto significativo tanto en su fotodegradación como en su adsorción a los sólidos suspendidos y al suelo (Chen *et al.*, 2004; García y Amat–Guerri, 2005).

⁴ La fracción de moléculas en fase neutra (α_o) se calculó mediante la ecuación $\alpha_o = \frac{1}{1+10^{(pH-pka)}}$, donde pK_a es la constante de ionización ácida del compuesto

En lo que respecta a la conductividad eléctrica del agua, altos valores de este parámetro se encontraron en las aguas naturales estudiadas (*i.e.* agua superficial y agua subterránea). Esto tiene sentido si se considera que el agua residual –la cual tiene también un alto valor de conductividad– es la fuente de recarga del acuífero y por consiguiente del manantial Cerro Colorado. La presencia de sales en las aguas naturales es aún mayor que en el agua residual. Esto es debido a que, las sales contenidas en el suelo son lavadas en cada evento de riego con agua residual, y estos son movilizados con el agua de infiltración hacia el acuífero y eventualmente a los manantiales que de él se alimentan. La presencia de importantes concentraciones de sales en las aguas estudiadas –como evidencian los valores de conductividad eléctrica y de concentración de sólidos disueltos– es sin duda relevante en los fenómenos de atenuación natural aquí estudiados. Por un lado, ciertas sales disueltas, como el ión nitrato, pueden acelerar los procesos de fotodegradación de contaminantes emergentes (Mao *et al.*, 2011; Martínez–Zapata *et al.*, 2013), estimular su biodegradación (Feakin *et al.*, 1994) o favorecer la partición de los compuestos a los sólidos (Williams *et al.*, 2006; Rodríguez–Liébana *et al.*, 2011).

Tabla 4.1 Características físicas y químicas de las matrices líquidas estudiadas

Parámetro	Agua residual	Agua de superficial	Agua subterránea
pH	7.4	7.3	7.9
Turbiedad (UNT)	68	0.18	0.1
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	117.3	2.33	2.8
Carbono orgánico total (mg/L)	192	0.6	1.4
Absorbancia a 254 nm	0.39	0.052	n.d.
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1011	1319	1616
Oxígeno disuelto (mg/L)	0.2	4.7	n.d.
Potencial de oxidación–reducción (mV)	–152	63	–169
Nitratos (mg/L)	n.d.	63	34
Nitritos (mg/L)	n.d.	n.d.	n.d.
Sulfatos (mg/L)	2200	352	367
Naproxeno (ng/L)	6359	1.0	5.2
Carbamazepina (ng/L)	193	17.2	0.7
Triclosán (ng/L)	11401	1.8	1.2

n.d.: no detectado

No obstante, se sabe también que otras sales, como el ión carbonato, pueden interferir en la fotólisis de contaminantes en el agua (Neamtu y Frimmel, 2006; Vione *et al.*, 2009). Tanto en el agua residual como en el agua subterránea se observaron condiciones anóxicas, así como una apreciable concentración del ión sulfato en la primera y de nitrato más sulfato en la segunda. Bajo estas condiciones, puede esperarse que los microorganismos degradadores presentes en el agua lleven a cabo procesos de biodegradación bajo condiciones sulfato–reductoras en el caso del agua residual o sulfato–reductoras y desnitrificantes en el agua subterránea (Chapelle *et al.*, 2009). El agua superficial, por su parte, mostró estar en condiciones aerobias al momento del muestreo, característica que era esperada, debido a su continuo contacto del agua con la atmósfera y al flujo turbulento del manantial.

El agua residual presentó elevados valores de turbiedad, sólidos suspendidos y carbono orgánico total, así como bajas concentraciones de los iones nitrato y nitrilo. Bajo estas condiciones, pudiera esperarse un bajo nivel de fotodegradación de los contaminantes, debido a la baja penetrabilidad de la luz solar, baja concentración de iones que favorezcan la producción de especies excitadas y la posible adsorción de los contaminantes a las partículas sólidas suspendidas en el agua; esto último como ha sido observado por Baker y Kasprzyk–Hordern (2011). Altas concentraciones de materia orgánica disuelta en el agua residual pueden estimular procesos de co–metabolismo que aceleren la biodegradación de los contaminantes emergentes (Gauthier *et al.*, 2010), así también, puede favorecer la formación de complejos entre los compuestos y la materia orgánica disuelta, los cuales tienden a ser más solubles y más fáciles de ser asimilados por los microorganismos (Stumpe y Marschner, 2010). En contraste, el incremento en la solubilidad de los compuestos puede disminuir su potencial de adsorberse en el suelo (Maoz y Chefetz, 2010), y a causa de ello, pueden ser más móviles durante la infiltración del agua residual a través del suelo. Los tres contaminantes emergentes fueron encontrados en los tres tipos de agua estudiados: Las concentraciones de naproxeno y triclosán determinadas en el agua residual, el agua subterránea y el agua superficial son similares a las reportadas en estudios previos de Silva (2008) y Chávez *et al.* (2011), mientras que la concentración de triclosán en el agua residual resultó ser mayor, hasta en un factor de 10, que lo reportado en los mismos estudios. Esta variación en las concentraciones puede hallar su explicación en las fluctuaciones de la frecuencia e intensidad de uso de este agente antibacteriano por los habitantes de la Ciudad de

México. Otra explicación puede ser que la muestra tomada para este estudio para este estudio fue obtenida en una locación, horario y época del año diferente a la de los estudios con lo que se le compara. Un estudio de monitoreo enfocado a determinar las fluctuaciones diarias, mensuales o estacionales en la concentración de los contaminantes emergentes en las matrices acuosas del Valle de Tula puede ayudar a esclarecer la naturaleza de las diferencias encontradas tanto para este compuesto en particular como para otros de futuro interés.

4.1.2 Matrices sólidas

La Tabla 4.2 muestra las características físicas y químicas de los suelos y del material sólido del acuífero que se consideran relevantes en el destino ambiental de los contaminantes emergentes en estudio. A los valores de pH en el suelo, naproxeno y carbamazepina se encuentran bajo el mismo estado de ionización que en las matrices líquidas. Por otra parte, al ser las matrices sólidas más alcalinas que las líquidas, una menor proporción de moléculas de triclosán se encuentran en su estado disociado (entre el 72 y el 83 %, dependiendo de la matriz).

De los suelos estudiados, el que fue tomado de la parcela regada con agua residual presenta un mayor contenido de carbono orgánico total; esto es consecuencia del paulatina acumulación de materia orgánica en el suelo debido a su prolongada exposición al agua residual a través del riego. La mayor parte de la materia orgánica se ha acumulado en el horizonte superficial de este suelo, como se puede apreciar cuando se comparan los valores de carbono orgánico total del mismo suelo a 10 y 40 cm de profundidad. Otra diferencia importante entre los suelos estudiados es que el suelo prístino tiene un mayor contenido de arenas y menor contenido de arcillas que el suelo regado con agua residual. Estas diferencias son útiles para entender el comportamiento de los contaminantes emergentes en suelos con propiedades contrastantes, no solo en términos de tiempo bajo riego, sino también en composición granulométrica. Debido a que se contó con un número limitado de sitios para tomar muestras de suelo, no fue posible hacer una comparación entre suelos con las mismas propiedades pero con diferencias en el tiempo bajo riego. No obstante, los resultados encontrados en esta tesis nos dan una idea de lo que en realidad ocurre en el campo, ya que muchas de las parcelas de temporal en la zona de Tula cuentan suelos similares al que aquí se conoce como prístino (Dalkmann et al., 2012). En lo que respecta al material del acuífero, este cuenta con un muy bajo contenido de carbono orgánico y una textura arenosa, lo cual era esperado, ya

que al encontrarse confinado a varios metros de profundidad, no recibe aporte de material orgánico o arcilla de las capas superiores e intermedias del suelo.

De acuerdo con la Tabla 4.2, el suelo regado con agua residual a 40 cm de profundidad tiene la mayor área superficial en sus partículas, mientras que el material sólido del acuífero mostró la menor área superficial. Esto es consistente con los resultados de textura determinados para cada matriz, pues son las arcillas, que son abundantes en el suelo regado, las que cuentan con una mayor área superficial. Por otro lado, las arenas, que predominan en el material sólido del acuífero, cuentan con una menor superficie específica, aun cuando tienen mayor tamaño de partícula, lo cual se debe a su superficie regular (Fassbender, 1994).

Tabla 4.2 Características físicas y químicas de las matrices sólidas estudiadas

Parámetro	Suelo regado		Suelo prístino	Material del acuífero
	10 cm	40 cm	10 cm	
pH	8.01	8.14	7.2	8.2
COT (mg/g)	26	16	8.8	0.78
CE (µS/cm)	1792	1601	711	1829
Textura	Franco arcillosa		Franco arenosa	Arenosa
Arena (%)	13	12	26.5	n.m.
Limo (%)	38	43	48.5	n.m.
Arcilla (%)	49	45	25	n.m.
Área superficial (m ² /g)	66	115	61.8	8
Conductividad hidráulica (cm/h)	1.3	1.0	2.0	n.m.
Concentración inicial de los fármacos en el suelo (µg/kg)				
Naproxeno	3.2	0.7	<LDD	<LDD
Carbamazepina	4.8	1.4	<LDD	<LDD
Triclosán	7.7	3.1	<LDD	<LDD

<LDD: debajo del límite de detección; n.m.: parámetro no medido

El estado de ionización de las moléculas, así como el contenido de carbono orgánico y de arcillas, y la superficie específica de las partículas del material sólido son parámetros de gran importancia para que se lleve a cabo la retención de los compuestos en el suelo o el material del acuífero (Delle Site, 2001). En el caso de los materiales sólidos aquí estudiados, los cuales cuentan con un apreciable contenido de arcillas y de carbono orgánico –si se habla del suelo–, puede esperarse que los compuestos más hidrófobos,

como la carbamazepina y el triclosan, fuesen adsorbidos en el sólido, mientras que naproxeno permanecería disuelto en la fase líquida. La retención de los contaminantes en el suelo o el material del acuífero es relevante para el estudio de su destino ambiental, pues ésta puede favorecer la degradación de los compuestos, al hacerlos más disponibles para los microorganismos o la luz solar (Kong *et al.*, 2012), o caso contrario, puede haber un confinamiento en la matriz sólida dejando a las moléculas inaccesibles a los factores que las degradan (Zhang *et al.*, 1998). En lo que respecta a la conductividad hidráulica de los suelos estudiados, ésta fue mayor para el suelo prístino que para el suelo regado en las dos profundidades estudiadas. Este resultado se debe a que el suelo prístino tiene una mayor cantidad de arena en su composición textural, lo que facilita el movimiento del agua a través de la red porosa del suelo. Por el contrario, en los suelos con un mayor contenido de partículas finas, el agua se mueve a través de la matriz más lentamente y puede acumularse en las arcillas, haciendo que éstas se expandan (Casanova, 2005), lo que disminuiría aún más la infiltración del agua a través del suelo. La conductividad hidráulica del suelo es un parámetro importante para los estudios de biodegradación de los compuestos, pues en suelos con altos valores de conductividad hidráulica el aire puede difundirse con facilidad, promoviendo las condiciones adecuadas para que los procesos de biodegradación aerobia de los contaminaste orgánicos se lleven a cabo. No obstante, en suelos con alta conductividad hidráulica, el tiempo de contacto entre los contaminantes disueltos en el agua y el suelo es menor, por lo que los procesos de degradación/retención en el suelo pueden realizarse sólo de manera parcial; lo cual compromete la calidad del agua que recarga el acuífero. Los tres contaminantes emergentes en estudio fueron encontrados en el suelo regado con agua residual, a las dos profundidades estudiadas. Esto es consistente con la acumulación de materia orgánica que este suelo presenta. La mayor concentración de los contaminantes se encontró en el horizonte superficial del suelo. No se encontró la presencia de ninguno de los contaminantes emergentes en el suelo prístino, lo que indica que el aporte de estos compuestos al suelo se debe únicamente al riego con agua residual. En el caso del material del acuífero, la ausencia de los contaminantes, aun cuando estos están presentes a niveles de trazas en el agua subterránea, sugiere que éstos son muy poco retenidos en la superficie del material sólido. Las concentraciones de fondo de los contaminantes que se observaron en las matrices sólidas y líquidas (Tablas 4.1 y 4.2) fueron restadas a los valores obtenidos durante el experimento a fin de evitar sub o sobre estimaciones de los parámetros que describen a los procesos estudiados.

4.2 Experimentos de disipación

Los experimentos de disipación constaron de pruebas de fotodegradación y biodegradación en lote. En esta sección se presentan los resultados de los dos experimentos.

4.2.1 Experimentos de fotodegradación

4.2.1.1 Espectros de absorción de luz UV–visible de los compuestos en estudio

En la primera etapa del experimento se obtuvieron los espectros de absorción de luz UV–visible de los tres compuestos disueltos en agua grado HPLC. Las mediciones de los espectros se llevaron a cabo a pH neutro, puesto que las matrices estudiadas se encuentran en valores de pH cercanos a la neutralidad. La Figura 4.1 muestra los espectros de absorción de luz UV–visible de los tres compuestos, expresado como coeficiente de absorción molar, en el rango de longitudes de onda de 280 a 350 nm. Los valores del coeficiente de absorción molar fueron calculados mediante la ecuación:

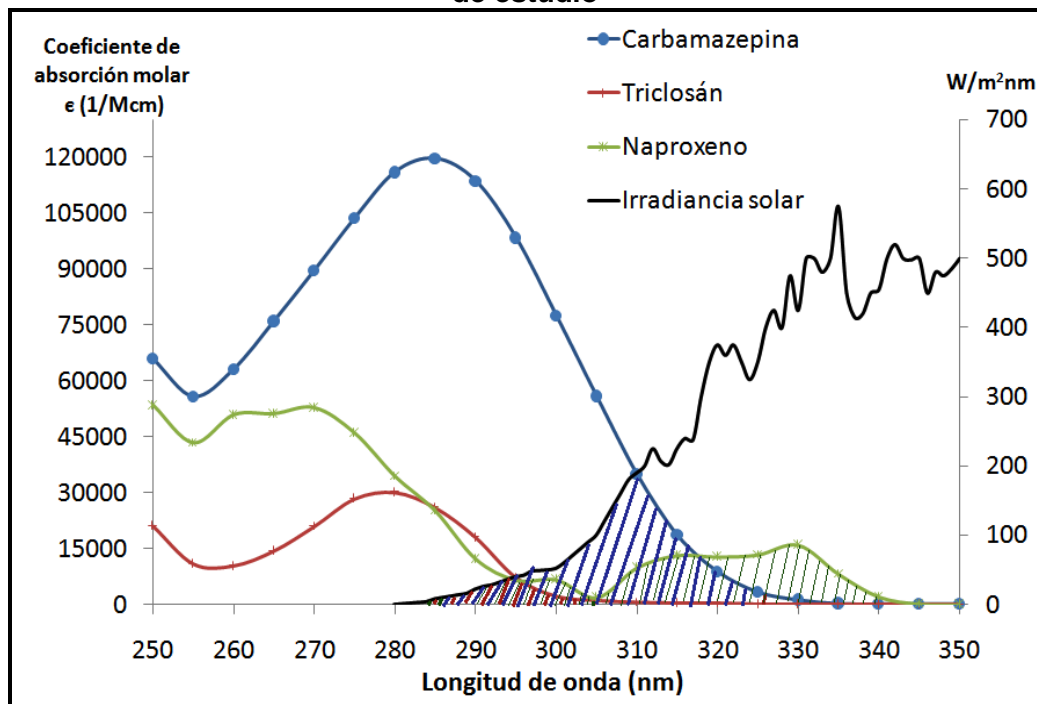
$$\mathcal{E}_\lambda = \frac{A_\lambda}{c \times l}$$

Donde \mathcal{E}_λ es el coeficiente de absorción molar, en unidades de $M^{-1}cm^{-1}$, a una longitud dada; A_λ es la absorbancia del compuesto probado a una longitud de onda específica, este valor es adimensional; c es la concentración empleada del compuesto probado (1×10^{-4} M); y, l se refiere al grosor de la celda de cuarzo donde se coloca la muestra para el análisis espectrofotométrico (1 cm). En la misma Figura 4.1 se presenta también el espectro de radiación solar incidente en la zona donde se tomaron las muestras de las matrices estudiadas (cerca de los 20° de latitud norte). El espectro de radiación incidente fue calculado de acuerdo con el algoritmo propuesto por Fernández y Estrada–Cajigal (1994).

Cuando los espectros de absorción de los compuestos se superponen con el de emisión de la fuente lumínica –sea el sol o la lámpara del simulador solar– se puede afirmar que los compuestos son susceptibles a fotodegradarse, ya que son capaces de absorber la energía provista (Peuravuori y Pihlaja, 2009). De acuerdo con lo antes dicho, y observando los espectros de absorción y emisión de la Figura 4.1, es posible aseverar que, bajo las condiciones de irradiación calculadas para el campo –y que son las mismas que se usaron en el simulador solar del laboratorio–, los tres compuestos absorben radiación entre las longitudes de onda de 280 a 340 nm (radiación UV–B y en menor

medida UV–A). Los valores del coeficiente de absorción molar tendieron a cero cuando se probaron longitudes de onda mayores (de 340 a 800 nm, representando el espectro UV–C y visible) por lo que esas longitudes de onda fueron omitidas del gráfico.

Figura 4.1 Espectros de absorción de los compuestos y de emisión solar en el sitio de estudio



Eje vertical primario: coeficientes de absorción molar de los compuestos; eje vertical secundario: energía solar incidente calculada para el sitio de estudio. La sobreposición de los espectros se ha marcado con líneas diagonales.

4.2.1.2 Fotodegradación en matrices líquidas

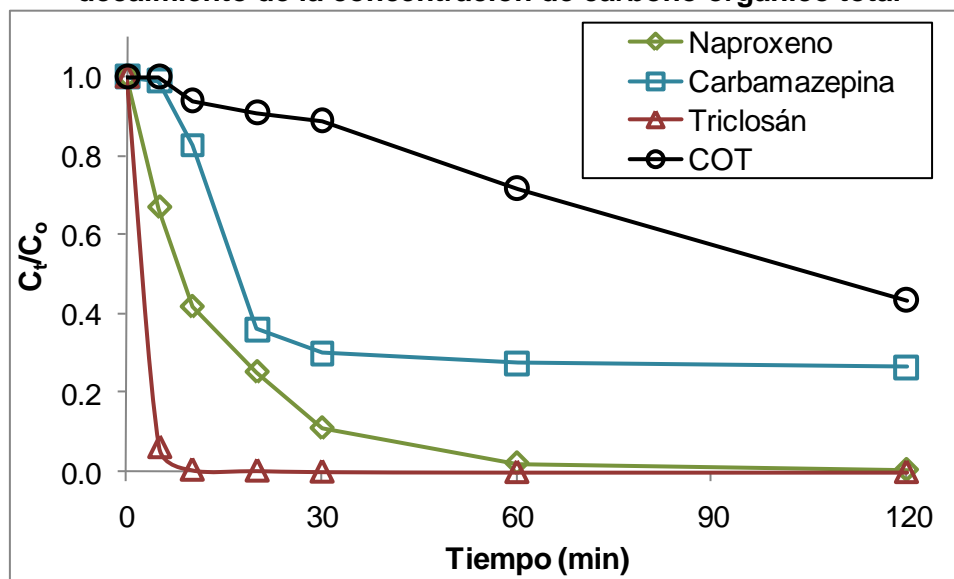
En este sub–apartado se describen los resultados obtenidos en los ensayos de fotodegradación en matrices líquidas, *i.e.* agua grado HPLC, agua residual, agua superficial y las soluciones de materia orgánica disuelta y de ión nitrato.

Agua grado HPLC

En la Figura 4.2 se observan las cinéticas de fotodegradación de los tres compuestos por efecto de la irradiación directa, comparando la concentración relativa de los compuestos – la relación entre la concentración al tiempo t y la concentración inicial de cada compuesto (C_t/C_0)– a lo largo de los 120 minutos que duró el experimento. El agente antibacteriano triclosán fue el compuesto que se degradó con mayor rapidez; tras 20 minutos de irradiación la remoción del compuesto alcanzada fue del 99%. La concentración de naproxeno, por su parte, muestra un decaimiento menos pronunciado; a los 60 minutos de

irradiación, la degradación del compuesto había alcanzado el 98% de la concentración inicialmente adicionada. En contraste, carbamazepina reveló ser más recalcitrante a la fotodegradación que los otros dos compuestos; así, al final del ensayo, sólo el 70% de la concentración inicial adicionada del había sido foto transformada. La baja susceptibilidad de carbamazepina para ser fotodegradada puede deberse a tres factores, los cuales pueden actuar de manera aislada o como conjunto:

Figura 4.2 Cinética de fotodegradación de los compuestos en agua grado HPLC y decaimiento de la concentración de carbono orgánico total



- Las estructuras de resonancia presentes en la molécula de carbamazepina, las cuales le confieren estabilidad ante la incidencia de los fotones y los radicales libres formados por la ionización del agua durante la irradiación.
- Los grupos funcionales amida, presentes en la molécula de carbamazepina y que han mostrado ser resistentes a la irradiación de energía UV de alta y mediana energía (Kim y Tanaka, 2009)
- La limitada disociación del compuesto, que como indica Czaplicka (2006) puede resultar en una pobre absorción de radiación por la molécula que si ésta se encontrara en un estado ionizado como catión o anión.

A lo largo del experimento, los valores de pH en la solución variaron apenas en 0.2 unidades. Ello indica poca generación de radicales OH debido a la disociación de las moléculas de agua; lo cual puede deberse a la radiación de baja energía usada en el

experimento (*i.e.* UVA y visible). Por lo anterior, se concluyó que la fotodegradación de los compuestos se debe exclusivamente a la irradiación directa de la solución y no a la generación de radicales libres a partir de la descomposición de los componentes de la matriz.

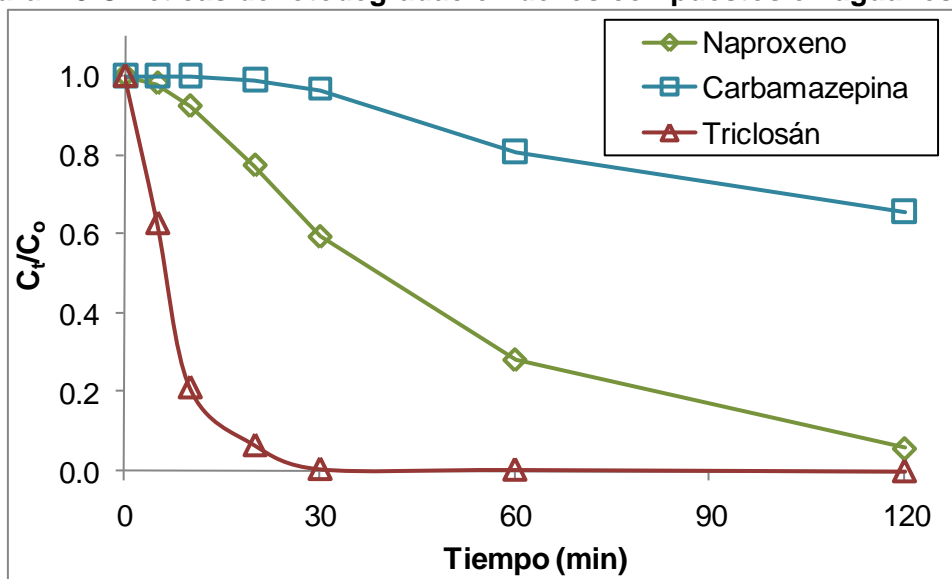
En la misma Figura 4.2 se muestra el decaimiento de la concentración de carbono orgánico total en la solución a través del experimento, el cual fue del 55%. En esta solución, el total del carbono orgánico corresponde sólo a la mezcla de los contaminantes emergentes adicionada al inicio del experimento, por lo que la remoción de este componente indica la mineralización de los compuestos. La remoción de carbono orgánico total durante la irradiación mostró tener dos etapas en la cinética de degradación de la Figura 4.2: En la primera etapa, que duró 30 minutos, se observa un decaimiento mínimo de la concentración de COT, mientras que la concentración de los compuestos disminuye; esto indica que los compuestos son fototransformados sin llegar a mineralizarse. En la segunda etapa, después de los 30 minutos de irradiación, la remoción del COT tiene un decaimiento lineal, que coincide con una incipiente degradación de los compuestos; lo anterior indica que los subproductos generados en la primera etapa se transforman hasta mineralizarse, mientras que las moléculas remanentes de los compuestos son apenas foto transformadas.

Agua residual

En el caso del agua residual, la caída en la concentración de los compuestos fue menos pronunciada que la observada en el agua grado HPLC (Figura 4.3). En esta matriz, la transformación del agente antibacteriano triclosán sigue alcanzando el 99% al final del experimento; aunque estos valores resultan hasta los 60 minutos de irradiación, a diferencia del agua grado HPLC donde la degradación máxima ocurre desde los 10 minutos de irradiación. La transformación máxima de naproxeno al final del experimento fue del 92%, mientras que la alcanzada por carbamazepina fue sólo del 34%.

La caída en la velocidad de degradación de los tres compuestos en el agua residual se debe al efecto de pantalla que los sólidos en suspensión y la turbiedad del agua ejercen. Este efecto consiste en absorber o reflejar los fotones que inciden en la solución en vez de que puedan ser absorbidos por los compuestos o por otros componentes de la matriz para generar radicales libres que eventualmente degraden a los compuestos objetivo (Andreozzi *et al.*, 2003).

Figura 4.3 Cinéticas de fotodegradación de los compuestos en agua residual



A lo largo del experimento se observó un incremento en el valor del pH en 0.5 unidades, lo cual que en esta agua hubo una mayor producción de radicales OH que en el agua grado HPLC. Dichos radicales pudieron producirse por la foto transformación de las abundantes moléculas de materia orgánica disuelta en el agua residual. Dos tipos de radicales libres pueden formarse de manera simultánea a partir de la irradiación del agua residual (Zafiriou *et al.*, 1984; Winter *et al.*, 2007), por un lado, los radicales oxigenados (e.g. radicales OH, H₂O₂, O* y O₂*) –que son los causantes del incremento en el valor de pH del agua– y, por el otro lado, las moléculas de materia orgánica disuelta excitadas (MOD*). Actualmente, es sabido que los radicales primero mencionados cuentan con mayor energía que los segundos, por lo que son más efectivos para degradar a los compuestos orgánicos en solución. Así también, al ser inestables, el tiempo de vida de los radicales libres es reducido. Los radicales libres basados en el oxígeno reaccionan rápidamente con las moléculas más cercanas, mientras que las moléculas excitadas de materia orgánica disuelta (MOD*) pueden ya sea reaccionar con las moléculas a su alrededor, o bien, vibrar hasta perder la energía acumulada a través de la emisión de calor (Zafiriou *et al.*, 1984; Housari *et al.*, 2010). La alta reactividad de los radicales libres generados en el agua residual y la nula selectividad de la reacción explica por qué los compuestos no son removidos en mayor medida que en el agua grado HPLC, aún cuando en el agua residual hay un número mayor de promotores de la generación de radicales libres. Hasta ahora, muy pocas investigaciones se han enfocado en determinar el grado de fotodegradación de contaminantes emergentes en el agua residuales. Ello puede

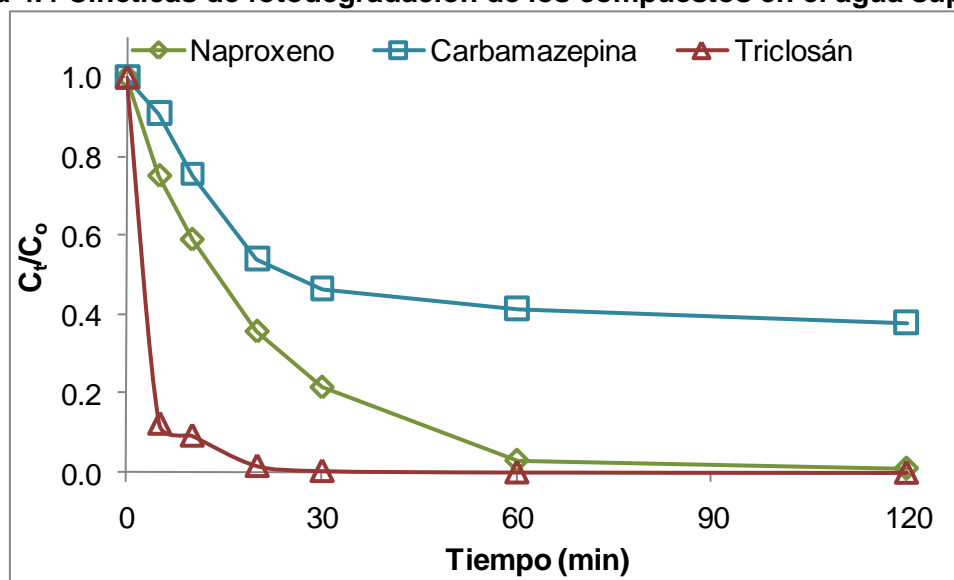
deberse a las bajas eficiencias de degradación esperadas en esta matriz debido a la baja penetrabilidad de la luz a través de esta clase de agua.

En el caso del Valle de Tula, los sitios donde puede llevarse a cabo la fotodegradación de los contaminantes emergentes en el agua residual son las presas de almacenamiento de aguas negras y los campos de cultivo durante el riego. Para conocer mejor el impacto de la fotodegradación en el destino de los contaminantes contenidos en el agua negra se requiere determinar dos aspectos. El primero es el grado de fotodegradación en el tiempo que le toma al agua residual ser transportada desde la salida del drenaje profundo (Emisor Central) hasta el sitio de riego. El segundo se refiere a si durante el riego con agua residual en las parcelas los compuestos pueden fotodegradarse en algún grado o si la infiltración del agua residual ocurre más rápidamente.

Agua superficial

Las remociones de los contaminantes emergentes alcanzadas en los experimentos de fotodegradación con agua superficial resultaron ser superiores a las observadas en el agua residual y similares a las obtenidas en el agua grado HPLC (Figura 4.4). La degradación de triclosán alcanzó el punto máximo del 99% de la concentración inicialmente adicionada después de los 20 minutos de irradiación, mientras que para naproxeno la máxima remoción (98%) fue encontrada hasta las 2 horas de irradiación.

Figura 4.4 Cinéticas de fotodegradación de los compuestos en el agua superficial



En contraste, el nivel máximo de foto transformación carbamazepina fue de apenas el 60% de la concentración inicialmente adicionada.

La baja concentración de material orgánico y alta conductividad encontrados en el agua de manantial (Tabla 4.1) sugiere que las diferencias en las cinéticas de fotodegradación entre el agua superficial y el agua grado HPLC se deben principalmente a la influencia de la concentración de iones en el agua. Otros estudios han encontrado similitudes en el comportamiento de fotodegradación de contaminantes emergentes entre agua superficial y agua pura (Doll y Frimmel, 2003; Werner *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2011; Calixto *et al.*, 2011). En este trabajo, la foto degradación de los compuestos resultó ser notablemente más lenta en el agua superficial que en el agua pura (grado HPLC). Ello puede deberse a que hay una importante presencia de secuestradores de radicales libres en el agua superficial. Es sabido que los iones carbonato y bicarbonato compiten por los radicales libres formados durante la fotólisis de las moléculas del agua (Chowdhury *et al.*, 2011), por medio de la reacción:



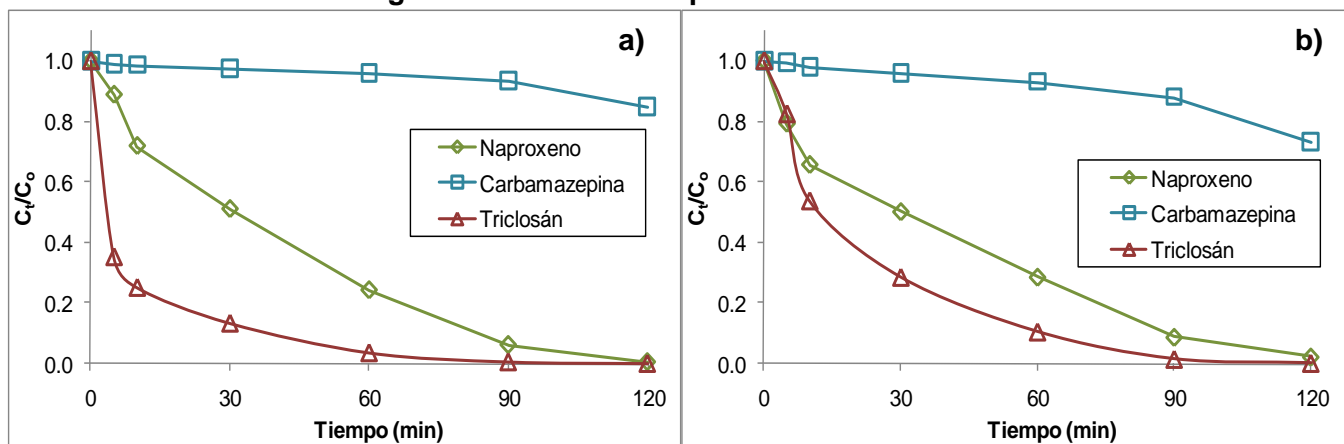
Y esto mismo puede ocurrir con los radicales libres formados por la fotólisis de las moléculas de materia orgánica disuelta. Estudios previos, enfocados en tratar el agua del manantial Cerro Colorado han encontrado altas concentraciones de iones carbonato y bicarbonato (401 a 536 mg/L de CaCO₃) en el agua superficial (Aguilar *et al.*, 2008; Neira *et al.*, 2012). Por ello, el decremento en las eficiencias de foto transformación en el agua superficial a causa de la presencia de secuestradores de radicales hidroxilo es una explicación plausible.

Efecto de la materia orgánica disuelta en la fotodegradación

En la Figura 4.5 se muestran las cinéticas de degradación de los compuestos en las soluciones que contenían una mezcla compleja de materia orgánica disuelta en concentraciones de 8 y 80 mg/L (la preparación de estas soluciones se describe en el apartado 3.3.1.2 de la sección de metodología). Para las dos concentraciones de materia orgánica probadas se observa menores eficiencias de transformación en comparación con lo observado en los ensayos de irradiación con agua grado HPLC. La foto transformación de naproxeno y triclosán resultó ligeramente menor en la solución con mayor concentración de materia orgánica. Por el contrario, un ligero incremento en la remoción de carbamazepina pudo ser observado en la solución con mayor contenido de materia orgánica disuelta. La degradación del antiepiléptico al final del ensayo incrementó del 15 al 27% de la concentración inicialmente adicionada.

La baja en la remoción de los compuestos en las soluciones con materia orgánica disuelta puede llevarse a cabo a través de tres mecanismos, dos de ellos comprobados y el otro hipotético. El primero se refiere al secuestro de los fotones que inciden en la solución por las moléculas de materia orgánica disuelta, las cuales disipan la energía absorbida sin favorecer la degradación de los contaminantes (Canonica y Laubscher, 2008; Wenk *et al.*, 2011). El segundo proceso es el efecto de pantalla que ejercen las moléculas orgánicas disueltas, las cuales impiden la penetración de la irradiación en el agua (Zepp y Cline, 1977). El tercer mecanismo podría ser la formación de complejos entre los compuestos objetivo y la materia orgánica disuelta, siendo los complejos formados, menos susceptibles a fotodegradarse que el compuesto original. Actualmente se sabe que los tres contaminantes estudiados pueden formar complejos químicos con la materia orgánica disuelta (Maoz y Chefetz, 2010), aunque la fotodegradabilidad de dichos complejos no ha sido estudiada aún.

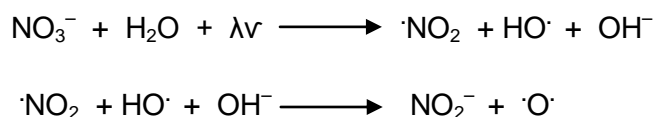
Figura 4.5 Efecto de la materia orgánica disuelta sobre la cinética de fotodegradación de los compuestos estudiados



a) Concentración de la solución con la mezcla de materia orgánica disuelta de 8 mg/L; b) concentración de la solución con la mezcla de materia orgánica disuelta de 80 mg/L

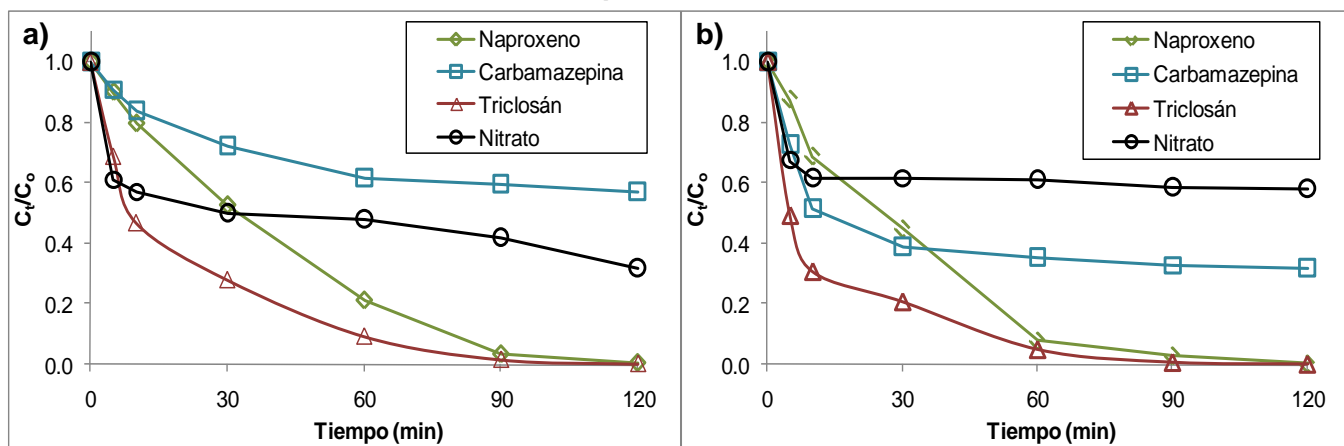
Efecto del ión nitrato en la fotodegradación

Al igual que con la materia orgánica disuelta, dos concentraciones de nitrato (a partir de la sal de nitrato de sodio) fueron probadas. El ión nitrato absorbe radiación UV a una longitud de onda de 303 nm, lo cual lleva a la formación de radicales hidroxilo activado (OH*) y oxígeno atómico (*O*) (Dimou *et al.*, 2004), a través de las reacciones:



En la Figura 4.6 se muestran las cinéticas de fotodegradación de los contaminantes emergentes bajo las condiciones de concentración de nitrato probadas. La fotodegradación de los compuestos en las soluciones de nitrato, a las dos concentraciones probadas, fue menor que la observada en los ensayos con agua grado HPLC. El incremento en el desempeño de degradación de los compuestos fue poco perceptible para naproxeno y triclosán. En contraste, se observó un importante decaimiento en la concentración de carbamazepina cuando la concentración inicial de nitrato incrementó de 10 a 30 mg/L. Ello sugiere que la degradación del antiepiléptico es especialmente favorecida por la formación de radicales libres provenientes de la descomposición del ion nitrato. Este mismo comportamiento ha sido también reportado por Calixto *et al.* (2011) para carbamazepina y otras drogas psiquiátricas. Las cinéticas de degradación en la Figura 4.6 muestran también la concentración del nitrato a lo largo del experimento. Al principio de la irradiación, la caída en la concentración del ion nitrato fue exponencial, pero después de los 30 minutos de irradiación, la absorción de la radiación por el ion fue considerablemente menor hasta el final del experimento. En la solución de 30 mg/L, la absorción prácticamente cesa después de los 10 minutos de irradiación. A lo largo del experimento se midió la concentración de iones nitrito, la cual se mantuvo siempre por debajo del límite de detección del método (0.5 ppm), sugiriendo que de las reacciones mostradas arriba, la primera es la ruta dominante en la fotodegradación del nitrato.

Figura 4.6 Efecto del ión nitrato sobre la cinética de fotodegradación de los compuestos



a) Concentración del ion nitrato en la solución de 10 mg/L; b) concentración del ion nitrato en la solución de 30 mg/L

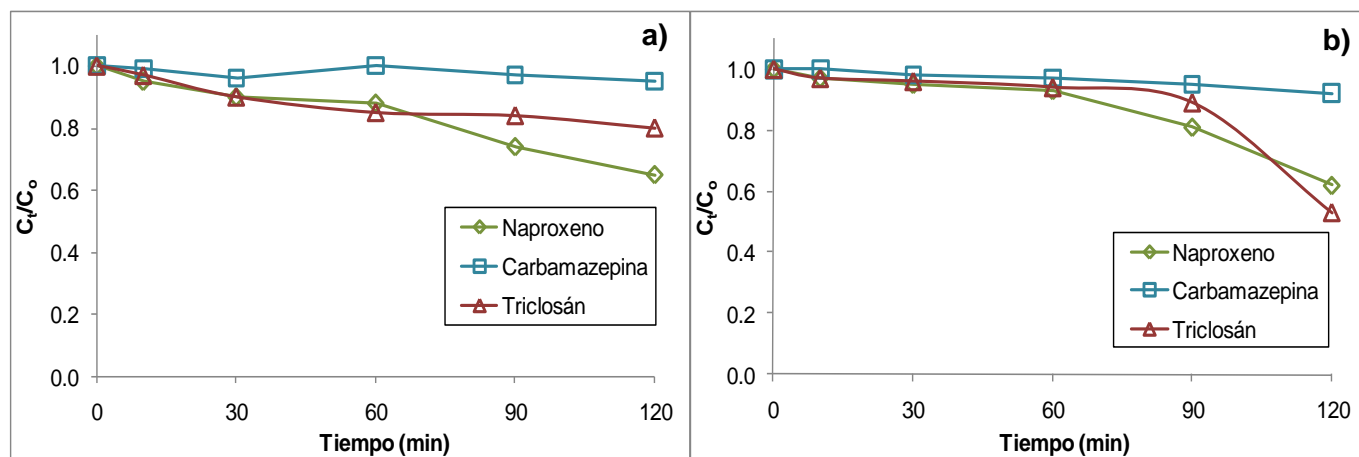
A partir de los resultados obtenidos se concluye que la presencia del ión nitrato en el agua no parece acelerar de manera importante la fotodegradación de los compuestos. El comportamiento observado en este experimento junto con la importante presencia de

carbonatos y bicarbonatos en el agua superficial explica el bajo desempeño de la fotodegradación de los compuestos en el agua superficial en comparación con lo observado en el agua grado HPLC.

4.2.1.3 Fotodegradación en el suelo

En la Figura 4.7 se muestran las cinéticas de fotodegradación de los compuestos en un mismo suelo con dos contenidos de materia orgánica (el método para la eliminación de la materia orgánica del suelo puede ser consultado en el apartado 3.3.1.2 de la sección de metodología). Las tasas de degradación encontradas en el suelo con un contenido de materia orgánica de 9 mg C/g suelo (concentración baja) fueron de 47% para triclosán, 32% para naproxeno y 8% para carbamazepina. En contraste, en el suelo con mayor contenido de materia orgánica (23 mg C/g suelo) se produjeron menores remociones de los compuestos. En este suelo la degradación de naproxeno fue superior a la del triclosán, 35 y 20%, respectivamente. Este comportamiento puede hacer suponer que triclosán es menos fotodegradado por encontrarse adsorbido en la materia orgánica particulada del suelo, lo cual deja a las moléculas del compuesto inaccesibles a la radiación incidente sobre la superficie del mismo (Oliver *et al.*, 1979; Goncalves *et al.*, 2006). Esta hipótesis se basa en el hecho de que triclosán es menos soluble en agua que el naproxeno, así como en su mayor coeficiente de partición octanol-agua en comparación al naproxeno (Tabla 3.1).

Figura 4.7 Cinéticas de fotodegradación de los compuestos en el suelo



a) suelo con alto contenido de materia orgánica (26 mg/g); b) suelo con bajo contenido de materia orgánica (9 mg/g)

La concentración de carbamazepina se mantuvo constante en ambos suelos a lo largo del experimento, lo cual indica que este compuesto es recalcitrante a la fotodegradación en el suelo sin importar su contenido de materia orgánica.

Los resultados encontrados en este experimento permiten dejar en claro que, en el suelo, no basta que los compuestos sean susceptibles a ser foto degradados, ya que la adsorción de éstos a la superficie del suelo puede interferir en su fotodegradación. En el suelo, la fotodegradación se presenta sólo en los primeros 0.5 mm de profundidad (Hebert y Miller, 1990) y el grado de la misma dependerá de las condiciones estructurales de la matriz. Otro factor que impacta de manera importante en la fotodegradación de los contaminantes en el suelo es la humedad de éste, ya que el agua transporta a los radicales libres formados en las capas superiores del suelo hacia las capas más profundas de éste (Frank *et al.*, 2002).

Los ensayos de irradiación del suelo traen consigo una serie de dificultades y fuentes de error, los cuales pueden comenzar desde el momento de la fortificación y mezclado del sólido, hasta la toma de la muestra, resultando en sobre o subestimaciones del desempeño de la foto degradación. Para evitar esta clase de errores, la concentración de los compuestos fue determinada en el suelo al inicio del experimento, tomando cinco muestras representativas del suelo fortificado; además se tuvo especial cuidado en que la muestra de suelo se encontrara como una capa delgada de no más de 4 mm de profundidad. Así mismo, el suelo se mantuvo seco a lo largo del experimento; ello con el fin de simular las condiciones predominantes en el campo, donde el suelo está seco la mayor parte del tiempo debido a lo árido de la zona, y también para mantener constante el factor humedad en la fotodegradación de los contaminantes en el suelo.

Por último, los resultados de la foto degradación de los tres contaminantes bajo condiciones de obscuridad mostraron que estos compuestos no son susceptibles a hidrolizarse durante el tiempo que duraron los experimentos (aproximadamente dos horas). La resistencia de estos compuestos a la hidrólisis ha sido también reportada en otros estudios (Löffler *et al.*, 2005; Kümmerer, 2009).

4.2.2 Experimentos de biodegradación

En este apartado se presenta la discusión de los resultados obtenidos en los ensayos de biodegradación en matrices líquidas, a saber, agua residual, agua superficial y agua subterránea, así como en el suelo.

4.2.2.1 Biodegradación en matrices líquidas

Agua residual

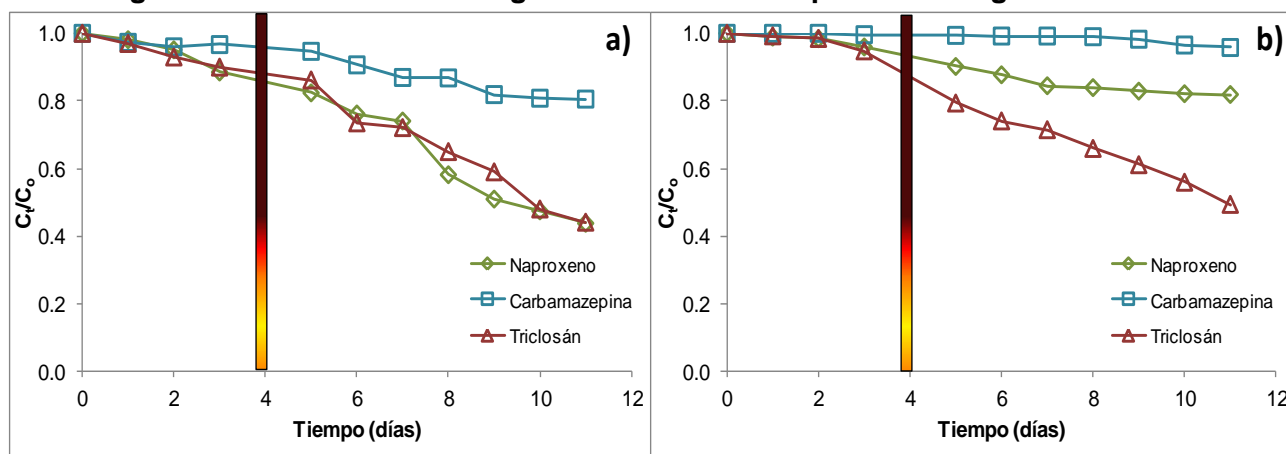
En la Figura 4.8 se muestran las cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes en agua residual durante los 11 días que tuvo lugar el experimento. En los gráficos se muestra la concentración relativa de los compuestos a lo largo del experimento –la relación entre la concentración al tiempo t y la concentración inicial de cada compuesto (C_t/C_0)–. Al comparar las cinéticas obtenidas en las dos condiciones probadas (concentración inicial de la mezcla de los contaminantes emergentes alta y baja), se observó un menor desempeño en la biodegradación de los compuestos cuando la concentración inicial fue de 50 $\mu\text{g/L}$. Esta limitada biodegradación puede indicar un efecto inhibitorio que los microorganismos degradadores del agua residual sufren a causa de la elevada concentración de los compuestos. Dicho efecto inhibitorio fue claro para naproxeno y carbamazepina pero no tanto para triclosán. Lo anterior sugiere que, a pesar de que triclosán es un agente antibacteriano, su presencia en el agua residual a altas concentraciones no afecta su propia biodegradación. El efecto de la presencia de triclosán sobre la degradación de los contaminantes emergentes en el agua residual es actualmente tema de debate, pues algunos autores sugieren que triclosán –junto con otros agentes antimicrobianos, como triclocarban– inhibe la biodegradación de contaminantes emergentes en sistemas de tratamiento de aguas residuales (Lawrence *et al.*, 2009; Svenningsen *et al.*, 2011), mientras que hay estudios que indican que la presencia de triclosán no impacta de manera significativa en el desempeño del consorcio de microorganismos degradadores en el agua residual (Stasisnakis *et al.*, 2007)

En los ensayos de biodegradación con concentración inicial baja de los compuestos (10 $\mu\text{g/L}$), el decaimiento de la concentración de naproxeno y triclosán llegó a ser del 50% al final del experimento. Por otra parte, en los ensayos con concentración inicial alta (50 $\mu\text{g/L}$), sólo triclosán presentó tal grado de biodegradación. En el caso de carbamazepina, el decaimiento en su concentración es incipiente en las dos condiciones probadas, de 17%

cuando la concentración inicial fue baja y de sólo el 4% en condiciones de concentración inicial alta.

La biodegradación de los tres compuestos fue lenta durante los tres días que duró la fase anóxica (concentración de oxígeno disuelto de ~0.3 mg/L). En cambio, cuando se suministró una mayor cantidad de oxígeno al agua residual a través del burbujeo de aire – hasta alcanzar una concentración de oxígeno disuelto de ~2.8 mg/L–, la velocidad de degradación de naproxeno y triclosán incrementó considerablemente. De acuerdo con estos resultados, naproxeno y triclosán pueden ser clasificados como compuestos rápidamente biodegradables en ambientes aerobios y pobremente biodegradables en condiciones anaerobias/anóxicas, mientras que carbamazepina es recalcitrante en ambos medios.

Figura 4.8 Cinéticas de biodegradación de los compuestos en agua residual



a) concentración inicial de la mezcla de los compuestos: 10 µg/L; b) concentración inicial de los compuestos: 50 µg/L; la barra vertical en la gráfica representa el momento de aireación del agua residual, como se indica en la sección 3.3.2.1 de la metodología

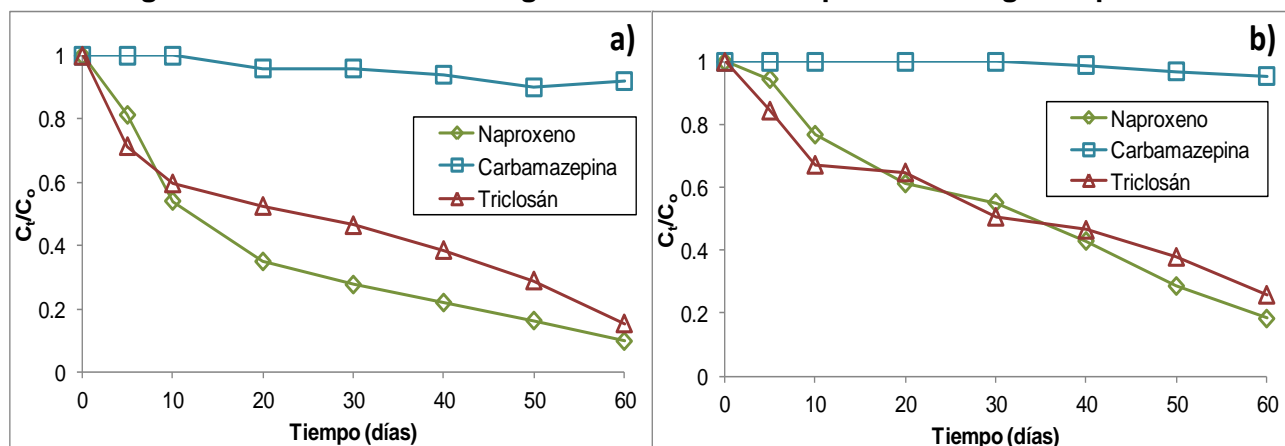
Estos resultados son consistentes con lo reportado por Xue *et al.*, (2010) y Suárez *et al.* (2010), quienes observaron la rápida biodegradación de naproxeno y triclosán bajo condiciones aerobias y su persistencia en condiciones anaerobias. Al respecto Roh *et al.* (2009) y Bagnall *et al.* (2012) observaron que la biodegradación de los contaminantes emergentes en agua residual se lleva a cabo en gran medida por las bacterias heterótrofas aerobias y los organismos nitrificantes. En el caso de carbamazepina, su recalcitrancia ha sido comprobada en sistemas de tratamiento biológico bajo una amplia variedad de condiciones (*i.e.* aerobias, anóxicas, anaerobias, desnitrificantes, sulfatoreductoras, etc) (Clara *et al.*, 2004; Lam *et al.*, 2009). Dicho lo anterior, la evidencia sugiere que fenómenos como la adsorción a las partículas suspendidas y sedimentos, así

como la fotodegradación son más determinantes en el destino ambiental de carbamazepina en el agua residual que la biodegradación. Actualmente, hay muy poca información publicada referente a la biodegradación de contaminantes emergentes durante su estancia en los sistemas de drenaje. Ello ya que se cree que en estos sistemas la biodegradación es mínima, aun con la alta concentración y variedad de microorganismos que pueden estar presentes en esta agua. Koutsouba *et al.*, (2003) afirman que existe un incremento en la concentración de los fármacos en los sistemas de drenaje municipal debido a la hidrólisis de los conjugados de las sustancias farmacéuticamente activas (e.g. glucoronidos y sulfatos) que se producen en el cuerpo humano durante el metabolismo y que son excretados junto con una fracción del fármaco inalterado.

Agua de manantial

En el caso del agua superficial, la Figura 4.9 muestra las cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo las dos condiciones de concentración inicial probadas, 20 y 100 ng/L. En el primer caso, las remociones de naproxeno, carbamazepina y triclosán encontradas al final del experimento fueron de 96, 5 y 92%, respectivamente. Por otra parte, cuando se probó una concentración inicial de 100 ng/L, se encontraron remociones menores: 82% para naproxeno, 2% para carbamazepina y 77% para triclosán. Como puede observarse en la misma Figura 4.9, el decaimiento de la concentración de los compuestos resultó más pronunciado en el agua superficial con la menor concentración inicial de los compuestos. Ello indica cierto grado de inhibición microbiana como respuesta al incremento de la concentración de los compuestos; aunque en este caso la caída en el desempeño de biodegradación no es tan marcada cuando se incrementó la concentración inicial de los compuestos, como ocurrió con el agua residual. En el caso particular de carbamazepina, este compuesto vuelve a mostrar persistencia a lo largo de los 60 días que duró el experimento. Este comportamiento es similar a lo reportado por Yamamoto *et al.* (2009), quienes llevaron a cabo experimentos de biodegradación en lote con agua superficial y condiciones similares a las de este estudio estudiadas.

Figura 4.9 Cinéticas de biodegradación de los compuestos en agua superficial



a) concentración inicial de la mezcla de los compuestos: 20 ng/L; b) concentración inicial de los compuestos: 100 ng/L

Aun cuando el experimento tuvo una duración de 60 días y se llevó a cabo bajo condiciones aerobias –que son en las que más favorecen a la biodegradación de los contaminantes emergentes–, fue posible detectar a los compuestos en el agua al final del experimento. Esto pudo ser debido a que la población microbiana nativa en el agua superficial fue menor a la que se usa en otros estudios, o bien, a que estos microorganismos en particular no emplearon a los contaminantes emergentes como fuente principal de carbono, requiriendo un aporte adicional de carbono fácilmente asimilable para llevar a cabo la biodegradación de los contaminantes emergentes por rutas de co–metabolismo. Gauthier *et al.* (2010) y Kim *et al.* (2011) han encontrado que la biodegradación de naproxeno y triclosán puede llevarse a cabo por co–metabolismo microbiano en agua superficial y suelo; en contraste, los estudios de Yamamoto *et al.* (2009) y Grenni *et al.* (2012) hacen ver que el co–metabolismo no es necesario para llevar a cabo la biodegradación de sustancias farmacéuticamente activas en el agua superficial hasta concentraciones por debajo de los límites de detección de las técnicas analíticas empleadas. En el caso particular del agua estudiada, resulta necesario que se lleva a cabo investigación encaminada a encontrar las rutas metabólicas que llevan a la biodegradación de los contaminantes emergentes estudiados, así como la necesidad de un aporte adicional de sustrato orgánico o inorgánico al agua para alcanzar mayores niveles de biodegradación de estos contaminantes. Bajo las condiciones del campo (*i.e.* el manantial Cerro Colorado se encuentra rodeado de canales de riego y tierras de cultivo), el aporte de sustrato para incrementar la biodegradación de los compuestos –en caso de ser esto requerido– puede llegar a través de la deposición aérea.

Los resultados de este experimento indican, al igual que en el agua residual, que naproxeno y triclosán son fácilmente biodegradables bajo las condiciones probadas, mientras que carbamazepina es persistente a la degradación microbiana. Así también, que es posible que la biodegradación de los contaminantes estudiados se lleve a cabo más favorablemente en sistemas con un mayor contenido de carbono orgánico.

4.2.2.2 Biodegradación en agua subterránea bajo diferentes tipos de condiciones anaerobias

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de biodegradación de los contaminantes emergentes en los microcosmos anaerobios, donde se favorecieron condiciones desnitrificantes, sulfato reductoras y metanogénicas.

Condiciones sulfato reductoras

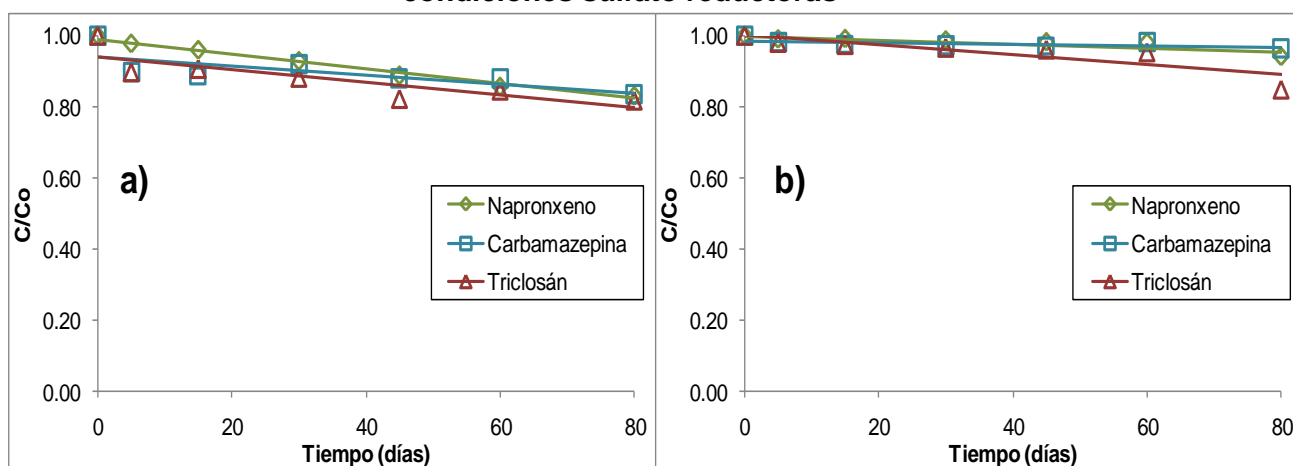
En la Figura 4.10 se muestran las cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes en estudio empleando las concentraciones de 100 y 500 ng/L. Bajo las condiciones sulfato reductoras, la remoción de los contaminantes emergentes en la fase líquida alcanzó, al final del experimento, niveles del 20% de la concentración inicialmente adicionada, cuando ésta fue de 100 ng/L; en tanto que para el nivel alto de concentración, el rango de remoción alcanzada fue de entre 8 y 16% de la concentración inicial. Estos resultados son comparables con lo reportado por Barbieri *et al.* (2011), aunque para otro tipo de sustancias farmacéuticamente activas. La remoción de los contaminantes en la fase líquida puede deberse tanto a su biodegradación como a la adsorción de las moléculas de los contaminantes al material sólido del acuífero. La adsorción de los contaminantes al material sólido del acuífero es un fenómeno que alcanza el equilibrio en cuestión de horas o unos pocos días; es por ello que ambos procesos, biodegradación y adsorción, ocurren de manera simultánea sólo en los primeros puntos de las cinéticas de degradación y después de alcanzar el equilibrio, *i.e.* la masa de los compuestos adsorbidos en el material sólido permanece constante. Teniendo esto en consideración, es posible determinar la masa de compuesto biodegradada y la masa retenida en el sólido al final del experimento. El análisis del material sólido a lo largo del experimento de biodegradación mostró que sólo una pequeña fracción de la concentración inicialmente adicionada de cada compuesto fue retenida en la superficie de éste. Estas fracciones son el 1.5% para naproxeno, del 1.7% para carbamazepina y el 0.8% para triclosán. Conociendo estos valores es posible discriminar qué fracción de la remoción total de los

compuestos encontrada en el análisis final corresponde a la biodegradación y cuál a la retención de las moléculas en el sólido. Al comparar la masa de compuestos biodegradada con la retenida en la superficie del material sólido resulta evidente que la biodegradación es el mecanismo preponderante en la remoción de los contaminantes emergentes bajo las condiciones probadas.

Aunque han sido poco estudiadas en el marco de los contaminantes emergentes, las bacterias sulfato reductoras son conocidas por su capacidad para remover materia orgánica disuelta en reactores anaerobios. En el caso de este experimento, dichas bacterias alcanzaron los mejores desempeños de biodegradación comparadas con las desnitrificantes y las metanogénicas. Ello se debe en buena medida a que el metabolismo de las bacterias sulfato reductoras tiende a ser más rápido que el de los otros dos tipos de organismos (Mara y Horan, 2003), además que las condiciones del agua en el microcosmos, (oxígeno disuelto de 0.3 mg/L y potencial de oxidación–reducción de –140 mV) son las ideales para el desarrollo y proliferación de esta clase de bacterias (Mara y Horan, 2003).

En este trabajo se asumió que los contaminantes adsorbidos en la matriz sólida no sufren biodegradación. el hecho de que tal fenómeno ocurra o no es poco conocido, por tal razón, es fuertemente recomendable llevar a cabo estudios enfocados a determinar la biodegradación de estos contaminantes emergentes cuando éstos se encuentran adsorbidos en el material sólido del acuífero.

Figura 4.10 Cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones sulfato reductoras

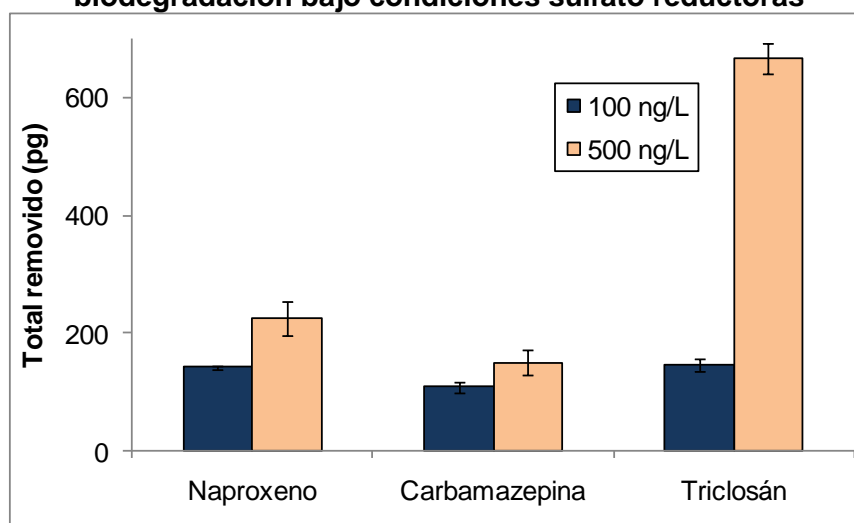


a) concentración inicial de la mezcla de los compuestos: 100 ng/L; b) concentración inicial de los compuestos: 500 ng/L

Al final del experimento se determinó la masa total removida exclusivamente por biodegradación para los tres compuestos en las dos condiciones de concentración inicial

probadas. Por cuestiones prácticas, la masa de compuestos removida se expresó en unidades de picogramos en vez de nanogramos, a fin de evitar el manejo de fracciones de nanogramos. En la Figura 4.11 es posible observar que triclosán y naproxeno son los compuestos que presentaron mayor masa biodegradada; aun cuando el primero es un agente antibacteriano; en contraste, el agente antiepiléptico carbamazepina fue el compuesto más recalcitrante de las tres moléculas probadas. Cuando se compara la masa de compuestos removida en las dos condiciones de concentración inicial se observa que la mayor remoción fue alcanzada en el microcosmos con mayor concentración inicial. Lo anteriormente dicho es un indicativo de que la alta concentración de la mezcla de los compuestos no tiene un efecto inhibitorio en la actividad microbiana de los organismos sulfato reductores. Por el contrario, los microorganismos emplean a los contaminantes emergentes –y las trazas de carbono orgánico disuelto que no corresponden a los contaminantes– como fuente primaria de carbono para alimentarse y proliferar.

Figura 4.11 Masa total removida de los contaminantes al final de los ensayos de biodegradación bajo condiciones sulfato reductoras



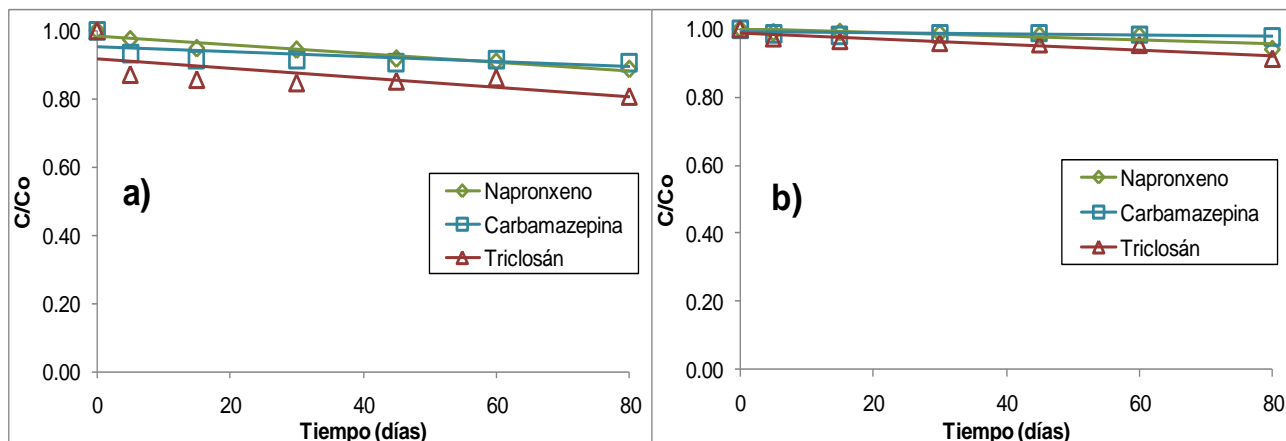
Finalmente, dadas las características del agua subterránea (Tabla 4.1), se puede inferir que en el acuífero las condiciones sulfato reductoras no son necesariamente las preponderantes, pues la concentración de nitrato es mayor que la de sulfato y la de materia orgánica disuelta. Es por ello posible que los microorganismos sulfato reductores, aunque muy eficientes para degradar a los contaminantes emergentes, no tengan tanta predominancia en la remoción de los contaminantes cuando se habla de las condiciones del campo.

Condiciones desnitrificantes

Bajo condiciones desnitrificantes, la biodegradación de los contaminantes emergentes se mostró ligeramente menor que en el caso del medio sulfato reductor (Figura 4.12). La remoción total alcanzada para los tres compuestos fue del 12% para naproxeno, el 10% para carbamazepina y el 20% para triclosán, cuando la concentración inicialmente agregada al microcosmos fue de 100 ng/L. Por otra parte, cuando la concentración adicionada al inicio fue de 500 ng/L, las remociones alcanzadas fueron del 8% para naproxeno, 4% para carbamazepina y 10% para triclosán.

La biodegradación de contaminantes emergentes en sistemas desnitrificantes ha sido previamente estudiada, aunque sólo para sistemas de tratamiento de agua residual con remoción de nitrógeno amoniacal. En estos sistemas, se ha observado que la biodegradación de los contaminantes emergentes ocurre principalmente a través de procesos de co-metabolismo, en los cuales las bacterias consumen compuestos orgánicos nitrogenados y emplean la energía proporcionada para degradar a los contaminantes emergentes como fuente secundaria de carbono (Suárez *et al.*, 2010; Fernández-Fontaina *et al.*, 2012). En el caso de este experimento, los procesos de co-metabolismo pueden existir, aunque no ocurren con compuestos orgánicos nitrogenados como fuente principal de energía, ya que en el agua subterránea no hay presencia de estos compuestos, aun considerando el origen del agua de recarga del acuífero, pues estos compuestos son biológicamente transformados a formas inorgánicas del nitrógeno (*i.e.* iones nitrato y nitrito y óxidos de nitrógeno) durante el transporte, almacenamiento e infiltración del agua residual a través del suelo. Por lo anteriormente expuesto, los resultados de este estudio no pueden ser comparados con lo encontrado en sistemas de tratamiento de aguas residuales, sino únicamente con otros acuíferos. Al respecto, Barbieri *et al.* (2012) han encontrado que la remoción de algunos fármacos, como los β -bloqueadores, es casi despreciable bajo condiciones desnitrificantes en un acuífero, mostrando consistencia con los resultados aquí encontrados.

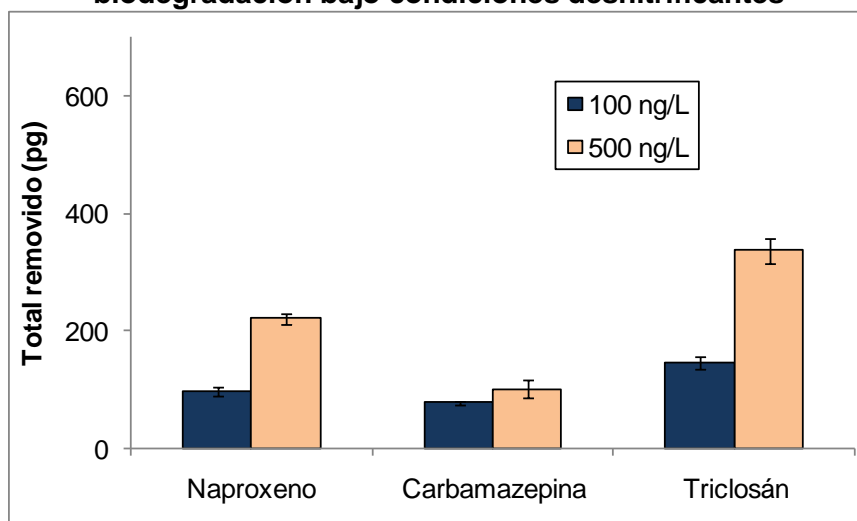
Figura 4.12 Cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones desnitrificantes



a) concentración inicial de la mezcla de los compuestos: 100 ng/L; b) concentración inicial de los compuestos: 500 ng/L

En la Figura 4.13 se muestra la masa de compuestos removida de la fase líquida sólo por biodegradación bajo condiciones desnitrificantes. Al igual que en el sistema donde prevalecían las condiciones sulfato reductoras, el incremento en la concentración de los contaminantes emergentes no mostró un efecto inhibitorio en el metabolismo de los microorganismos degradadores. Nuevamente, triclosán fue el compuesto con mayor grado de transformación, seguido por el naproxeno, en tanto que carbamazepina mostró ser refractario a la biodegradación por los microorganismos desnitrificantes del acuífero.

Figura 4.13 Masa total removida de los contaminantes al final de los ensayos de biodegradación bajo condiciones desnitrificantes

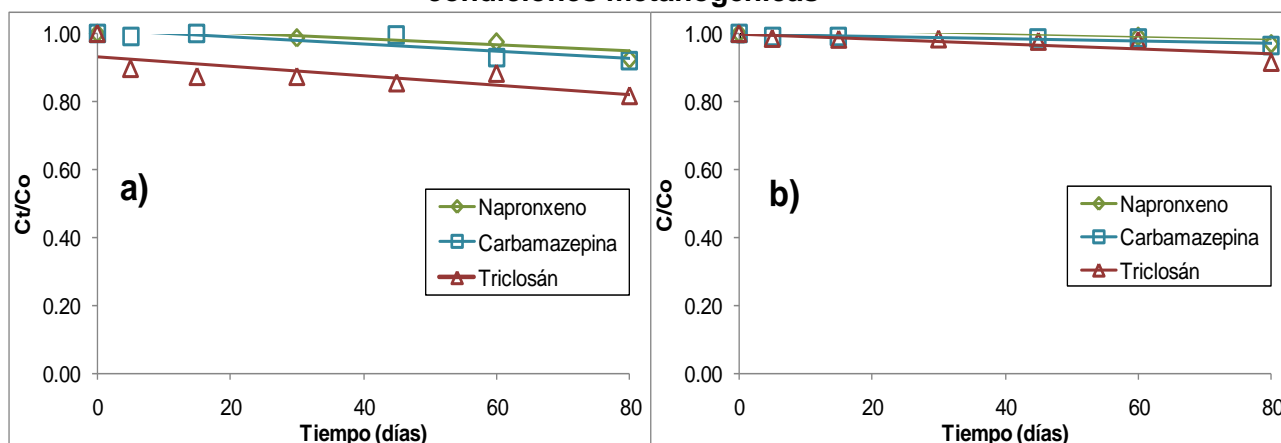


Condiciones metanogénicas

La biodegradación bajo condiciones de metanogénesis mostró el desempeño más bajo de remoción de los contaminantes emergentes, tal y como se muestra en la Figura 4.14. En este caso, la degradación de naproxeno fue del 9%, al de carbamazepina del 2% y la del triclosán del 18% cuando la concentración de los compuestos al inicio del experimento fue de 100 ng/L. Por otra parte, cuando la concentración inicialmente aplicada fue de 500 ng/L, los porcentajes de remoción se redujeron hasta valores de 5% para naproxeno, 7% para triclosán, mientras que carbamazepina permaneció sin cambio durante los 80 días que duró el experimento.

Debido a que el metabolismo de las bacterias metanogénicas es lento, una remoción muy limitada de los compuestos era esperada en este experimento de 80 días. La biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones metanogénicas pudo haber sido mayor en este experimento que lo que ocurre en el campo, debido a que en estos ensayos se adicionó un exceso de ácido fólvico en el microcosmos (hasta alcanzar una concentración de 20 mg/L). La alta rapidez de biodegradación de los compuestos pudo haber tomado lugar mediante dos procesos, los cuales pudieron actuar de manera aislada o en conjunto: a) la adsorción de los contaminantes a la materia orgánica disuelta, formando complejos hidrosolubles más fáciles de asimilar por las bacterias que el compuesto original; o, b) la presencia de un exceso de materia orgánica disuelta pudo favorecer la biodegradación de los contaminantes emergentes a través de procesos de co-metabolismo.

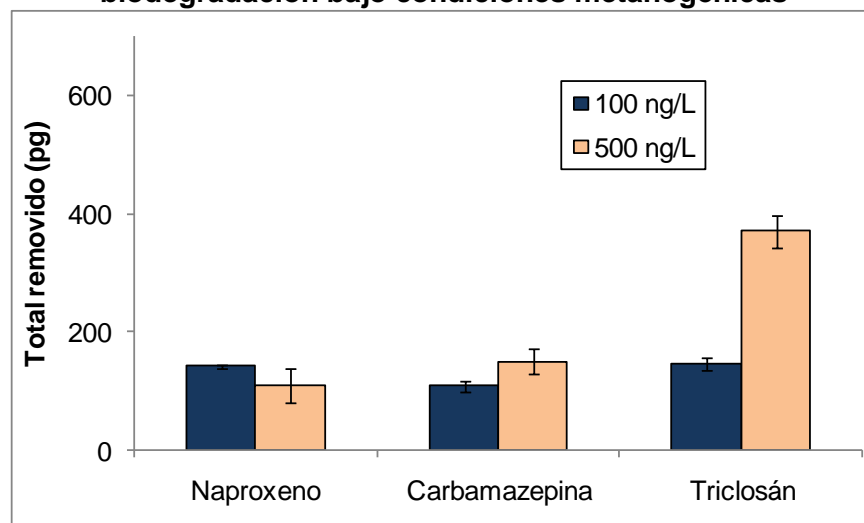
Figura 4.14 Cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes bajo condiciones metanogénicas



a) concentración inicial de la mezcla de los compuestos: 100 ng/L; b) concentración inicial de los compuestos: 500 ng/L

En la Figura 4.15 se muestra la masa degradada de los compuestos en los microcosmos bajo condiciones metanogénicas. Al igual que en los otros dos sistemas probados, triclosán resultó ser el compuesto más biodegradado, en tanto que naproxeno y carbamazepina mostraron en mismo grado de recalcitrancia que en los experimentos con diferentes condiciones.

Figura 4.15 Masa total removida de los contaminantes al final de los ensayos de biodegradación bajo condiciones metanogénicas



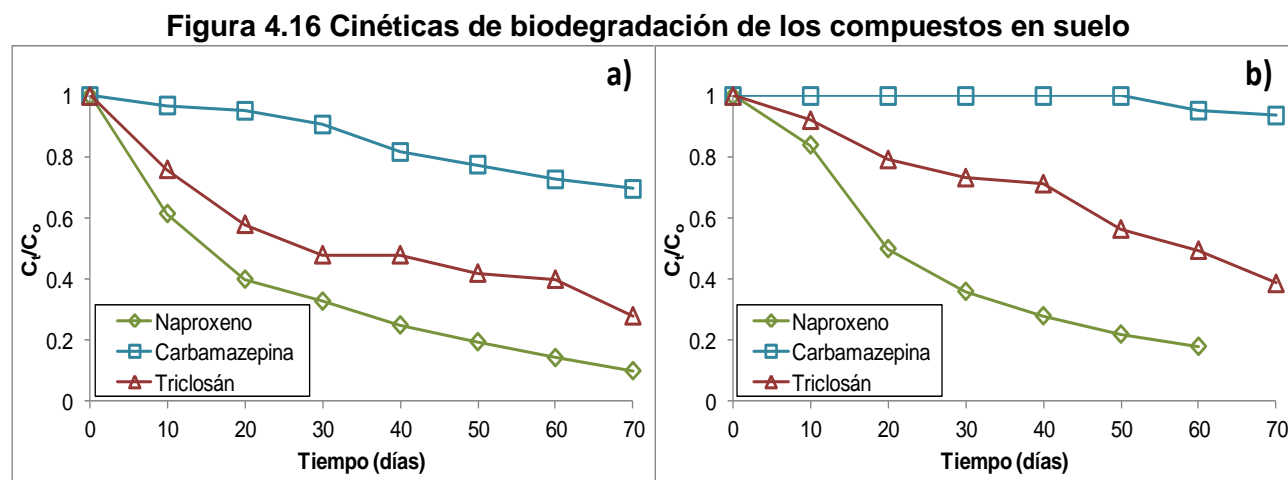
En este punto, es importante señalar que ligeras transformaciones en las estructuras moleculares de los contaminantes emergentes (e.g. deshalogenación, pérdida de un radical metilo, abstracción del anillo aromático, etc) propician que estos ya no puedan ser detectados por el equipo de cromatografía, con lo que se asume su biodegradación. En el caso de triclosán, es sabido que moléculas similares –como compuestos policlorados– pueden sufrir una rápida dechloración como primer paso de la degradación microbiana, seguido por reacciones más complejas que pueden tomar periodos más prolongados (Lee *et al.*, 2012). Por su parte, las moléculas de naproxeno pueden sufrir procesos de desmetilación o descarboxilación (Caliman y Gavrilescu, 2009). En contraste, la molécula de carbamazepina cuenta con estructuras de resonancia con anillos aromáticos y dobles enlaces que hacen ser a las moléculas refractarias al metabolismo microbiano tanto aerobio como anaerobio.

Estudios de biodegradación posteriores deben enfocarse en identificar y cuantificar los metabolitos producidos durante la degradación biológica de estos compuestos en el acuífero, junto con una evaluación de riesgos ambiental y a la salud de las personas que

consumen esta agua, que abarque tanto a los compuestos originales como de los sub-productos generados.

4.2.2.3 Biodegradación en suelo

En la Figura 4.16 se muestran las cinéticas de biodegradación de los contaminantes emergentes en el suelo superficial bajo condiciones aerobias. En esta matriz se observó que la tendencia de biodegradación de los compuestos estudiados fue similar a la de las matrices líquidas, *i.e.* alta degradación de naproxeno y triclosán y persistencia de carbamazepina. Al igual que como ocurre en el agua subterránea, el proceso de adsorción de los compuestos a la matriz sólida juega un papel importante en su biodegradación.



a) concentración inicial de la mezcla de los compuestos: 10 ng/g; b) concentración inicial de los compuestos: 50 ng/g

La adsorción de los compuestos al suelo puede favorecer su biodegradación al quedar éstos más biodisponibles para los microorganismos del suelo (Ying *et al.*, 2005; Kong *et al.*, 2012). Por el contrario, la adsorción irreversible de los contaminantes a la materia orgánica del suelo, así como la difusión de las moléculas hacia los microporos de las partículas del suelo pueden dejar inaccesibles a las moléculas para ser asimiladas por los organismos degradadores (Zhang *et al.*, 1998). De acuerdo con lo reportado en la literatura, la biodegradación de estos contaminantes emergentes es más eficiente en suelos aerobios que en anaerobios (Ying *et al.*, 2005). En los suelos del Valle de Tula las condiciones aerobias prevalecen la mayor parte del tiempo; sin embargo, en cada episodio de riego el aire del suelo es desplazado por el agua residual y se crea un ambiente anaerobio de manera temporal. Las condiciones aerobias son paulatinamente restablecidas conforme el agua residual se infiltra. De manera general, las condiciones

aerobias en el suelo de Valle de Tula pueden encontrarse hasta un metro de profundidad en el perfil del suelo (Hernández–Muciño *et al.*, 2010), por lo que se espera que los mecanismos de biodegradación de los compuestos se llevan a cabo hasta tal profundidad. Estudios de Marco–Urrea *et al.* (2010) y Gauthier *et al.* (2010) se han enfocado en encontrar los microorganismos del suelo capaces de biodegradar a algunas sustancias farmacéuticamente activas en el suelo. Estas investigaciones han encontrado que hongos de la especie *Trametes versicolor*, así como las bacterias *Pseudomonas putida* pueden degradar al naproxeno en sistemas terrestres. *Rhodococcus rhodochorus* ha demostrado ser capaz de degradar carbamazepina hasta en un 15% de su concentración inicial en el suelo (Gauthier *et al.*, 2010). Las remociones reportadas por estos autores son similares a las encontradas en este trabajo, aunque ello no sugiere que sean los mismos microorganismos los responsables de tan resultado.

Por otra parte, en esta matriz se observa cierto grado de inhibición microbiana a causa del incremento en la concentración de los tres compuestos. Kookana *et al.* (2011) encontraron que triclosán tiene un efecto adverso en la respiración del suelo, aunque dichos efectos se detectaron probando concentraciones mayores a 10 000 ng/g (100 veces por encima de la máxima concentración adicionada al suelo en este estudio).

4.2 Experimentos de adsorción–desorción

En esta sección se muestran inicialmente los resultados de los ensayos cinéticos de adsorción de los compuestos en los suelos probados. Posteriormente, se describen y discuten los parámetros de adsorción y desorción determinados en los ensayos en lote. Por último, en la tercera sección del apartado se exponen y discuten los resultados de los ensayos de adsorción y desorción de los compuestos en el material sólido del acuífero.

4.2.3 Cinéticas de adsorción en suelo

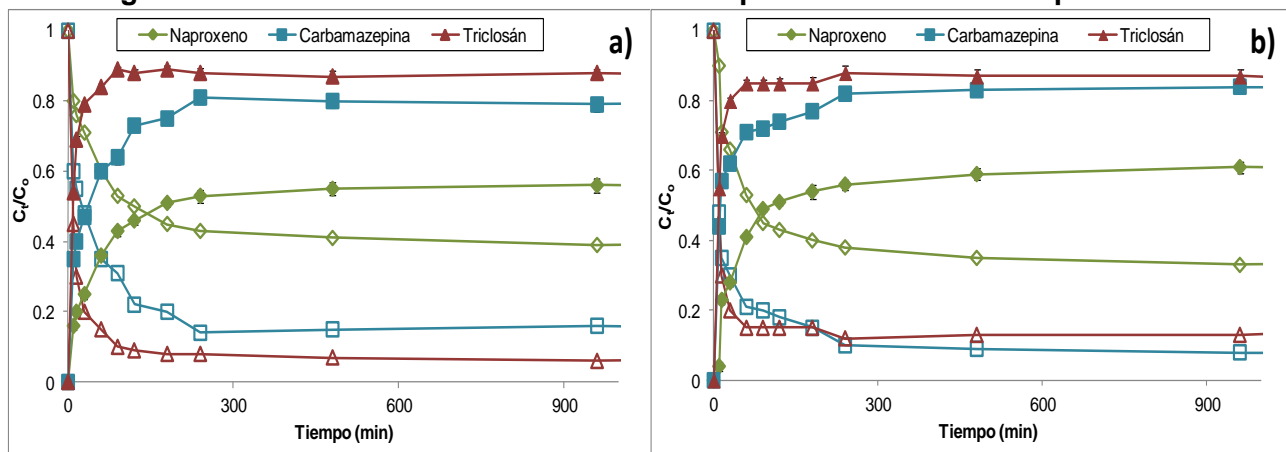
La Figura 4.17 muestra las cinéticas de adsorción de los tres compuestos en los dos suelos probados. De acuerdo con las gráficas, el estado de equilibrio de adsorción aparente se alcanzó tras 4 horas de agitación del sistema suelo–solución, para los tres compuestos en los dos suelos. Después de este tiempo de agitación, la concentración de los compuestos determinada en la fase líquida permaneció relativamente constante (variaciones menores a $\pm 2\%$) hasta el final de los ensayos. Otros autores (Stein *et al.*, 2008 y Xu *et al.*, 2009) reportan condiciones análogas de equilibrio para los mismos compuestos, usando suelos similares en términos del contenido de materia orgánica y arcillas. Para estos ensayos fue posible realizar un balance de masas completo, pues la concentración de los compuestos se determinó tanto en la fase líquida como en el suelo en cada punto de la cinética. En el análisis de las dos fases se observaron concentraciones de naproxeno y carbamazepina superiores a las que se adicionaron al inicio de los ensayos. Ello implica que una parte de la masa inicial de los compuestos contenida en el suelo *a priori* de los ensayos fue liberada a la solución. Dicha liberación se observó también en los blancos donde se adicionó el suelo sin los contaminantes, lo cual comprueba la liberación de la masa inicial de los compuestos contenida en el suelo previo a los experimentos. Es importante aclarar que las cinéticas de adsorción (Figura 4.17) se obtuvieron tomando en cuenta solamente la cantidad adicionada de compuestos al inicio del experimento y no la masa liberada por el suelo. Para ello, las concentraciones obtenidas en el análisis de los blancos se sustrajeron a las medidas durante el análisis de los sobrenadantes obtenidos en las cinéticas de adsorción.

Para el suelo superficial, las tasas de adsorción $(C_t/C_0)^5$ obtenidas en las pruebas cinéticas fueron de 0.87 para triclosán, 0.79 para carbamazepina y 0.53 para naproxeno;

⁵ Entendiendo por tasa de adsorción la relación entre la concentración determinada en el suelo cuando se alcanza el equilibrio (C_t) y la concentración adicionada al inicio del ensayo (C_0)

mientras que en el suelo sub-superficial las tasas de adsorción fueron de 0.84 para carbamazepina, 0.6 para naproxeno y 0.82 para triclosán. Estos resultados indican que, por un lado, que el suelo sub-superficial adsorbe a naproxeno y carbamazepina en mayor grado, aun cuando tiene un menor contenido de materia orgánica que el suelo superficial. Por otro lado, el suelo superficial mostró tener mayor afinidad por triclosán que el suelo sub-superficial, contrario a lo observado para los dos fármacos. Estudios previos reportan que compuestos polares y no polares que contienen anillos aromáticos y estructuras de resonancia dentro de sus moléculas, como naproxeno y carbamazepina, son adsorbidos por la materia orgánica humificada del suelo, la cual prevalece en la capa sub-superficial del suelo (Chefetz *et al.*, 2008 y Sun *et al.*, 2008). Esto explica el comportamiento observado para naproxeno y carbamazepina.

Figura 4.17 Cinéticas de adsorción de los compuestos en los suelos probados



*Los símbolos oscuros representan la concentración en el suelo y lo símbolos claros la concentración determinada en la fase líquida (sobrenadante); a) datos obtenidos con el suelo superficial; b) datos obtenidos con el suelo sub-superficial.

Con respecto al balance de masas, las recuperaciones de los tres compuestos en los dos suelos estudiados fueron mayores al 83%. Para carbamazepina, se observaron recuperaciones de sólo el 92%. Este resultado sorprendió, pues se esperaba una recuperación cercana al 100%, ya que este fármaco es considerado como un contaminante altamente recalcitrante (Benotti y Brownawell, 2009), al grado de ser catalogado como un marcador de contaminación por agua residual en cuerpos de agua superficial y subterránea (Gasser *et al.*, 2010). Las recuperaciones de este compuesto menores a las esperadas pueden deberse a tres factores, los cuales se mencionan a continuación:

- a) La formación de complejos estables entre la materia orgánica disuelto que libera el suelo y carbamazepina: Los complejos formados pueden llegar a enmascarar al

compuesto durante su determinación cromatográfica. La formación de estos complejos con la materia orgánica disuelta ha sido previamente observado por Maoz y Chefetz (2010) tanto para carbamazepina como para en ensayos de adsorción en lote empleando suelos similares.

- b) La degradación térmica de carbamazepina dentro del inyector del cromatógrafo: Esta degradación se observó durante el montaje y validación del método analítico para la determinación de carbamazepina en muestras de suelo. La degradación del compuesto en el inyector resulta en la formación del subproducto iminostibeno, en una proporción de entre el 5 y el 8% de la cantidad de carbamazepina adicionada a las muestras (Durán-Álvarez *et al.*, 2009).
- c) La adsorción irreversible de carbamazepina al suelo: Ello puede darse, por un lado, a través de los fenómenos de quimisorción entre las moléculas del fármaco y el material orgánico del suelo –especialmente en el suelo sub–superficial, el cual mostró mayor afinidad por el compuesto–, tal fenómeno ha sido observado por Klepsch *et al.* (2011). Por otro lado, la adsorción irreversible de carbamazepina en el suelo puede deberse a su difusión en los microporos del suelo. Ambos fenómenos dificultan significativamente la extracción del compuesto en el suelo. Este fenómeno se cree que es poco probable, ya que durante la validación del método de extracción, la recuperación de este compuesto fue de entre el 97 y el 100% (Durán-Álvarez *et al.*, 2009).

Con respecto al balance de masa para naproxeno y triclosán, la recuperación de ambos compuestos resultó entre el 83 y el 87% de la concentración adicionada al inicio del experimento. A diferencia de lo observado para carbamazepina, este resultado sí fue esperado, pues se sabe que ambos compuestos son fácilmente biodegradables en el suelo y agua bajo condiciones aerobias (Onesios *et al.*, 2009). La biodegradación de estos dos fármacos puede de hecho comenzar en las primeras 12 horas de incubación (Xu *et al.*, 2009), por lo que su disipación durante las 24 horas del experimento se considera plausible. Otra explicación de las recuperaciones menores al 100% obtenidas para estos dos compuestos es, al igual que para carbamazepina, la formación de complejos estables con la materia orgánica disuelta del suelo (Maoz y Chefetz, 2010) y, en menor grado, su adsorción irreversible en la matriz sólida.

4.2.4 Isotermas de adsorción en suelo

La adsorción de los tres compuestos en los dos suelos probados fue adecuadamente descrita por el modelo de masa inicial propuesto por Nodvin *et al.* (1986). Se decidió emplear este modelo de adsorción en vez de los convencionales (modelo lineal, Freundlich o Langmuir), debido a que éste considera la liberación de una fracción de la masa de los compuestos retenida en el suelo al inicio del experimento o masa inicial. El modelo de masa inicial considera que: a) la liberación de una fracción de la masa de los compuestos contenida en el suelo *a priori* a los experimentos tiene efecto en el equilibrio de adsorción alcanzado al final de los ensayos; y, b) la liberación/adsorción de los compuestos está linealmente relacionada con sus concentraciones al inicio del experimento. El modelo de masa inicial es descrito por la ecuación:

$$RE = mX_i - b$$

Donde RE es la concentración de los compuestos adsorbida en el suelo o liberada hacia la fase líquida desde el suelo, en unidades de ($\mu\text{g}/\text{kg}$); X_i es la cantidad aplicada de cada sustancia en función de la masa de suelo ($\mu\text{g}/\text{kg}$); m representa la fracción de los compuestos que son retenidos por el suelo cuando el equilibrio de adsorción es alcanzado (adimensional); y, b es la concentración de compuestos liberada por el suelo ($\mu\text{g}/\text{g}$) cuando no se aplica el compuesto ($C_o = 0$).

Los valores del parámetro b fueron usados para calcular la masa liberable de cada compuesto en el suelo (parámetro conocido como *reactive soil pool* o *RSP*, por sus siglas en inglés). Este parámetro fue calculado empleando la ecuación:

$$RSP = \frac{b}{(1 - m)}$$

Los coeficientes de distribución o adsorción (K_d , L/kg) fueron calculados para cada compuesto a través de la ecuación:

$$K_d = \frac{m}{(1 - m)} \frac{V}{S}$$

Donde V es el volumen de la fase líquida empleada para el experimento (1.5×10^{-2} L) y S es la masa de suelo adicionada a cada tubo (3.54×10^{-3} kg).

El coeficiente de distribución normalizado al contenido de carbono orgánico del suelo (K_{oc} , L/kg) fue determinado empleando la ecuación:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

Donde f_{oc} es la fracción de carbono orgánico de cada suelo (Tabla 4.2). Finalmente, el factor de retardo teórico (R_F), el cual representa la capacidad teórica de los suelos para frenar el movimiento vertical de los compuestos fue calculado aplicando la ecuación

$$R = 1 + \frac{K_d \times \rho}{\theta}$$

Donde K_d es el coeficiente de adsorción calculado en el experimento de adsorción en lote para cada compuesto, ρ es la densidad volumétrica de cada suelo (kg/L) y θ representa la porosidad de cada suelo (adimensional).

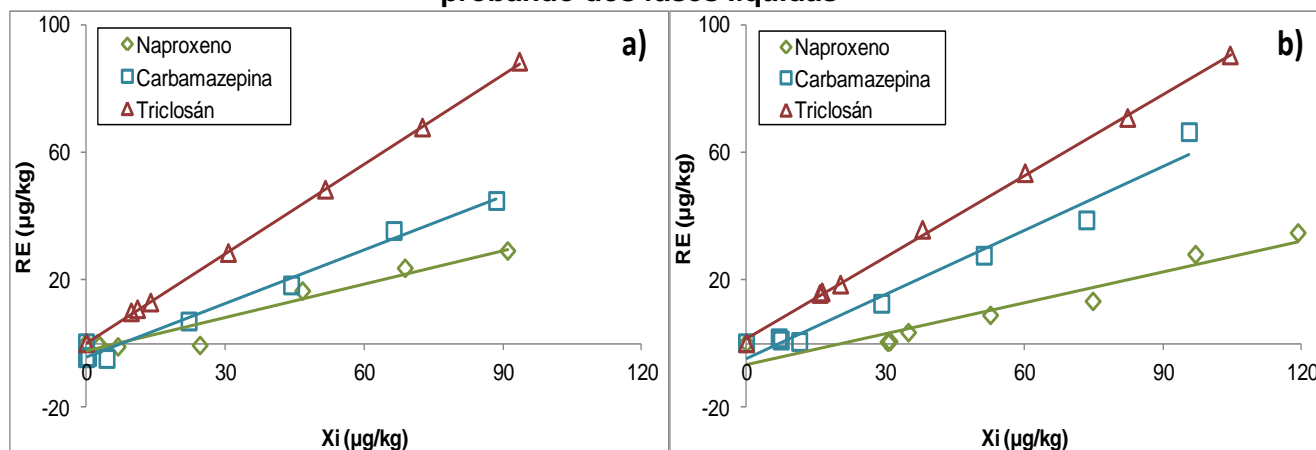
Los datos obtenidos en los ensayos de adsorción en lote mostraron ajustarse bien al modelo de masa inicial, como evidencian los coeficientes de correlación lineal (R^2) obtenidos para los tres compuestos en los dos suelos probados, los cuales estuvieron en el rango de 0.92 a 0.99 (Tabla 4.3).

4.2.4.1 Suelo superficial

En las isotermas obtenidas para el suelo superficial (Figura 4.18), los valores negativos del parámetro RE (eje y) para naproxeno y carbamazepina son indicativos de la liberación de los compuestos del suelo hacia la solución. En este sentido, los valores del intercepto b (Tabla 4.3) obtenidos para cada compuesto resultaron ser similares –en alrededor de un 94%– a las concentraciones obtenidas en los blancos con suelo en los que no se adicionó a la mezcla de compuestos. La liberación de naproxeno del suelo se observó cuando se usaron concentraciones iniciales por debajo de 5 $\mu\text{g/L}$ y la solución 10 mM de CaCl_2 como fase líquida. Por el contrario, no se observó liberación del compuesto en los ensayos usando agua residual como fase líquida (Figura 4.18). Lo anterior es debido a que el agua residual contiene ya al fármaco (Tabla 4.1) en una concentración mayor al umbral de liberación del compuesto (5 $\mu\text{g/L}$), observado en los ensayos con CaCl_2 como fase líquida. De acuerdo con los valores del intercepto b , la fracción de naproxeno liberada del suelo (b/C_s , donde C_s es la concentración de compuesto determinada en el suelo mediante extracción con disolventes) fue de 0.89 en los ensayos donde se usó CaCl_2 como fase líquida, mientras que este valor fue mayor a 1 en los ensayos con agua residual. Lo anterior implica que si la concentración del compuesto en el agua residual fuese menor de 5 $\mu\text{g/L}$, entonces naproxeno sería liberado del suelo como ocurre en el sistema CaCl_2 /suelo. Por otra parte, en las isotermas de carbamazepina se observó que la liberación del compuesto sólo ocurrió cuando se usó CaCl_2 como fase líquida y concentraciones por debajo de 1 $\mu\text{g/L}$. Al igual que para naproxeno, la liberación del compuesto en el sistema agua residual/suelo no se observó para concentraciones por

debajo del umbral de liberación, en este caso de 1 µg/L. La fracción de carbamazepina liberada por el suelo fue de 0.71 en el sistema CaCl₂/suelo y de 0.77 cuando se usó agua residual como fase líquida. En la Tabla 4.3 se observan valores del parámetro RSP mayores para carbamazepina que para naproxeno, lo cual se atribuye a una mayor concentración en suelo de carbamazepina que de naproxeno (Tabla 4.2). en lo que respecta a triclosán, no se observó liberación del compuesto por los suelos, probando cualquiera de las fases líquidas; debido a ello los valores del intercepto *b* fueron positivos y el parámetro RSP no pudo ser calculado. Lo anterior indica que la masa inicial de triclosán se encuentra fuertemente adsorbida a la fracción orgánica del suelo, ya sea a través de interacciones hidrófobas –como sugieren sus altos valores del coeficiente de partición octanol–agua (log K_{ow}) del compuesto o por el confinamiento de las moléculas en los microporos del suelo.

Figura 4.18 Isotermas de adsorción de los compuestos en el suelo superficial y probando dos fases líquidas



a) datos obtenidos probando la solución 10 mM de CaCl₂ como fase líquida; b) datos obtenidos probando el agua residual cruda como fase líquida.

Las isotermas de adsorción obtenidas en este estudio para naproxeno son similares a las reportadas por Nodvin *et al.* (1986) para iones monovalentes en suelos parecidos a los aquí estudiados. Lo anterior sugiere que en este suelo, naproxeno se comporta más como un ión monovalente que como un compuesto orgánico polar. Por su parte, las isotermas de carbamazepina y triclosán son comparables con las obtenidas por Kaiser *et al.* (1996) para la fracción hidrófoba de la materia orgánica disuelta en suelos forestales, lo cual indica que estos contaminantes interactúan con el suelo básicamente como sustancias hidrófobas.

De acuerdo con los valores de los coeficientes de distribución obtenidos en los experimentos (K_d , Tabla 4.3), el orden de adsorción de los tres compuestos fue determinado como triclosán > carbamazepina > naproxeno, para ambas fases líquidas. Para naproxeno, los valores de K_d fueron similares al probar la solución de CaCl_2 y agua residual, en tanto que para carbamazepina el valor del coeficiente fue mayor en los ensayos con agua residual. Chefetz *et al.* (2008) encontraron un comportamiento similar para naproxeno, probando las mismas fases líquidas en suelos similares a los de ese estudio, pero en contraste con los resultados aquí reportados, los autores no encontraron diferencias en la adsorción de carbamazepina entre las dos fases líquidas. Las discrepancias entre estudios similares puede deberse a la mayor conductividad eléctrica del agua residual empleada en este estudio (Tabla 4.1). De acuerdo con Williams *et al.* (2006) una alta conductividad eléctrica resulta en una mayor polaridad de la fase líquida, misma que favorece la migración de moléculas no polares de la solución hacia la fracción orgánica del suelo.

Triclosán, por su parte, mostró mayor afinidad por el suelo que los otros dos compuestos, lo cual se observa en sus altos valores de K_d (Tabla 4.3). Así mismo, los altos valores de $\log K_{oc}$ (Tabla 4.3), mismos que tienden al valor del coeficiente de partición octanol-agua del compuesto ($\log K_{ow}$), sugieren que este compuesto hidrófobo se adsorbe principalmente en el material orgánico del suelo, mediante fenómenos de partición simple entre las moléculas y el material orgánico (Karickhoff *et al.*, 1979). Por otra parte, valores de K_d para triclosán significativamente menores cuando el agua residual se empleó como fase líquida pueden deberse a que el compuesto forma complejos con la materia orgánica disuelta en el agua residual. Estos nuevos compuestos son más solubles en agua que el mismo triclosán y por lo tanto se adsorben menos en el suelo (Navon *et al.*, 2011). Los complejos triclosán-materia orgánica disuelta pueden ser tan solubles que no son coadyuvados a adsorberse en el suelo por la alta polaridad de la fase líquida, como ocurrió para carbamazepina. Amiri *et al.* (2005) reportaron que altas concentraciones de carbono orgánico disuelto en la fase líquida reduce la adsorción de compuestos organoclorados en el suelo. En este estudio, la concentración de carbono orgánico total en el agua parece ser suficientemente alta, al ser ésta agua residual cruda, (Tabla 4.1) para disminuir el grado de adsorción de triclosán al suelo.

Tabla 4.3 Parámetros de adsorción de los contaminantes emergentes para el suelo superficial y sub-superficial y las dos fases líquidas probadas

Compuestos	Solución 10 mM de CaCl ₂								Agua residual cruda							
	^a m	^b -b	^c r	^d RSP	^e K _d	^f log K _{oc}	^g K _{des}	^h R	m	-b	r	RSP	K _d	log K _{oc}	K _{des}	R
Suelo a 10 cm de profundidad																
Naproxeno	0.35	2.41	0.941	3.72	2.39	1.98	310	1.5	0.33	6.85	0.919	10.15	2.09	1.91	191	1.3
Carbamazepina	0.56	4.45	0.984	10.1	5.81	2.35	26	2.1	0.67	4.81	0.969	14.11	9.11	2.54	11.9	2.7
Triclosán	0.94	-0.03	0.999	-	64.9	3.41	-	13.7	0.85	-1.51	0.998	-	23.4	2.96	-	5.6
Suelo a 40 cm de profundidad																
Naproxeno	0.5	0.57	0.983	8.21	4.41	2.38	124	1.8	0.42	4.59	0.949	14.76	3.21	2.25	91	1.7
Carbamazepina	0.72	0.62	0.987	6.48	11.4	2.79	6.21	3.1	0.67	1.91	0.971	7.22	9.19	2.71	6.41	2.9
Triclosán	0.81	-0.9	0.998	-	19.2	3.03	-	4.6	0.79	-1.71	0.997	-	16.9	2.97	-	4.2

^afracción del compuesto adsorbida en el suelo; ^bvalor del intercepto en la ecuación de la isoterma ($\mu\text{g kg}^{-1}$), valores positivos indican que el compuesto es liberado del suelo mientras que valores negativos indican que el compuesto no es liberado por el suelo; ^ccoeficiente de correlación lineal; ^dReactive Soil Pool ($\mu\text{g kg}^{-1}$); ^ecoeficiente de distribución o de adsorción (L kg^{-1}); ^flogaritmo del coeficiente de distribución normalizado al contenido de carbono orgánico en el suelo (L kg^{-1}); ^gcoeficiente de desorción (L kg^{-1}); ^hfactor teórico de retado

En este mismo sentido, otro fenómeno que reduciría la adsorción de los compuestos al suelo podría ser la competencia entre las moléculas de materia orgánica disuelta del agua residual y las de los fármacos por los sitios activos de adsorción en el suelo.

Resulta interesante que compuestos que tienen bajos valores de K_d y que se liberan del suelo con relativa facilidad (*i.e.* naproxen) hayan sido determinados en los suelos regados en estudios de monitoreo previos, y más aún, que hayan mostrado cierto potencial de acumulación (Gibson *et al.*, 2010). Este fenómeno puede deberse a que durante el evento de riego con el agua residual que contiene fármacos, los compuestos se mueven por los macro y mesoporos del suelo –que son los únicos poros por donde el agua residual fluye en cada riego–. Cuando el riego termina, una cantidad de agua residual se queda retenida en los poros del suelo, después el agua se evapora durante el periodo seco entre riegos y los fármacos contenidos en ella –aun los que no son afines al suelo– se acumulan en el sólido.

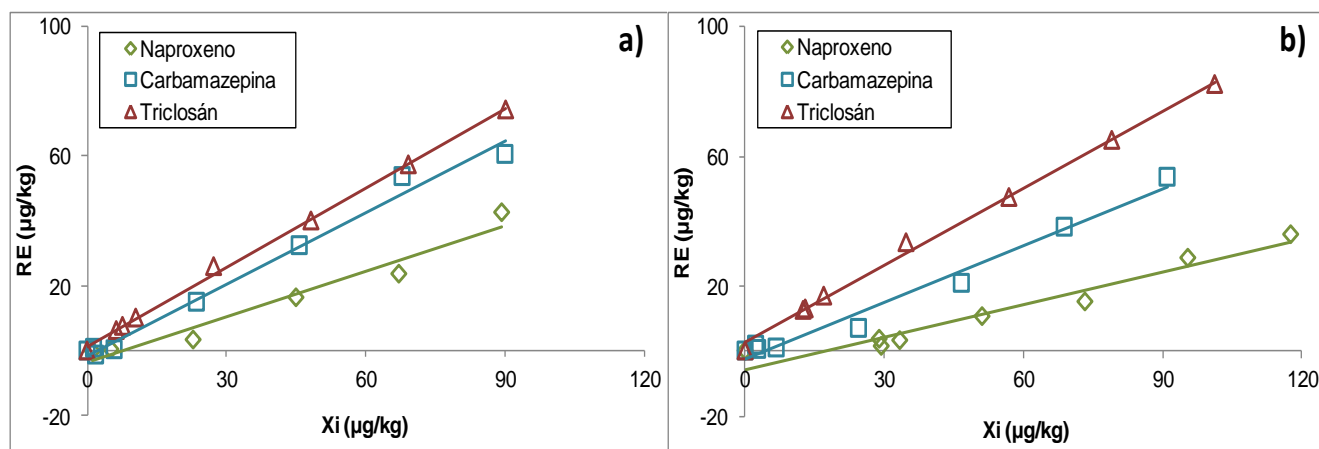
En lo que respecta a los coeficientes de retardo teórico (Tabla 4.3), los valores mayores para naproxeno que para carbamazepina y triclosan indican que, en el campo, el antiinflamatorio llegaría al acuífero antes que los otros dos compuestos. Más aún, considerando el potencial de liberación de naproxeno del suelo en los ensayos con CaCl_2 , la migración del compuesto puede ser mayor durante los eventos de lluvia en el sitio.

4.2.4.2 Suelo sub–superficial

Para el suelo sub–superficial, el orden de adsorción de los compuestos en el suelo fue igual que para el suelo superficial. Las isotermas de adsorción (Figura 4.19) muestran poca liberación de naproxeno y carbamazepina; como consecuencia de esto, los valores del intercepto b fueron menores para este suelo que para el suelo superficial. Lo anterior es consistente con las menores concentraciones de los compuestos encontrados en la caracterización del suelo sub–superficial (Tabla 4.2). Las fracciones liberadas de naproxeno y carbamazepina en este suelo, usando CaCl_2 como fase líquida fueron de 0.81 y 0.44, respectivamente. Al igual que como ocurrió en el suelo superficial, los valores del intercepto –y con ello la fracción de compuesto liberada por el suelo– fueron menores en el sistema agua residual/suelo. Los coeficientes de distribución de naproxeno y carbamazepina resultaron ser significativamente mayores en este suelo que en el suelo superficial (Tabla 4.3). Como se estableció en el apartado anterior, esto puede deberse a la mayor afinidad de estos compuestos por la materia orgánica humificada presente en este estrato del suelo. Zhu *et al.* (2004) reportaron para naftaleno y fenantreno –

compuestos que tienen una estructura química similar a la de naproxeno y carbamazepina–, que la adsorción de estos compuestos en la materia orgánica del suelo se da a través de interacciones π – π entre los grupos aromáticos presentes en la materia orgánica humificada del suelo y los de las moléculas de los compuestos. En este sentido, es necesario caracterizar el suelo no únicamente determinando la concentración de la materia orgánica, si no en términos de los grupos funcionales y las estructuras químicas que ésta posee, ello a fin de llegar a conclusiones más profundas. En este mismo sentido, el incremento en el contenido de arcillas entre los estratos de suelo, así como la clase de arcilla predominante en el suelo pueden ser elementos importantes que expliquen el incremento en la adsorción de naproxeno y carbamazepina en el suelo sub–superficial. Zhang *et al.* (2010), por ejemplo, afirman que las arcillas de tipo esmectita son particularmente eficientes para adsorber carbamazepina en soluciones con agua limpia. De acuerdo con Friedel *et al.* (2000), las arcillas dominantes en el suelo del Valle de Tula son las del tipo esmectita, y dado el alto contenido de arcilla en los suelos probados (Tabla 4.2), este puede ser un factor importante para explicar el comportamiento de adsorción mostrado por carbamazepina.

Figura 4.19 Isotermas de adsorción de los compuestos en el suelo sub–superficial, probando dos fases líquidas



a) datos obtenidos probando la solución 10 mM de CaCl_2 como fase líquida; b) datos obtenidos probando el agua residual cruda como fase líquida.

Al igual que en el suelo superficial, triclosán no mostró ser liberado por el suelo, por ello los valores del intercepto fueron positivos y el parámetro RSP no pudo ser calculado. Los valores de K_d para triclosán en el suelo tomado a 40 cm de profundidad fueron menores que los obtenidos para el suelo superficial usando ambas fases líquidas. Esto puede deberse a la menor concentración de materia orgánica en el suelo a esta profundidad

(Tabla 4.2). Debido a lo anterior, se puede concluir que la adsorción de triclosán no está tan influenciada por la calidad de la materia orgánica del suelo, a diferencia de los que ocurre para naproxeno y carbamazepina. Esto probablemente pueda deberse al acomodo molecular del agente antibacteriano. Triclosán tiene una estructura co-planar (Ramos *et al.*, 2009) que no poseen naproxeno y carbamazepina, ésta puede dificultar su adsorción a la materia orgánica humificada del suelo sub-superficial (Zhu *et al.*, 2004). Aunque algunos autores han observado fuertes enlaces de adsorción entre compuestos *orto*-policlorados y los grupos aromáticos de la materia orgánica humificada del suelo (Jantunen *et al.*, 2010), tales enlaces, no han sido estudiados para moléculas con grupos *meta*-clorados como los presentes en la molécula del triclosán.

Los coeficientes de retardo teórico para los compuestos (Tabla 4.3) muestran un mayor retardo del transporte de carbamazepina y naproxeno en este suelo que en el suelo superficial, cuando se usa CaCl₂ como fase líquida. Para el sistema agua residual/suelo, el retardo de carbamazepina fue menor que en el suelo sub-superficial que en el superficial, ello aun cuando los valores de K_d fueron similares en ambos suelos. Lo anterior se atribuye a las diferencias en la densidad de suelo (Tabla 4.2), más que a las propiedades de los compuestos o de la fase líquida (ya que la densidad del suelo es una de las variables en la ecuación para calcular el factor de retardo teórico). Por otro lado, el transporte de triclosán parece ser menos tardado en este estrato de suelo, lo cual es consistente con el valor más bajo de K_d determinado para este suelo. El decremento en el retardo de triclosán en el suelo sub-superficial incrementaría el riesgo de contaminación del acuífero por este compuesto, suponiendo que traspase la capa del suelo superficial mediante rutas de flujo preferencial, y ello explicaría porque este compuesto, tan adsorbible, por el suelo está presente en el agua subterránea de la zona de estudio (Gibson *et al.*, 2007).

Los coeficientes de desorción (K_{des} L/kg) de los tres compuestos estudiados se muestran también en la Tabla 4.3 para ambos suelos. Para calcular estas constantes, los datos obtenidos en la etapa de desorción fueron ajustados al modelo lineal descrito por la ecuación:

$$q_{eq} = K_{des} C_{eq}$$

Donde C_{eq} es la concentración de los compuestos en la fase líquida (µg/L) después de alcanzar el equilibrio de desorción y q_{eq} representa la concentración de los compuestos en el suelo remanente al finalizar el ensayo de desorción (µg/kg).

De acuerdo con los valores de las constantes de desorción obtenidos, es posible afirmar que la adsorción de naproxeno y carbamazepina en los suelos probados es reversible, mientras que la de triclosán no lo es, ya que el agente antibacteriano no fue encontrado en ninguno de los sobrenadantes analizados al terminar los ensayos de desorción. La reversibilidad de la adsorción de naproxeno y carbamazepina encontrada para ambos suelos es consistente con lo reportado en otros estudios que usan suelos agrícolas similares a los aquí estudiados (Chafetz *et al.*, 2008)

Dado que la concentración de los contaminantes emergentes fue determinada tanto en el líquido como en el suelo al finalizar los ensayos de desorción, fue posible elaborar un balance de masas de los compuestos en el sistema. Para el suelo superficial, la masa de naproxeno y carbamazepina desorbida del suelo fue de 83 y 46% de la masa inicialmente adsorbida, respectivamente, en tanto que para el sub-superficial estos valores fueron del 74 y el 38%, respectivamente. La limitada desorción de los dos compuestos en el suelo sub-superficial (40 a 60 cm de profundidad) evidencia la fuerza de los enlaces que se establecen entre los dos fármacos y el suelo de esta profundidad; la cual es mayor que la correspondiente a los enlaces entre los compuestos y el suelo superficial.

La desorción de ambos compuestos fue menor cuando se usó agua residual como fase líquida. Este fenómeno puede deberse a que en este sistema (suelo-agua residual), el equilibrio de desorción no es alcanzado tras las 24 horas que duró el ensayo; ello ya que hay una adición de los compuestos al inicio de la corrida de desorción a través del agua residual, a diferencia de lo que ocurre cuando se usa la solución de CaCl_2 libre de los contaminantes como fase líquida en la desorción. Si bien el hecho de usar solución de CaCl_2 para la desorción es útil para controlar algunos parámetros en esta prueba (e.g. salinidad de la solución, contenido de materia orgánica disuelta y de sólidos suspendidos), evitando interferencias en el cálculo de los parámetros de desorción, los resultados de la prueba empleando agua residual ayudan a observar el comportamiento de los compuestos bajo condiciones más cercanas a las del campo.

De acuerdo con Pignatello y Xing (1996) el equilibrio de desorción de compuestos orgánicos en el suelo es un proceso largo, que puede tomar desde días hasta semanas; esto es porque el proceso ocurre en varias etapas con diferente duración cada una. Para fines de este estudio, solo se considera la desorción de los compuestos en el corto plazo, ya que en el campo, el contacto del agua residual con el suelo es apenas de unas cuantas horas en cada evento de riego.

La ausencia de triclosán en todas las muestras de sobrenadante analizadas es una prueba de la irreversibilidad de su adsorción en los dos suelos probados. Un comportamiento similar ha sido reportado por Sander y Pignatello (2009) para otros compuestos policlorados. A la luz de este comportamiento, resulta necesario estudiar los mecanismos de degradación de triclosán, una vez confinado en el suelo, así como la potencial movilidad de los sub-productos de degradación generados por la descomposición del agente antibacteriano.

4.2.5 Adsorción de los contaminantes al material del acuífero

Los tres compuestos estudiados mostraron tener potencial para ser adsorbidos al material del acuífero. La masa total retenida por la matriz sólida al final de los ensayos de adsorción-desorción fue de 8% para naproxeno, 44.6% para carbamazepina y 13.4% para el triclosán. El hecho de que el compuesto más hidrófobo del grupo (carbamazepina) sea el más retenido por el material del acuífero pone de manifiesto que el factor más importante para la adsorción en este sólido es su contenido de materia orgánica. Los porcentajes de retención de los compuestos en el material del acuífero son considerablemente menores a lo que se encontró para el suelo; esto se debe a que este material tiene un contenido bajo de materia orgánica y arcillas, y por ello no cuenta con suficientes sitios activos de adsorción en la superficie de sus partículas. Otro factor que merece ser mencionado, es el hecho de que compuestos como naproxeno y carbamazepina tienen la capacidad de adsorberse en la materia orgánica disuelta (Chefetz y Maoz, 2010). El complejo formado puede ser más hidrosoluble que la molécula original y por ello tener menor afinidad por la materia orgánica del material sólido.

Los compuestos ionizables, naproxeno y triclosán mostraron menor tendencia a ser adsorbidos por el sólido. El anti-inflamatorio naproxeno, cuyas moléculas están disociadas al pH del agua subterránea fue apenas retenido por la matriz sólida, en tanto que para triclosán, con una proporción menor de moléculas ionizadas, la adsorción determinada fue el doble que la del naproxeno. Estos resultados son evidencia no sólo de que los compuestos son retenidos por la materia orgánica del material del acuífero, sino que pueden ser también repelidos por las partículas del sólido negativamente cargadas, cuando las moléculas se encuentran en su estado aniónico. Aun con la repulsión de cargas, los compuestos son adsorbidos en diferente medida al material sólido debido a que cuentan con una importante parte orgánica en su estructura molecular.

4.2.5.1 Isotermas de adsorción

Las Figuras 4.20 a 4.22 muestran las isotermas de adsorción–desorción de cada compuesto obtenidas en este experimento. Los resultados obtenidos ajustaron mejor al modelo de adsorción de Freundlich, el cual se expresa de manera lineal mediante la ecuación:

$$\log q_e = \log K_F + N(\log C_e)$$

De acuerdo a esta ecuación, los ejes x y y de las isotermas representan el logaritmo de la concentración de los compuestos en la fase líquida y en el sólido, respectivamente; el valor del intercepto con el eje y es el logaritmo de la constante de adsorción de Freundlich (K_F); y, N es el valor de la pendiente de la línea o el grado de curvatura de la isoterma. Este último valor es importante, pues indica de manera cualitativa la intensidad de la adsorción de las moléculas orgánicas en el suelo.

Los valores de los parámetros de adsorción y desorción para cada compuesto se muestran en la Tabla 4.4.

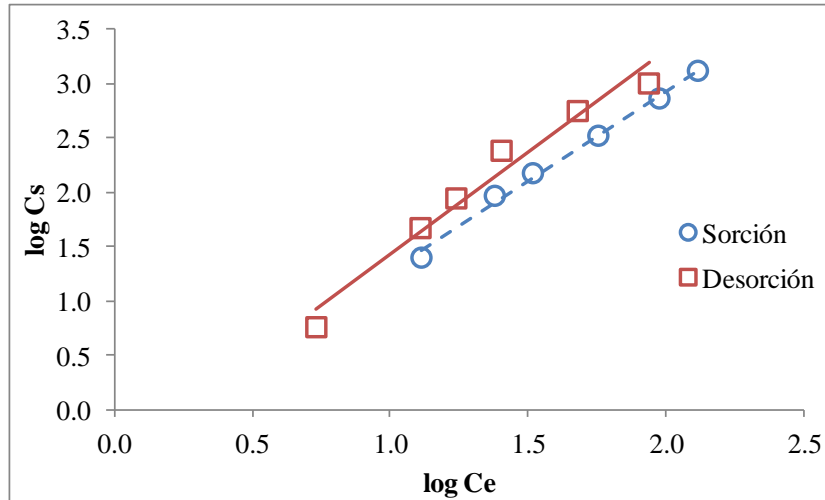
Tabla 4.4 Parámetros de adsorción y desorción de los contaminantes emergentes en el material del acuífero

Compuesto	Parámetros			
	K_F	N	$K_{F-desorción}$	Índice de histéresis aparente
Naproxeno	0.35	0.53	0.42	-0.24
Carbamazepina	9.2	0.75	2.06	-0.07
Triclosán	0.44	0.55	0.39	-0.28

Naproxeno fue el compuesto con constante de adsorción más baja, indicando que sus moléculas son adsorbidas por el sólido paulatinamente en comparación a los otros dos contaminantes emergentes estudiados. El valor de la constante N , lejano a la unidad, indica que las moléculas del fármaco son adsorbidas en el sólido lentamente, debido a ello, los sitios activos de adsorción en el material del acuífero pueden ser ocupados por otras moléculas orgánicas en vez de naproxeno. Otro factor que puede promover la pausada adsorción del compuesto en las partículas del sólido es la posible repulsión aniónica del compuesto por las partículas negativamente cargadas presentes en el sólido. La constante cinética de desorción del naproxeno indica que de la poca cantidad del compuesto que es adsorbido por el sólido, una fracción es nuevamente liberada hacia la fase líquida cuando se agrega agua sin los compuestos. La débil retención de naproxeno

en el material del acuífero puede ser fácilmente observada de dos formas: a) gráficamente, por la cercanía entre la isoterma de adsorción y la de desorción; y, b) numéricamente, como el índice de histéresis aparente del compuesto; valores bajos de este índice son evidencia de la reversibilidad de la adsorción de los compuestos en la fase sólida. La limitada retención de naproxeno en la superficie de la matriz sólida puede relacionarse no solo con la cantidad sino también con la calidad de la materia orgánica del material sólido del acuífero. Como se observó con los resultados de adsorción del suelo, naproxeno puede establecer enlaces fuertes con materia orgánica que contenga compuestos con anillos aromáticos; la fuerte adsorción del compuesto puede establecerse aun cuando el contenido de materia orgánica en el sólido sea bajo (Chefetz *et al.*, 2008). La baja adsorción de naproxeno al material del acuífero sugiere que la materia orgánica asociada al sólido no posee estructuras aromáticas necesarias para la fuerte retención del compuesto. Es por ello necesario llevar a cabo estudios enfocados en determinar la calidad de la materia orgánica del material sólido del acuífero para conocer así sus capacidades como adsorbente de este y otros fármacos.

Figura 4.20 Isothermas de adsorción y desorción de naproxeno en el material del acuífero

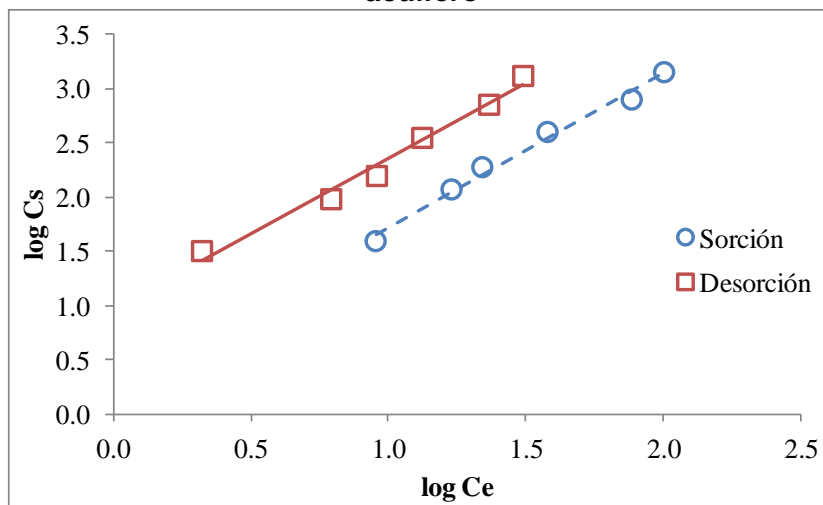


Carbamazepina, por su parte, mostró no sólo ser rápidamente adsorbida por el material del acuífero, como hace ver su elevado coeficiente de adsorción (K_F), sino que su liberación a la fase líquida después de ser adsorbido es limitada, como indican su coeficiente de desorción y el índice de histéresis. Carbamazepina, por ser el compuesto menos polar de los tres contaminantes estudiados, puede migrar rápidamente del agua hacia la fracción orgánica del sólido. La partición del compuesto hacia la materia orgánica

del sólido es clara cuando se observa el valor del parámetro N para el compuesto, mismo que es el más cercano a 1 en comparación con los otros dos contaminantes. Otro factor que ayuda a la rápida adsorción del compuesto en el material sólido es que sus moléculas no sufren de la repulsión de cargas, como ocurre con naproxeno y triclosán. Cabe señalar que, si bien el valor del coeficiente de desorción de carbamazepina es numéricamente más alto que el observado para naproxeno y triclosán (Tabla 4.4), esto no implica que la desorción de carbamazepina sea mayor que la de los otros dos compuestos, pues la diferencia entre los coeficientes de adsorción y desorción de carbamazepina es alta, a diferencia de lo que se puede decir para naproxeno y triclosán, cuyos coeficientes de adsorción y desorción son prácticamente iguales.

Tanto para naproxeno como para carbamazepina, los valores de los parámetros de adsorción son consistentes con los reportado en la literatura respecto a la adsorción de estos compuestos en el material arenoso del acuífero (Scheytt *et al.*, 2005).

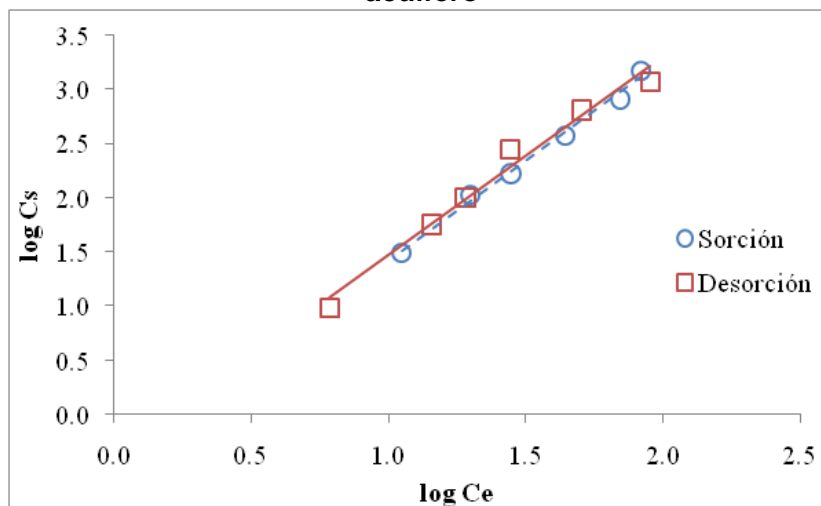
Figura 4.21 Isotermas de adsorción y desorción de carbamazepina en el material del acuífero



A diferencia de carbamazepina y naproxeno, el comportamiento de adsorción de triclosán en el material del acuífero no ha sido estudiado previamente; es por ello que los resultados aquí encontrados no pueden ser comparados con lo reportado en otros estudios. El triclosán, al igual que naproxeno fue poco retenido por el material del acuífero; su constante de adsorción es evidencia de que la retención de las moléculas del compuesto fue lenta, en comparación a lo observado para carbamazepina; en tanto que el valor del parámetro N indica que la adsorción del compuesto al sólido ocurre en una sucesión de estados de equilibrio en vez de una partición rápida de la fase líquida hacia el

sólido. Como se puede observar en la isoterma del triclosán (Figura 4.21), la adsorción y desorción del compuesto ocurren básicamente con la misma rapidez; esto también puede ser observado al comparar las constantes de adsorción y desorción del compuesto, mostradas en la Tabla 4.4. El solapamiento de las isotermas del triclosán, así como su bajo índice de histéresis manifiestan que las fuerzas físicas o químicas que intervienen en la retención del compuesto en la superficie del sólido son débiles, haciendo que las moléculas adsorbidas sean fácilmente liberadas hacia la fase líquida. El comportamiento de adsorción de triclosán encontrado en este experimento es contrastante con lo observado en el suelo, en donde la adsorción es rápida e irreversible. En el caso del material del acuífero, la carencia de materia orgánica contribuye a la poca adsorción del agente antibacteriano en la matriz sólida. Así también, el pH en el acuífero tiende a ser más alcalino que en el suelo, por lo que triclosán experimenta un mayor grado de repulsión aniónica en el material del acuífero que en el suelo, lo cual sin duda impacta en su adsorción.

Figura 4.22 Isotermas de adsorción y desorción de triclosán en el material del acuífero



4.3 Experimentos de transporte en columnas de suelo

4.3.1. Ensayos de transporte en las 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 obtenidos 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 infieren los procesos que pueden estar participando en el destino de los contaminantes en la matriz sólida.

4.3.1.1 Movimiento del trazador bromuro a través del suelo

En la Figura 4.23 se muestran las curvas de elusión del trazador de bromuro obtenidas para el suelo regado con agua residual y el suelo prístino. En las curvas de elusión se relaciona la concentración relativa del soluto (C_t/C_o , siendo C_t la concentración en el tiempo t y C_o la concentración inicial) con el volumen de lixiviado acumulado en el tiempo t y normalizado con el volumen de poro.

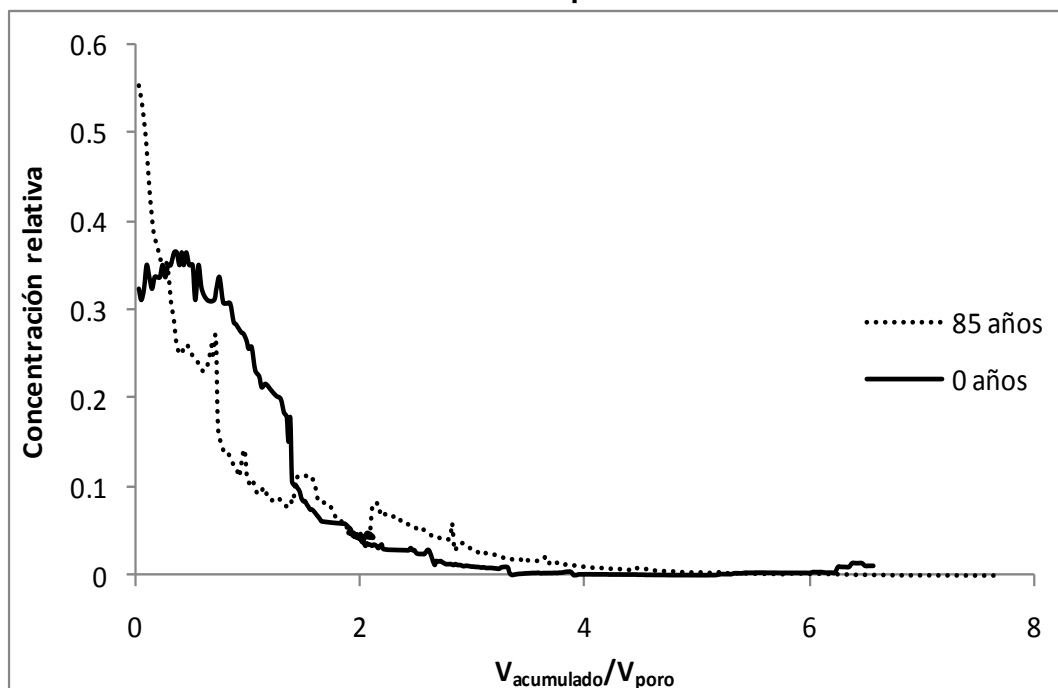
El volumen de poro (V_p), es decir, el volumen de poros del suelo que están ocupados por agua durante el experimento, se calculó para cada columna mediante la siguiente ecuación:

$$V_p = V_c \times h$$

Donde V_c es el volumen total del monolito de suelo y h es la humedad volumétrica del suelo (cm^3/cm^3), el volumen de poro se asume como adimensional.

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

Figura 4.23 Curvas de elusión del trazador conservativo bromuro en las columnas de suelo superficial

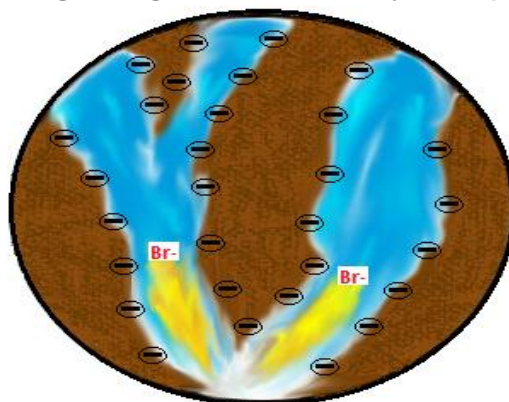


En la Figura 4.23 se muestra sólo una curva de elusión de bromuro para cada suelo evaluado (*i.e.* suelo superficial con 0 y 85 años bajo riego) debido a que el comportamiento del bromuro fue similar entre las réplicas de las columnas de suelo. Esta repetitividad de los resultados no es tan común como se puede pensar, ya que la heterogeneidad del suelo resulta frecuentemente en la falta de reproducibilidad de los resultados de transporte obtenidos en la evaluación de 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–uniforme de los solutos a través del suelo (Melamed *et al.* 1994). El movimiento no–uniforme del agua y de 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) (Juayerk, 2012).

En la red porosa del suelo, los flujos preferenciales ocasionan el rápido movimiento vertical del agua a través del suelo y ocurren como consecuencia de la presencia de raíces y piedras, de la actividad de la macrofauna del suelo (e.g. lombrices, hormigas, escarabajos) y/o de la labranza (Galantini y Rosell, 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 sólida.

La repulsión electrostática del anión por las partículas negativamente cargadas 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 a través de la red porosa del suelo (Melamed *et al.*, 1994), como se muestra de manera esquemática en la Figura 4.24. Esto trae como resultado la rápida salida del trazador en la columna, lo cual se ve reflejado como la alta concentración del anión al inicio del ensayo de transporte, justo después de ser suministrado el trazador.

Figura 4.24 Representación esquemática de la exclusión aniónica (repulsión entre las cargas negativas del suelo y el Br⁻)



La exclusión aniónica del trazador en el suelo estudiado ha sido previamente reportada por Juayerk (2012). La fuerza con la que ocurre la exclusión aniónica puede cuantificarse en función de los volúmenes de poro que el soluto aniónico es empujado hacia el frente de infiltración (Figura 4.24), ello a través de la siguiente ecuación (Dousset *et al.*, 2007):

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

Donde: V_{ex} es el volumen de exclusión aniónica determinado para el catión de interés (cm^3), V_R es el volumen de exclusión debido al contenido de arcilla en el suelo (cm^3), B_M

es la fracción de arcilla presente en el suelo (adimensional) y V_p es el volumen de poro en la columna de suelo (adimensional). Si bien, con el empleo de esta ecuación se puede calcular la fuerza de exclusión aniónica ejercida sólo por las arcillas presentes en el suelo, pues las cargas negativas de la materia orgánica no son fácilmente cuantificables y son más débiles que las de las arcillas, la información obtenida es suficiente para explicar en buena medida lo que ocurre con los aniones en el suelo. 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 cm^3 , mientras que en el suelo prístino, se encontró un valor de 0.09 cm^3 . Estos valores indican que el fenómeno de exclusión aniónica es marcadamente más fuerte en el el suelo con 85 años bajo riego, lo cual es consistente con su mayor contenido de arcillas (Tabla 4.2). Por otra parte, la curva de elusión del bromuro obtenida para el suelo de temporal muestra una salida menos abrupta del anión en la columna. Estos resultados sugieren que la salida anticipada del trazador bromuro en el suelo prístino se debe más a fenómenos físicos (flujos preferenciales o alta conexión entre los poros) que a la exclusión aniónica, mientras que en el suelo regado con agua residual por 85 años, la rápida salida del bromuro puede explicarse por la actuación simultánea de procesos físicos (flujos preferenciales) y químicos (exclusión aniónica).

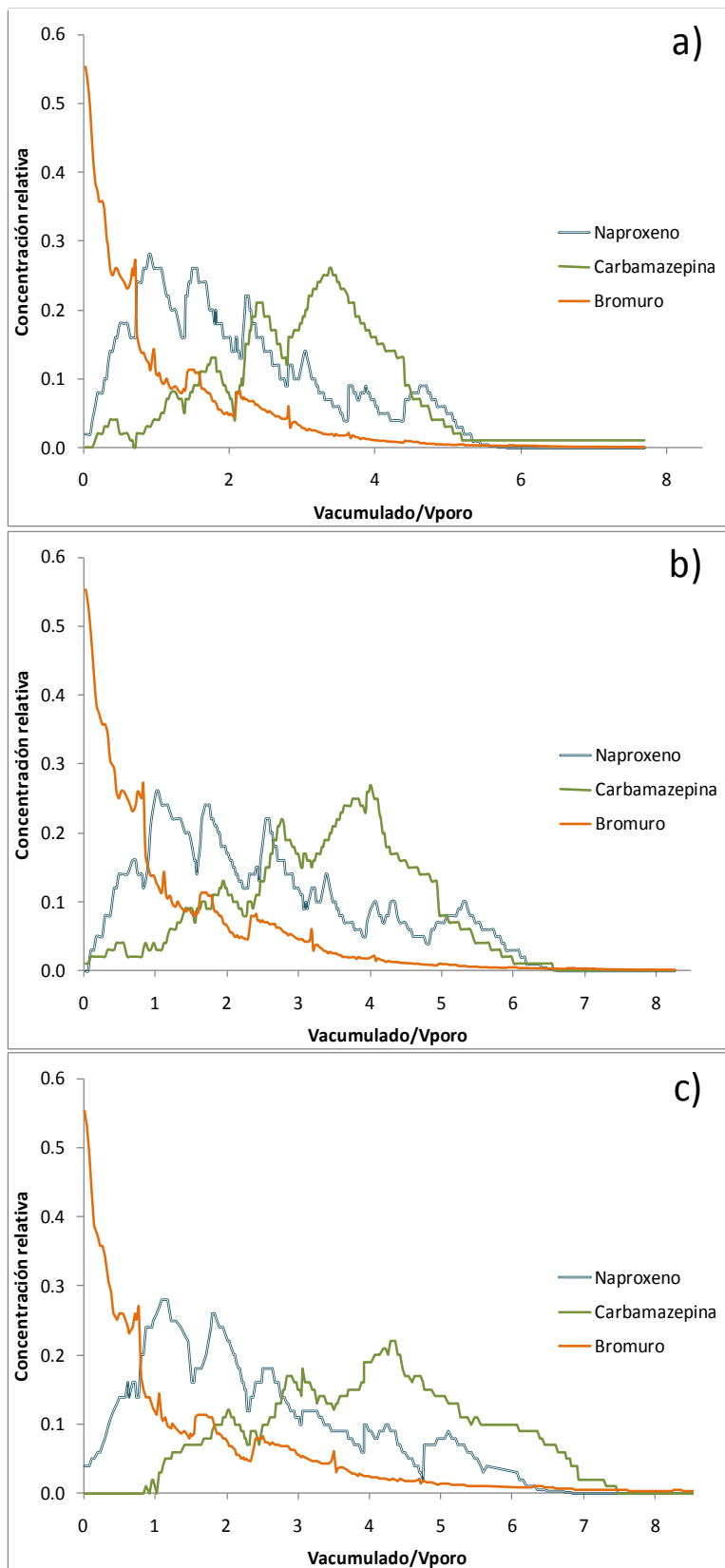
El fenómeno de exclusión aniónica puede ocurrir también para los contaminantes evaluados, siempre y cuando éstos se encuentren en su forma iónica negativa al pH del suelo. Un ejemplo claro de ello es el anti-inflamatorio naproxeno y la fracción ionizada del agente antibacteriano triclosán.

El balance de masa del trazador bromuro se llevó a cabo comparando la cantidad del ión 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

4.3.1.2 Movimiento de los fármacos a través del suelo

En esta sección se describe el fenómeno de transporte de los tres fármacos en los suelos estudiados: a) el regado con agua residual y b) el prístino o de temporal. Los compuestos fueron suministrados a las columnas a través de un régimen hidrológico transitorio.

Figura 4.25 Curvas de elusión de los contaminantes emergentes correspondientes al suelo superficial regado con agua residual



Suelo regado con agua residual

La Figura 4.25 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 antibacteriano triclosán no pudo ser obtenida porque éste no se detectó en ninguna de las muestras de lixiviado analizadas. Las curvas de elusión de los compuestos obtenidas en las tres columnas del mismo suelo (Figura 4.25 a, b y c) mostraron un grado apreciable de reproducibilidad, por lo cual pueden considerarse como réplicas verdaderas. Como se mencionó antes, esta reproducibilidad es una condición no muy fácil de alcanzar si se considera la heterogeneidad del suelo. 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 4.25 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 a través del suelo 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. Como se mostró en el apartado anterior, los tres compuestos son susceptibles de adsorberse en el suelo con el siguiente orden triclosán > carbamazepina > naproxeno. El orden en que los compuestos salieron de la columna, así como la ausencia de triclosán en todas las muestras de lixiviado analizadas coinciden con las observaciones hechas en los experimentos en lote de adsorción y desorción.

En las tres columnas se observó que la salida de carbamazepina ocurre después que la del naproxeno, lo cual indica que el antiepiléptico es retenido en mayor medida por el suelo que naproxeno. De acuerdo con los resultados de los experimentos de adsorción y desorción, 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 mediante 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 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 constante de partición octanol-agua y su solubilidad en agua (Tabla 3.1). La alta hidrofobicidad de carbamazepina propicia que sus moléculas migren 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 *et al.*, 2008). Por otra parte, la adsorción de carbamazepina al suelo a través de interacciones químicas entre los grupos aromáticos puede llevarse a cabo mediante enlaces π - π entre los electrones de los anillos aromáticos en la molécula y los grupos aromáticos de la materia orgánica humificada en el suelo (Benoit *et al.*, 2005; Williams *et al.*, 2006). 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. Lo anterior se debe a que naproxeno, al igual que el trazador, experimenta exclusión aniónica por parte de las partículas cargadas negativamente en el suelo, lo cual disminuye su 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 fármaco es de naturaleza no polar y debido a ello, la parte orgánica de la molécula puede experimentar tanto la partición como la adsorción paulatina a la materia orgánica del suelo. Ciertamente, la fracción orgánica de la molécula de naproxeno cuenta con un doble anillo aromático, por lo que, al igual que carbamazepina, los enlaces π - π entre la molécula y la materia orgánica aromática en el suelo pueden llevarse a cabo. No obstante, los enlaces pudieran no formarse tan libremente como ocurre para carbamazepina, porque una parte de la molécula de naproxeno está siendo repelida por el mismo suelo; ello implicaría cierto impedimento estérico para que se lleven a cabo tales interacciones.

Las curvas de elusión de los compuestos mostraron un apreciable ensanchamiento, el cual fue de hasta 6 volúmenes de poro. Esta condición de las curvas indica la fuerza con la que las moléculas de los compuestos se adsorben en el suelo a través de interacciones físicas y químicas. En las tres columnas empleadas, la dispersión fue ligeramente menor para naproxeno que para carbamazepina, 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 observa una serie de picos de concentración, los cuales son más notorios para naproxeno que para carbamazepina. Las alzas en la concentración relativa de los compuestos aparecen de manera consistente al inicio de cada uno de los riegos aplicados (8 en total). Dichas alzas corresponden al desplazamiento súbito de los compuestos cuando se suministra el agua en las columnas al inicio de cada simulación de riego. Ese comportamiento se explica por la llegada del agua a los poros del suelo donde se quedaron retenidos los compuestos al final del riego anterior (*i.e.* la masa de los compuestos que se quedó en el agua retenida por el suelo en contra de la gravedad, y que se mueve por difusión entre los poros del suelo durante el periodo de 4 días entre riegos); las moléculas del soluto son desorbidos por el suelo debido al gradiente de concentración entre el agua y la fase sólida y son súbitamente empujadas por el flujo de agua entrando a la columna. El empuje observado es mayor para naproxeno que para carbamazepina (se observa una mayor cantidad de picos de concentración, Figura 4.25),

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 de 4 días entre los riegos, 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; este fenómeno se conoce como difusión intra-partícula (Ball y Roberts, 1991). Por otro lado, el agua retenida en los poros del suelo puede ascender por capilaridad conforme la superficie de la columna se seca. Tanto la difusión intra-partícula como 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_2 .

Al final del experimento, las columnas se dividieron en tres 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 realizó el balance de masas, el cual se muestra en la Tabla 4.5. Para el balance de masas, se asumió como degradación a la masa de compuesto no determinada en el suelo ni el lixiviado. De acuerdo con este balance, 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, una degradación calculada en 13.5 a 14.3% de la masa adicionada al inicio del experimento. Triclosán, por su parte, no fue encontrado en los lixiviados de las columnas y muy escasamente en suelo extraído al final del experimento. Este comportamiento fue inesperado, pues de acuerdo con los resultados de adsorción de este estudio, triclosán se adsorbe de manera instantánea y prácticamente irreversible a la materia orgánica del suelo por lo que se esperaba encontrar toda la masa del compuesto retenida en el sólido. Tras una extracción exhaustiva con disolventes. De acuerdo con el balance de masas, más del 95% de la masa agregada del agente antibacteriano fue degradada por procesos no específicos. Los resultados de los experimentos de biodegradación en lote (reportado en el apartado 3.1.2) muestran una tasa de biodegradación del 61 al 73% de la concentración inicial del compuesto después de 70 días de incubación. Esta discrepancia en las eficiencias de biodegradación puede explicarse debido a las diferencias de las condiciones experimentales entre los ensayos en lote y en columnas. En el caso de los experimentos

en lote, la biodegradación se llevó a cabo bajo condiciones aerobias estacionarias, regulando la humedad gravimétrica del suelo para que ésta se mantuviera en valores del 25%. En el caso del experimento con columnas de suelo inalterado, la biodegradación se mantuvo también bajo condiciones aerobias, pero con un contenido de humedad gravimétrica del suelo del 32%; además, el flujo de agua a través de la matriz porosa pudo facilitar el transporte de nutrientes de la superficie de la columna hacia las capas profundas de la misma.

Actualmente se sabe que el principal proceso de degradación de los fármacos en el suelo es la biodegradación bajo condiciones aerobias (Xu *et al.*, 2009). 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 pútida* y *Pseudomonas aeuroginosa* pueden ser los principales degradadores de las sustancias farmacéuticamente activas en el suelo (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–Rodríguez *et al.*, 2010).

Tabla 4.5 Balance de masa de los fármacos en las columnas de suelo superficial

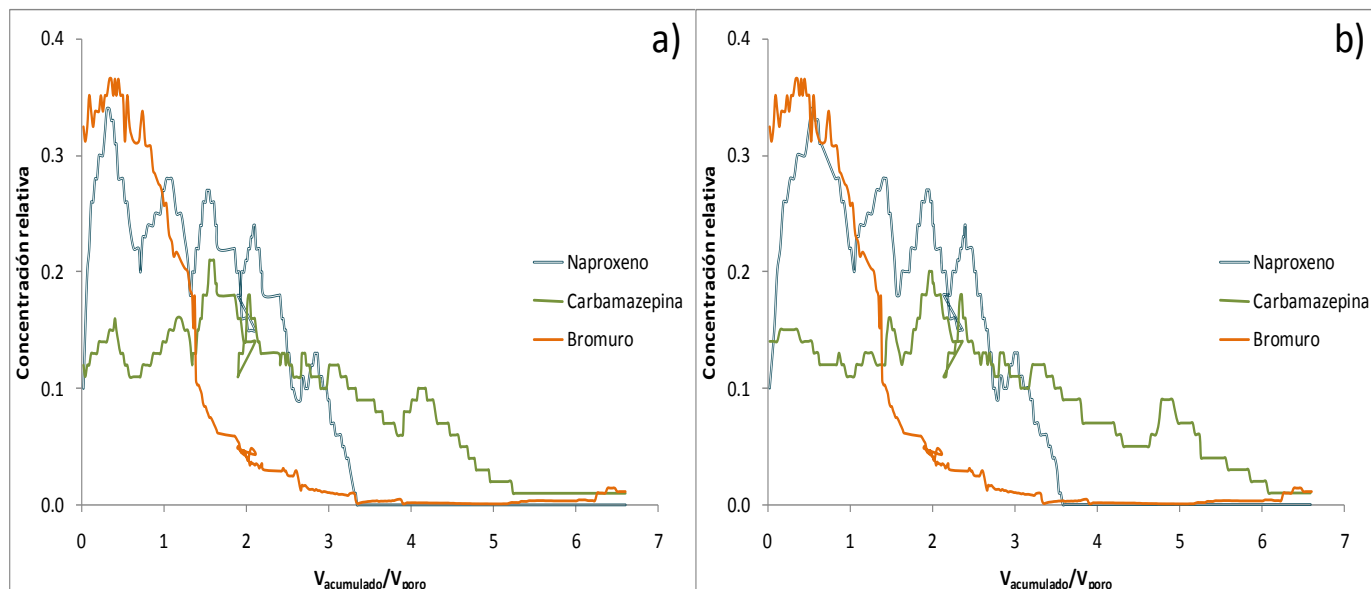
Columna	Naproxeno			Carbamazepina			Triclosán		
	Lixiviado	Suelo	Degradado	Lixiviado	Suelo	Degradado	Lixiviado	Suelo	Degradado
85 años bajo riego									
A	80.9	5.5	13.6	72.6	27.4	0.1	0	1	99
B	78.8	6.8	14.4	74.4	25.6	0	0	1.3	98.7
C	82.5	4	13.5	77.1	20	2.9	0	3.7	96.3
0 años bajo riego									
A	90.7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

Suelo de temporal o prístino

En el caso de suelo de temporal o prístino, la Figura 4.26 muestra las curvas de elusión correspondientes a naproxeno y carbamazepina en las dos columnas empleadas para este experimento. Al igual que para el suelo regado con agua residual, triclosán no fue detectado en las muestras de lixiviados tomadas a lo largo de los ensayos de desplazamiento.

Figura 4.26 Curvas de elusión de los fármacos correspondientes al suelo de temporal o prístino tomado a 10 cm de profundidad



El orden de salida de los compuestos en estas columnas fue el mismo que el observado para el suelo regado con agua residual: primero bromuro, seguido por naproxeno y finalmente carbamazepina. De acuerdo con las curvas de elusión, este suelo parece retener a los compuestos débilmente en comparación al suelo regado. Este comportamiento se debe a dos condiciones: a) la existencia de un número mayor de caminos preferenciales que aceleran la salida del agua y los solutos; y, b) la falta de componentes que conlleven a la adsorción de los compuestos en el suelo. En el suelo de temporal, los caminos preferenciales pueden ser más abundantes y estar más desarrollados que en el suelo regado con agua residual debido a que las actividades de labranza son menos intensivas –un cultivo de maíz por año en el suelo prístino contra tres en el suelo regado–. 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 y una presencia importante de restos de cultivos anteriores (raíces y hojas); la presencia de estos elementos también favorece la aparición de flujos preferenciales en el interior monolito suelo. La concentración de arcillas en el suelo prístino fue menor que en el suelo regado con agua residual (Tabla 4.2). Una 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 debido a la expansión que experimentan las arcillas al humedecerse. La existencia de flujos preferenciales, aún cuando las arcillas son escasas en el suelo revela que la pedregocidad y las raíces impactan de manera tanto o más importante que la presencia de arcillas en el desarrollo de flujos preferenciales.

El suelo de temporal mostró una menor concentración de materia orgánica que el suelo con 85 años bajo riego (Tabla 4.2). Esto se debe a que el riego con agua residual contribuye de manera determinante a la acumulación de materia orgánica (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 en el suelo prístino (Tabla 4.2) puede disminuir la capacidad de la matriz sólida para adsorber a los compuestos. De acuerdo con Gu y Karthikeyan (2005) las arcillas y los óxidos de hierro, aun cuando son componentes de naturaleza mineral pueden adsorber a los contaminantes emergentes 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 ciprofloxacino en los óxidos de hierro y aluminio de suelos agrícolas (Gu y Karthikeyan, 2005; Pils y Laird, 2007).

En contraparte a lo anteriormente dicho, el menor contenido de materia orgánica y de arcillas en el suelo de temporal resulta en una menor exclusión aniónica del naproxeno, pues existe en este suelo un menor número de partículas negativamente cargadas. La menor exclusión aniónica en este suelo se ve reflejada en la menor diferencia entre los tiempos de salida 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.

En cuanto a la degradación de los compuestos, los resultados del balance de masas mostraron una alta persistencia de carbamazepina en el suelo (menos del 1% de la masa inicialmente adicionada fue degradada). Por el contrario, naproxeno y triclosán fueron degradados en mayor medida (~10 y 95% de la concentración inicialmente aplicada, respectivamente). Aun cuando hubo una degradación importante de ambos compuestos, atribuida a los procesos biológicos en el suelo, se puede observar que esta disipación fue menor en el suelo prístino que en el suelo con 85 años bajo riego. 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 por 85 años, ello debido a la carencia de materia orgánica y humedad que prevalece en el primero.
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 encuentra 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 durante el periodo seco entre riegos de 4 días, el suelo prístino se desecó más rápidamente. Menor humedad en el suelo resulta en una disminución de la actividad biológica, y por tanto, en 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 en el suelo, por lo que la biodegradación es menos eficiente.

4.3.2 Ensayos de transporte en las 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, presumiendo que a esa profundidad este tipo de régimen es más cercano a la realidad. Los datos generados fueron analizados empleando el modelo de transporte CXTFIT 2.1 (Simunek *et al.*, 2003).

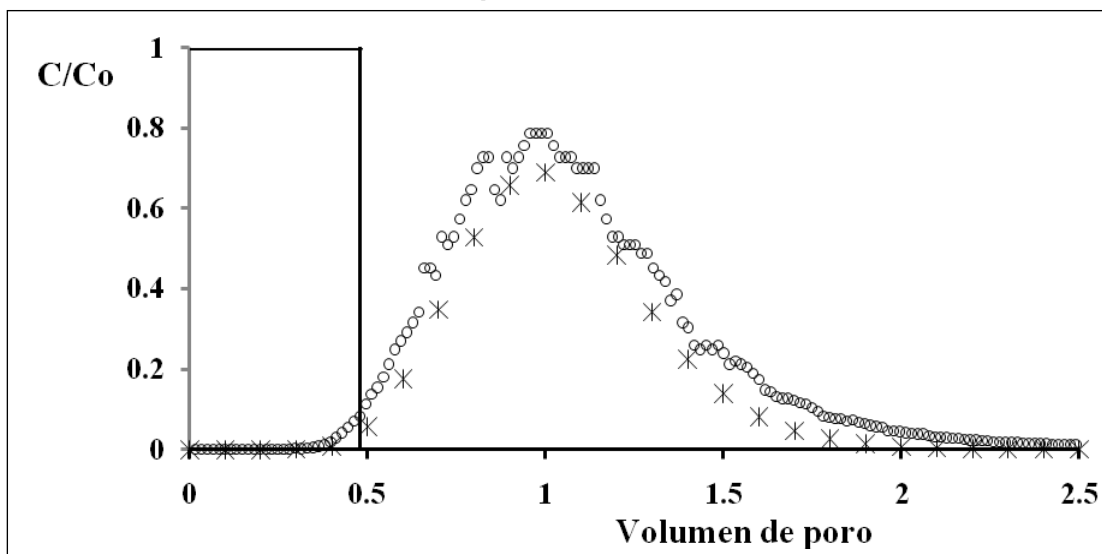
4.3.2.1 Movimiento del trazador bromuro a través del suelo

La Figura 4.27 muestra la curva de elución 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 en forma de pulso (la solución contenía 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 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 contaminantes se deberá exclusivamente a las interacciones químicas entre el suelo y las moléculas de los compuestos. 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 mediante la adición de solución de riego durante 3 días, a un flujo constante. La expansión de las arcillas debido a la humectación del suelo durante el acondicionamiento de la columna homogenizó el suelo y cerró los flujos preferenciales a lo largo del monolito. En la columna de suelo no se detectaron piedras ni raíces de plantas que provocaran flujo preferencial cuando se desmontó y cortó la columna al final del experimento.

Figura 4.27 Curva de elusión de bromuro correspondiente al suelo de 40 cm de profundidad



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.

Aunque la curva de elusión del bromuro tiene forma simétrica, se aprecia un ligero coleo; esto indica cierto grado de difusión del trazador a través de la red porosa del suelo. Como se observa en la Figura 4.27, los datos arrojados por el modelo CXTFIT 2.1 son similares

a los determinados experimentalmente; ello 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 series de datos arrojadas por las dos columnas usadas en el experimento (Tabla 4.6).

Tabla 4.6 Parámetros de transporte del trazador bromuro en las columnas de suelo sub-superficial arrojados por el modelo CXTFIT 2.1

Soluto	v (cm/min)	R_F	Fracción de agua móvil	D (cm ² /min)	R^2	Modelo
Br ⁻	4.5x10 ⁻³	0.85	1.0	2.7x10 ⁻³	0.93	Equilibrio físico

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

La Tabla 4.6 muestra los parámetros de transporte para el trazador bromuro obtenidos mediante la modelación de los resultados experimentales. La velocidad de poro aplicada en la columna (v), la cual indica la velocidad a la que se mueve el agua a través de la red porosa del suelo fue similar a la conductividad hidráulica del suelo medida en el campo (5.3×10^{-3} cm/min, Muciño *et al.*, 2010), lo que muestra que los parámetros experimentales estuvieron apegados 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 refleja que toda el agua que se suministra a la columna participa en el transporte del bromuro y de los contaminantes (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 suelo 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 del trazador resultó 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 más inertes aun 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 las columnas de suelo sub-superficial: 1) no existe flujo preferencial que promueva la salida anticipada de los solutos; 2) la salida anticipada de bromuro se debe al proceso de exclusión aniónica, causada por la carga negativa que predomina en el suelo; 3) el coqueo ligeramente pronunciado en la parte final de la curva de elusión del trazador puede deberse a que el proceso de difusión dentro y entre los agregados del suelo exceda al de convección a lo largo de la columna, como puede ocurrir en suelos con un abundante contenido de microporos en relación al de meso y macroporos, notablemente los suelos arcillosos.

4.3.2.2 Movimiento de los contaminantes emergentes a través del suelo

La Tabla 4.7 muestra los parámetros de transporte determinados para los tres contaminantes emergentes en estudio a través del modelo, mientras que la Figura 4.28 muestra las curvas de elusión de los compuestos. 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).

Tabla 4.7 Parámetros de transporte de los contaminantes en estudio en las columnas de suelo sub-superficial

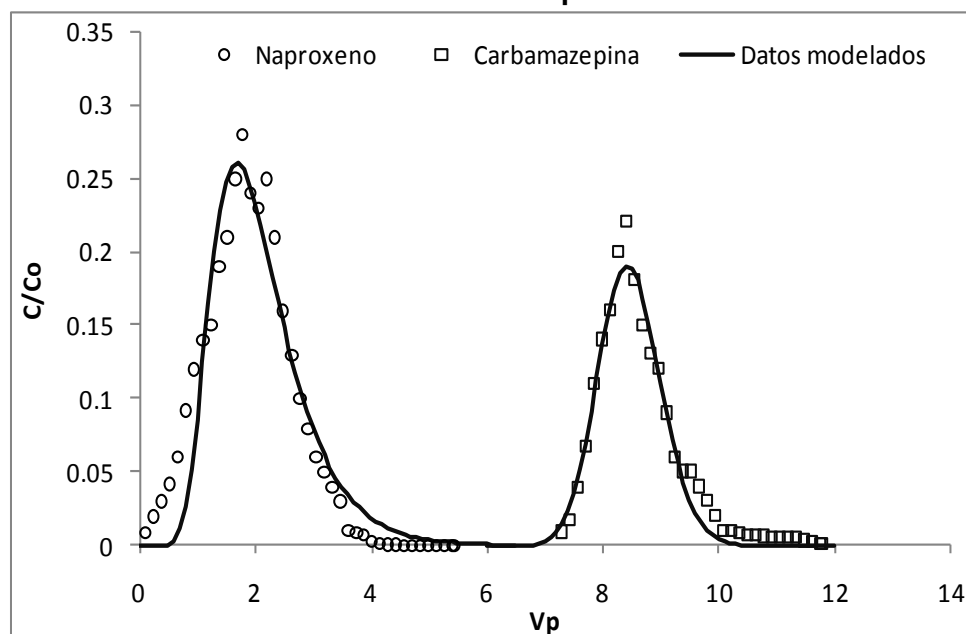
Soluto	Coeficiente de retardo	Dispersión (cm ² /min)	Tasa de degradación* (1/día)	Coeficiente de determinación	Modelo
Naproxeno	1.95	3.6×10^{-3}	0.08	0.90	Equilibrio físico
Carbamazepina	8.28	3.0×10^{-4}	0.02	0.97	
Triclosán	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

*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 se debe a que en las columnas no se encontraron ni restos de raíces ni piedras que provocaran flujos rápidos dentro de la columna, aunado a la expansión de las arcillas del suelo durante el experimento, lo cual favoreció el movimiento uniforme del agua. Se puede decir entonces que la rápida salida de naproxeno, en comparación a los otros dos compuestos se debe exclusivamente a fenómenos químicos entre el suelo y el compuesto, tal y 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 que el compuesto experimenta 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 en el suelo.

Figura 4.28 Curvas de elusión de naproxeno y carbamazepina correspondientes al suelo sub-superficial

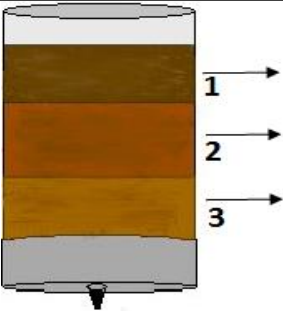


El análisis del suelo al final del experimento mostró acumulación del naproxeno a lo largo de la columna, especialmente en la parte inferior del monolito. Este comportamiento muestra, por un lado la alta movilidad del compuesto a través del suelo, y por el otro lado que existe una ligera acumulación 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 CaCl_2 ,

y el 10% de la masa suministrada del compuesto sólo pudo ser liberada del suelo mediante su extracción exhaustiva con disolventes. Xing y Pignatello (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 π - π entre los anillos aromáticos de la molécula 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 es más abundante en los horizontes sub-superficiales del suelo. Más aún, en un sistema de riego con agua residual, donde los campos de cultivos se inundan con aguas negras una vez cada mes y podría esperarse el enriquecimiento del suelo con materia orgánica aromática. En este contexto Sánchez (2008) encontró 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 misma. La acumulación en el suelo de materia orgánica rica en compuestos aromáticos se ve favorecida por su naturaleza arcillosa del suelo; esto ya que las arcillas funcionan como núcleos de condensación de materia orgánica del tipo aromático en el suelo.

De acuerdo con el balance de masa mostrado en la Tabla 4.8, la masa total retenida de naproxeno al final del experimento fue de 0.27 μg ; esta fracción puede denominarse como masa no extraíble con agua. De acuerdo con la caracterización inicial del suelo (Tabla 4.2), la masa de naproxeno en todo el suelo de la columna fue de 0.57 μg 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 (0.27 μg) 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 solo 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 éste 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 puede verse disminuida, resultando en una mayor movilidad hacia el acuífero

Tabla 4.8 Concentración de los fármacos en el suelo sub-superficial al final del experimento

Sección de suelo	Masa de compuesto (μg)		
	Naproxeno	Carbamazepina	Triclosán
	0.18	0	0.03
	0.34	0.1	0.1
	1.22	0.28	0.13
Total	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 cual 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 los anillos aromáticos de la materia orgánica.

En los lixiviados de la columna, sólo se detectó el 41% de la masa de carbamazepina suministrada al inicio del experimento. Klepsch *et al.* (2011) determinaron 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 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 $0.36 \mu\text{g}$ solo 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.

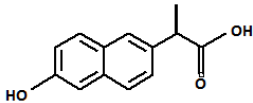
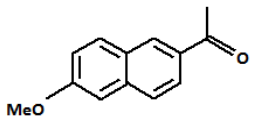
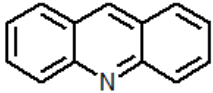
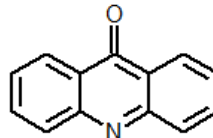
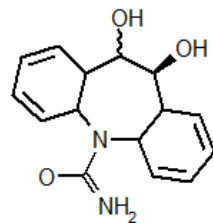
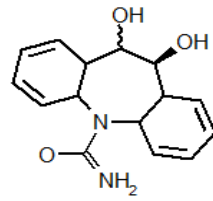
De acuerdo con el balance de masa, el 14.3% de la masa de naproxeno que entra a la columna se degrada. Actualmente, es sabido que la biodegradación es el proceso de disipación más importante para naproxeno, tanto en agua como en suelo. Kunkel y Radk (2007) y Xu *et al.* (2009) obtuvieron velocidades de biodegradación del compuesto de 0.049 d^{-1} . La constante de velocidad de biodegradación obtenida por modelación para este estudio fue de 0.08 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 por las diferencias experimentales bajo las cuales fueron generados los datos: En este estudio se llevó a cabo la biodegradación del compuesto en un sistema dinámico, como lo son las columnas 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 hubo aire en los poros del suelo a lo largo de 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 Clara *et al.* (2008) y Gasser *et al.* (2010), 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–Rodríguez (2010) y Marco–Urrea *et al.* (2010) proponen a los compuestos 1–(6–metoxinaftaleno–2–il) etanona y *o*–desmetilnaproxeno como los metabolitos predominantes. Por otra parte, Stein *et al.* (2008) reportan la producción de 5 metabolitos para la biodegradación de carbamazepina en medios aerobios, los cuales guardan la estructura poliaromática de la molécula original. De manera general, muy poco se sabe acerca del destino ambiental de estos metabolitos; lo cual puede ser riesgoso, pues metabolitos de carbamazepina, como acridina, han demostrado ser un precursores de cáncer. En la Tabla 4.9 se muestra el potencial de adsorción y biodegradación de los

potenciales 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. En el caso de triclosán, éste no se encontró en las muestras de lixiviado analizadas. Las determinaciones analíticas para encontrar al compuesto 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 antibacteriano 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 experimentos de adsorción. De acuerdo con el balance de masas, únicamente el 3.4% de la masa de triclosán suministrada al suelo a través del pulso fue recuperada. 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. El análisis del suelo en las tres secciones de la columna obtenidas al final del experimento mostró que la mayor concentración de triclosán se encontraba en la sección más baja de la columna (Tabla 4.8). Lo anterior es evidencia de que el compuesto se movilizó a través de la columna de suelo durante el experimento; aunque esta movilización no alcanzó para que éste saliera de la columna en el tiempo experimental y antes de ser degradado. Estudios previos (Canosa-Rodríguez, 2008; Cha y Cupples, 2010; Chen *et al.*, 2011) han encontrado que triclosán se transforma biológicamente en el suelo 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 biotransformado en 4-CF en el suelo tanto en condiciones aerobias como anaerobias (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 (Benoit *et al.*, 1999). Se sabe que tanto 2,4-DCF como 4-CF son más tóxicos que el mismo triclosán, en términos de carcinogenicidad y disrupción en la cadena trófica, a través de la inhibición del crecimiento del plancton (ATSDR, 1999; Zhang *et al.*, 2012). Por otra parte, metil-triclosán es el metabolito de triclosán más persistente y poco móvil en el suelo; no obstante, muy poco se sabe aún acerca de la toxicidad de este compuesto en organismos unicelulares o animales superiores.

Tabla 4.9 Subproductos de degradación de naproxeno y carbamazepina descritos en la literatura y su potencial destino ambiental

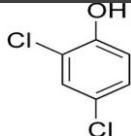
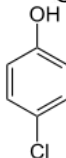
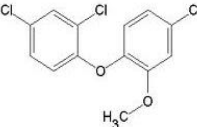
Subproducto	Estructura	Biodegradación	Adsorción	Toxicidad	Riesgo percibido de alcanzar el acuífero
Naproxeno					
o-desmetilnaproxen		n.d.	—*	n.d.	+++
1-(6metoxi naftaleno-2-il)etanona		n.d.	++*	n.d.	+
Carbamazepina					
Acridina		—	+++ ^a	+++ ^c	++
Acridona		—	+++ ^a	n.d.	++
10,11 – Dihidro-10,11–Dihidroxi Carbamazepina		—	+ ^c	n.d.	—
10,11 – Dihidro-10,11–Dihidroxi Carbamazepina		—	+ ^c	n.d.	—

— nulo; + bajo; ++ medio; +++ alto; n.d. no disponible; *asumido con base en su estructura química; ^aJonssen *et al.* (2009) ^bStein *et al.* (2008); ^cZhang *et al.* (2001)

En la Tabla 4.10 se muestran los metabolitos producidos por la biodegradación de triclosán, reportados por diversos autores, 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.

Finalmente, aunque los resultados obtenidos para estos suelos están en línea con lo reportado en la literatura, no es posible aún explicar la presencia de triclosán en el agua del acuífero del Valle de Tula (Gibson *et al.*, 2007; Chávez *et al.*, 2011). Una explicación de este fenómeno puede hallarse 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 hacia el acuífero o a zonas de subsuelo donde la falta de materia orgánica y las condiciones anaerobias del medio limiten su retención y degradación. Dado que en estas columnas no se encontró la presencia de dichos caminos preferenciales, tal efecto no fue observado.

Tabla 4.10 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		+++ ^a	++ ^d	+++ ^f	+
4–clorofenol		+++ ^b	+++ ^e	+++ ^g	–
Metil Triclosán		– ^c	+++ ^c	n.d.	++

– nulo; + bajo; ++ medio; +++ alto; n.d. no disponible; ^aasumido con base en su estructura química; ^aXu *et al.*, (2009b); ^bKohring *et al.*, (1989); ^cLozano *et al.* (2012); ^dCea *et al.* (2007); ^eXu *et al.*, (2009b); ^gMichałowicz y Duda (2006); ^hNICNAS (2009).

Capítulo 5 Conclusiones Generales

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones generales:

1. En el sistema de riego estudiado, los mecanismos de atenuación natural fotólisis, biodegradación y adsorción en las partículas del suelo son los responsables del abatimiento de la concentración de los contaminantes estudiados, tal que la concentración de los compuestos en el agua superficial y subterránea es menor a la del agua residual en un factor de 1000.
2. Tanto en el agua como en el suelo la materia orgánica impactó de manera negativa en la fotodegradación de los tres contaminantes emergentes estudiados, ello debido a que, por un lado, disminuyó la penetrabilidad de la luz a través de la matriz, y por otro lado, compitió con los compuestos por las especies reactivas generadas (radicales libres, electrones solvatados, especies excitadas). Por el contrario, la materia orgánica en el suelo fue determinante en el transporte de los compuestos, ya que su adsorción se dio en gran medida a través de interacciones de tipo hidrofóbico entre las moléculas de los compuestos y el material orgánico del suelo.
3. De los tres compuestos estudiados, el triclosán fue el que se degradó más rápidamente tanto por fotólisis como por biodegradación.
4. La degradación de carbamazepina en el sistema estudiado se debe más a la fotólisis que a la biodegradación, tanto en agua como en suelo. Así mismo, este antiepiléptico mostró ser fuertemente retenido por el suelo, especialmente el de la capa sub-superficial (40 cm de profundidad), sitio donde no puede ser fotodegradado. Debido a lo anterior se concluye que la eliminación del compuesto que se registra en la zona de estudio obedece más a su confinamiento en el suelo que a la degradación por medios bióticos o abióticos.
5. Naproxeno mostró ser muy móvil en el suelo, comparado con los otros dos compuestos, y fácilmente degradable tanto en agua como en suelo. Además, cuando el compuesto se encuentra en el suelo, ambos fenómenos, transporte y biodegradación se llevan a cabo de manera simultánea. La presencia del anti-

inflamatorio en el acuífero demuestra que el fármaco se mueve tan rápidamente a través del suelo que éste no termina de ser biodegradado antes de alcanzar el acuífero.

6. A pesar de que en este estudio no se pudo evaluar el efecto de los flujos preferenciales en el transporte de los compuestos a través del suelo, sí fue posible determinar que la estructura del suelo puede impactar la movilidad de los fármacos. Ello implica que aunque en estos experimentos se observó una retención significativa de triclosán y carbamazepina en el suelo, los flujos preferenciales en la red porosa del suelo podrían ser la razón de los contaminantes estén presentes en el agua subterránea.
7. Debido a que los compuestos estudiados presentan diferentes valores en sus propiedades físicas y químicas, es posible que los resultados aquí reportados puedan extrapolarse a otros compuestos con propiedades similares. Por ejemplo, el comportamiento encontrado para naproxeno puede indicar lo que ocurriría para otros miembros de la familia de los profenos (*e.g.* ibuprofeno o ketoprofeno), mientras que los resultados obtenidos para carbamazepina y triclosán pueden dar indicio de lo que ocurriría con otros compuestos poliaromáticos nitrogenados u otros bifenilos *m*-policlorados, respectivamente.

Recomendaciones

Para complementar los resultados obtenidos en este estudio se recomienda:

- Llevar a cabo estudios posteriores acerca del destino ambiental de otros contaminantes emergentes que tengan un alto impacto ambiental en los organismos expuestos o que hayan demostrado ser recalcitrantes en los sistemas de tratamiento convencionales, tales como los antibióticos o los medios de contraste de rayos X.
- Evaluar el efecto de los iones carbonato y bicarbonato en la fotodegradación natural de estos y otros contaminantes emergentes en agua superficial.
- Determinar, con ayuda de sistemas analíticos de alta precisión, la estructura y el destino ambiental de los sub-productos de degradación generados por los contaminantes emergentes en estudio. Ello a fin de saber si éstos pueden llegar a los cuerpos de agua o ser asimilados por los cultivos, así como los efectos que pueden causar a los organismos expuestos.
- Llevar a cabo estudios enfocados a determinar si es posible incrementar la eficiencia de degradación de los contaminantes emergentes en el suelo agrícola mediante la aplicación de una lámina de riego menor. Ello bajo la premisa de que al reducir la lixiviación de los compuestos se tendría un mayor tiempo de contacto entre las moléculas y el suelo para que se lleve a cabo la biodegradación.
- Elucidar el efecto de los caminos preferenciales producidos por las raíces de las plantas, la pedregocidad y la macrofauna del suelo en el transporte de estos y otros contaminantes emergentes a través del suelo.
- Comenzar a estudiar el destino ambiental de los fármacos directamente en el campo, ya sea a nivel parcela o en escenarios más amplios como el piedemonte.

Bibliografía

Aguilar, A., Jiménez, B., Becerril, E. y Castro, L. (2008) Use of nanofiltration to make potable the water of an aquifer recharged with wastewater. *Water Science and Technology*, **57** (6): 927–933.

Albanis, T.A., Bochicchio, D., Bufo, S.A., Cospito, I., D'Auria, M., Lekka, M. y Scrano, L. (2001) Surface adsorption and foto-reactivity of sulfonylurea herbicides. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **82** (8–9): 561–569.

Alder, A.C., Bruchet, A., Carballa, M., Clara, M., Joss, M., Löffler, D., McArDell, C., Miksch, K., Omil, F., Tuhkanen, T. y Ternes, T.A. (2006) Consumption and occurrence of pharmaceuticals. En: Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing, London, U.K.

Amiri, F., Börnick, H. y Worch, E. (2005) Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM). *Water Research*, **39** (5): 933–941.

Andreozzi, R., Raffaele, M. y Nicklas, P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, **50** (10): 1319–1330.

Antonic, J. y Heath, E. (2007) Determination of NSAIDs in river sediments samples *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **387**: 1337–1342.

APHA–AWWA–WEF. (1998) Standard methods for examination of water and wastewater, 20th ed. APHA–AWWA–WEF, Washington, DC, USA.

Arnold, W.A. y McNeill, K. (2007) Transformation of pharmaceuticals in the environment: Photolysis and other abiotic processes, En: Comprehensive analytical chemistry: Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. Wilson & Wilson eds. Barcelona, España.

Arostein, B.N., Calvillo, Y.M. y Alexander, M. (1991) Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorberd aromatic compounds in 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. Consultada el 1 de mayo del 2012.

B.G.S., CONAGUA, L.S.H.T.M., U.B. (1998) Effects of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital Valley. Final Report. BGS Technical report WC/98/42.

Bagnall, J.P., Ito, A., McAdam, E.J., Soares, A., Lester, J.N. y Cartmell E. (2012) Resource dependent biodegradation of estrogens and the role of ammonia oxidizing and heterotrophic bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, **239–240**: 56–63.

Baker, D.R. y Kasprzyk–Hordern, B. (2011) Multi-residue determination of the sorption of illicit drugs and pharmaceuticals to wastewater suspended particulate matter using pressurized liquid extraction, solid phase extraction and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1218** (44): 7901–7913.

- Baker, D.R., Očenášková, V., Kvicálová, M. y Kasprzyk-Hordern, B. (2012) Drugs of abuse in wastewater and suspended particulate matter — Further developments in sewage epidemiology. *Environment International*, **48**: 28–38.
- Ball, W.P. y Roberts, P.V. (1991). Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science Technology*, **25** (7): 1237–1249.
- Barbieri, M., Carrera, J., Sanchez-Vila, X., Ayora, C., Cama, J., Köck-Schulmeyer, M., López de Alda, M., Barceló, D., Brunet-Tobella, J. y Hernández-García, M. (2011) Microcosm experiments to control anaerobic redox conditions when studying the fate of organic micropollutants in aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology*, **126** (3–4): 330–345.
- Barbieri, M., Licha, T., Nödler, K., Carrera, J., Ayora, C. y Sanchez-Vila, X. (2012) Fate of β -blockers in aquifer material under nitrate reducing conditions: Batch experiments. *Chemosphere*, **89** (11): 1272–1277.
- Barceló D. (2003) Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **22** (10): 3–4.
- Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T. y Barber, L.B. (2008) A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – I) Groundwater. *Science of the Total Environment*, **402** (2–3): 192–200.
- Benoit, P., Barriuso, E. y Soulas, G. (1999) 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.
- Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S. y Calvet, R. (2005) Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *European Journal of Soil Science*, **47** (4): 567–578.
- Benotti, M.J. y Brownawell, B.J. (2009) Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environmental Pollution*, **157** (3): 994–1002.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D. y Snyder, S.A. (2009) Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science and Technology*, **43** (3): 597–603.
- Beven, K. y Germann, P. (1982) Macropores and water flow in soils *Water Resources Research*, **5**: 1311–1325.
- Bi, E Schmidt, T.C. y Haderlein, S.B. (2007) Environmental factors influencing sorption of heterocyclic aromatic compounds to soil *Environmental Science and Technology*, **41**: 3172–3178.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. y Matsuura T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**: 229–246.

- Boxal, A.B.A., Blackwell, P.A., Kay, P., Pemberto, E.J. y Croxford, A. (2004) Veterinary medicines in the environment. *Reviews in Environmental Contamination and Toxicology*, **180**: 1–91.
- Caliman, F.A. y Gavrilesco, M. (2009) Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – A review. *CLEAN – Soil, Air, Water*, **37** (4–5): 277–303.
- Calixto, V., Domingues, M.R.M. y Esteves, V.I. (2011) Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments – Kinetics and photodegradation products. *Water Research*, **45** (18): 6097–6106.
- Canonica, S. y Laubscher, H–U. (2008) Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet–induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical and Photobiological Sciences*, **7** (5): 547–551.
- 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, España, pp. 7–11.
- Carter, M.R., Gregorich, E.G., (2008) *Soil Sampling and Methods of Analysis*, second ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Casanova, E.F. (2005) Introducción a la ciencia del suelo. Primera Edición. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 487 pp.
- Cea, M., Seaman, J.C., Jara, A.A., Fuentes, B., Mora, M.L. y Diaz, M.C. (2007) Adsorption behavior of 2,4–dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil. *Chemosphere*, **67**: 1354–1360.
- Cha, J. y Cupples A.M. (2010) Triclocarban and triclosan biodegradation at field concentrations and the resulting leaching potentials in three agricultural soils. *Chemosphere*, **81**: 494–499.
- Cha, J. y 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.
- Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Thomas, M.A. y McMahon, P.B. (2009) Distinguishing iron–reducing from sulfate–reducing conditions. *Groundwater*, **47** (2): 300–305.
- Chávez, A., Maya, C., Gibson, R. y Jiménez, B. (2011) The removal of microorganisms and organic micropollutants in a large scale unplanned soil aquifer treatment, *Environmental Pollution*, **159** (5): 1354–1362.
- Chefetz, B., Maulem, T. y Ben–Ari, J. (2008) Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, **73** (8): 1335–1343.
- Chen, D., Xing, B. y Xie, W. (2007) Sorption of phenanthrene, naphthalene and o–xylene by soil organic matter fractions. *Geoderma*, **139**: 329–335.

- Chen, H., Zhou, W., Zhu., K., Zhan, H. y Jiang, M. (2004) Sorption of ionizable organic compounds on HDTMA–modified loess soils. *Science of the Total Environment*, **326** (1–3): 217–223.
- Chen, X., Lund, N.J., Furgal, K., Liu, Y., Bishara, L.I. y Bester, K. (2011) Biodegradation of triclosan and formation of methyl–triclosan in activated sludge under aerobic conditions. *Chemosphere*, **84**: 452–456.
- Chowdhury, R.R., Charpentier, P.A. y Ray, M.B. (2011) Photodegradation of 17 β –estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **219** (1): 67–75.
- Christian, T., Schneider, R.J., Färber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T. y Goldbach, H.E. (2003) Determination of antibiotics residues in manure, soil and surface waters. *Acta Hydrochemica et Hydrobiologica*, **31** (1): 36–44.
- Clara, M., Strenn, B. y Kreuzinger, N. (2004) Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment and during wastewater infiltration. *Water Research*, **38** (4): 947–954.
- Cleuvers, M. (2004) Mixture toxicity of the anti–inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safe*, **59**: 309–315.
- Clothier, B.E., Heng, L., Magesan, G.N. y 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.
- Comisión Nacional del Agua (2010) Estadísticas agrícolas de los distritos de riego: Año agrícola 2008–2009. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (ed.), México, D.F. 323 pp.
- Cortés Ortiz, M.C. (2011) Flujo, movimiento, transporte, entradas y transformaciones de nitratos en el agua subterránea en las inmediaciones de Tlahuelilpan Valle del Mezquital, Hidalgo. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Cruz Campa, S. (1965) Rehabilitación integral del Distrito de Riego 03 Tula. Tesis de Licenciatura. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo México.
- Cunningham, V.L. (2004) Special characteristics of pharmaceuticals related to environmental fate. En: *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* 2^{da} edición, Kümmerer, K. (ed.), Springer, N.Y., USA.
- Czaplicka, M. (2006) Photo–degradation of chlorophenols in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **134** (1–3): 45–59.
- Dalkmann, P., Broszat, M., Siebe, C., Willaschek, E., Sakinc, T., Huebner, J., Amelung, W., Grohmann, E., Siemens, J. (2012) Accumulation of pharmaceuticals, enterococcus, and resistance genes in soils irrigated with wastewater for zero to 100 years in central Mexico. *PLoS ONE*, **7** (9): e45397.

- Daughton C.G. y Ternes T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives*, **107**: 907–938.
- Deblonde, T., Cossu–Leguille, C., Hartemann, P. (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **214**: 442–448.
- Delle Site, A. (2001) Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbents/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physics and Chemistry*, **30** (1): 188–432.
- Diario Oficial de la Federación (1994) Norma Oficial Mexicana NOM–127–SSA1–1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano–Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México, D.F.
- Diario Oficial de la Federación (2000) Norma oficial mexicana NOM 021 SEMARNAT 2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.
- Dimou, A., Sakkas, V.A. y Albanis, T.A. (2004) Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: kinetics and photoproducts analysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163** (3): 473–480.
- Doll, T.E. y Frimmel, F.H. (2003) Fate of pharmaceuticals – phototransformation by simulated solar UV light. *Chemosphere*, **52** (10): 1757–1769.
- Dousset, S., Thevenot, M., Pot, V., Šimunek, J. y Andreux, F. (2007) Evaluating equilibrium and non–equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, **94**: 261–276.
- Downs, T. J., Cifuentes, E. y Suffet, I. (1999) Risk screening for exposure to groundwater pollution in a wastewater irrigation district of the Mexico City region. *Environmental Health Perspectives*, **107** (7): 553–561.
- Downs, T. J., Cifuentes, E., Ruth, E. y 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., Becerril–Bravo, E., Silva–Castro, V., Jimenez, B. y Gibson, R. (2009) The analysis of a group of acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography – mass spectrometry. *Talanta*, **78** (3):1159–66.
- Enrique, A. y Bescansa, P. (2010). Propiedades físicas que afectan la compactación del suelo. En: Tecnología de Suelos: estudio de casos. Parte 1. Editores: Uson Murillo, A., Boixadera Llobet, J., Bosch Serra, A. y Enrique M.A. (eds). Prensas Universitarias de Zaragoza, España. 61–64 pp.

Fassbender, H.W. (1994) Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Fassbender, H.W. y Bornemisza, E. (ed.). Segunda edición, San José, Costa Rica, 420 pp.

Feakin, S.J., Blackburn, E. y Burns, R.G. (1994) Biodegradation of S-triazine herbicides at low concentrations in surface water. *Water Research*, **28** (11): 2289–2296.

Fent, K., Weston, A. y Caminada, D. (2006) Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, **76**: 122–159.

Fernández Zayas, J.L. y Estrada-Cajigal, V. (1994) Cálculo de la radiación solar instantánea en la República Mexicana. Publicación del Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D.F.

Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J.M. y Carballa, M. (2012) Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*, **46** (16): 5434–5444.

Figueroa, R.A., Leonard, A. y Mackay, A.A. (2004) Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environmental Science and Technology*, **38**: 476–483.

Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Sarampalli, R.Y., Barata, C. y Riva, M.C. (2004) Endocrine-disrupting compounds in wastewater, sludge treatment processes, and receiving waters: Overview. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management ASCE*, **8** (1): 39–56.

Flores-Magdaleno, H., Mancilla-Villa, O.R., Mejía-Saenz, E., Olmedo-Bolaños, M.C. y Bautista-Olivas, A.N. (2011) Heavy metals in agricultural soils and irrigation wastewater of Mixquiahuala, Hidalgo, Mexico. *African Journal of Agricultural Research*, **6** (24): 5505–5511.

Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B. y Thurman, M.E. (2008) A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment*, **402** (1–2): 201–216.

Frank, M.P., Graebing, P., y Chib, J.S. (2002) Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **50** (9): 2607–2614.

Friedel, J.K., Langer, T., Siebe, C. y 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** (5): 414–421.

Galantini, J. y Rosell, R. (2006) Long-term fertilization effects on soil organic matter quality and dynamics under different production systems in semiarid Pampean soils. *Soil and Tillage Research*, **87** (1): 72–79.

Gallegos, E., Warren, A., Robles, E., Campoy, E., Calderon, A., Sainz, M.G., Bonilla, P. y Escolero, O. (1999) The effects of wastewater irrigation on groundwater quality in Mexico. *Water Science and Technology*, **40** (2): 45–52.

- García, N.A. y Amat-Guerri, F. (2004) Photodegradation of hydroxylated N-heteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments: A review of kinetic data of pesticide model compounds. *Chemosphere*, **59** (8): 1067–1082.
- Gasser, G., Rona, M., Voloshenko, A., Shelkov, R., Tal, N., Pankratov, I., Elhanany, S. y Lev, O. (2010) Quantitative evaluation of tracers for quantification of wastewater contamination of potable water sources. *Environmental Science and Technology*, **44** (10): 3919–3925.
- Gasser, G., Rona, M., Voloshenko, A., Shelkov, R., Tal, N., Pankratov, I., Elhanany, S. y Lev, O. (2010) Quantitative evaluation of tracers for quantification of wastewater contamination of potable water sources. *Environmental Science and Technology*, **44**: 3919–3925.
- Gaudet, J.P., Jégat, H., Vachaud, G. y 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.
- Gauthier, H., Yargeau, V. y Cooper, D.G. (2010) Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. *Science of the Total Environment*, **408** (7): 1701–1706.
- Gibson, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V. y 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** (1–2): 31–39.
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J.C., Estrada, K.L., Chávez, A. and Jiménez Cisneros, B. (2010) Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, **81** (11):1437–1445.
- Gielen, G.J.H.P (2007) The fate and effects of sewage-derived pharmaceuticals in soil. Tesis doctoral, University of Canterbury, Nueva Zelanda.
- Girardi, C., Greve, J., Lamshöft, M., Fetzer, I., Miltner, A., Schäffer, A. y Kästner, M. (2011). Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of Hazardous Materials*, **198**: 22–30.
- Gohre, K. y Miller, G.C. (1983) Singlet oxygen generation in soil surfaces *Journal of Agricultural and food chemistry*, **31**: 1104–1108.
- Gomes, R.L. y Lester, J.N. (2003) Endocrine disrupters in receiving waters. Capítulo 6. CRC Press, Boca Raton.
- Goncalves, C., Dimou, A., Sakkas, V., Alpendurada, M.F. y Albanis, T.A. (2006) Photolytic degradation of quinalphos in natural waters and on soil matrices under simulated solar irradiation. *Chemosphere*, **64** (8): 1375–1382.
- Grenni, P., Patrolecco, L., Ademollo, N., Tolomei, A. y Caracciolo, A.B. (2012) Degradation of gemfibrozil and naproxen in a river water ecosystem. *Microchemical Journal*, *In press*.

Gu, C. y Karthikeyan, K.G. (2005) Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, **39** (23): 9166–9173.

Guardabassi, L., Petersen, A., Olsen, J. E. y Dalsgaard, A. (1998) Antibiotic resistance in *Acinetobacter spp.* isolated from sewers receiving waste effluent from a hospital and a pharmaceutical plant. *Applied and Environmental Microbiology*, **64** (9): 3499–502.

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

Hebert, V.R. y Miller, G.C. (1990) Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **38** (3): 913–918.

Hernández–Muciño, D., González–Arqueros, L., Cortés–Ortíz, C., Juayerk, N., Bacre–González, R., Salas–Rodríguez, O., Narváez, A., Navarrete–Segueda, A., Juárez–Arenas, R., Durán–Alvarez, J.C. y Carrillo, M. (2010) Monitoreo Ambiental de suelos en la parcela Larguera, Tlahuelilpan, tercer distrito del valle del Mezquital, Hidalgo. Informe final.

Housari, F., Vione, D., Chiron, S. y Barbarti, S. (2010) Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes. *Photochemical and Photobiological Sciences*, **9** (1): 78–86.

Huang, Y., Twidwell, D.L. y Elrod, J.C. (2003) Occurrence and effects of endocrine disrupting chemicals in the environment. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management ASCE*, **7** (4): 241–252.

Izazola, H. (2001) Agua y sustentabilidad en la Ciudad de México. *Estudios Demográficos y Urbanos*, **16** (2): 285–320.

Jantunen, A.P.K., Koelmans, A.A. y Jonker, M.T.O. (2010) Modeling polychlorinated biphenyl sorption isotherms for soot and coal. *Environmental Pollution*, **158** (8): 2672–2678.

Jarosavá, A. (2010) Evaluation of phthalate presence (1992–2009) in packing and plastic materials, medical materials and patients’ blood, in feedstuffs and foodstuffs and in tissues of slaughtered animals and fish. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, **58** (4): 263–268.

Jáuregui, E. (2005) Possible impact of urbanization on the thermal climate of some large cities in México. *Atmósfera*, **18** (4): 249–252.

Jiménez B. y Chávez A. (2002) Low cost technology for reliable use of Mexico City’s wastewater for agricultural irrigation. *Technology*, **9** (1–2): 95–108.

Jiménez, B. (1995) Wastewater reuse to increase soil productivity. *Water Science and Technology*, **32** (12): 173–180.

Jiménez, B. y Asano, T. (2008) Water reclamation and reuse around the World. En; Water Reuse: An International Survey of current practice, issues and needs, Jimenez, B. y Asano, T (Eds.); London, IWA Publishing.

- Jiménez, B. y Chávez, A. (1997) Treatment of Mexico City wastewater for irrigation purposes. *Environmental Technology*, **18** (7): 721–729.
- Jiménez, B. y 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.
- Juayerk Herrera, N (2012) Caracterización del movimiento del agua en suelos arcillosos del Valle del Mezquital, Hidalgo, México. Tesis de Maestría, Instituto de Geología, UNAM.
- Kaiser, K., Guggenberg, G. y Zech, W. (1996) Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*, **74** (3–4): 281–303.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. y Scott, T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, **13**: 241–248.
- Kelce, W.R. y Wilson, E.M. (2001) Antiandrogenic effects of environmental endocrine disrupting disruptors en: The handbook of environmental chemistry vol. 3: endocrine disruptors. Springer–Verla. Berlin Germany
- Kim, I, y Tanaka, H. (2009) Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environmental International*, **35** (5): 793–802.
- Kim, Y–M., Murugesan, K., Schmidt, S., Bokare, V., Jeon, J–R., Kim, E–J. y Chang, Y–S. (2011) Triclosan susceptibility and co–metabolism – A comparison for three aerobic pollutant–degrading bacteria. *Bioresource Technology*, **102** (3): 2206–2212.
- Klepsch, S., Aquino, A.J.A., Haas, U., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H. y Lischka, H. (2011) Sorption of selected aromatic substances – Application of kinetic concepts and quantum mechanical modeling. *Water Air and Soil Pollution*, **215** (1–4): 449–464.
- Kohring, G.W., Wiegel, J. y 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, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. y Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones and other wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, **36** (6): 1202–1211.
- Kong, W., Li, C., Dolhi, J.M., Li, S., He, J. y Qiao, M. (2012) Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical–chemical properties. *Chemosphere*, **87** (5): 542–548.
- Kookana, R.S., Ying, G–G. y Waller, N.L. (2011) Triclosan: its occurrence, fate and effects in the Australian environment, *Water Science and Technology*, **63** (4): 598–604.
- Koutsouba, V., Heberer, Th., Fuhrmann, B., Schmidt–Baumler, K., Tsipi, D. y Hiskia, A. (2003) Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography–mass spectrometry. *Chemosphere*. **50**: (2) 69–75.

- Kümmerer, K. (2001) Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks. Springer-Verlag. Berlin
- Kümmerer, K. (2004) Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks. Berlin, Heidelberg, New York, Springer
- Kümmerer, K. (2009) The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, **90** (8): 2354–2366.
- Kümmerer, K. (2010) Pharmaceuticals in the environment. *Annual Review of Environment and Resources*. **35**: 57–75
- Kunkele, U., y Radk, M. (2008) Biodegradation of acidic pharmaceuticals in bed sediments: insight from a laboratory experiment. *Environmental Science and Technology*, **42**: 7273–7279.
- Kwok, C.K. y Loh, K.C. (2003) Effects of Singapore soil type on bioavailability of nutrients in soil bioremediation. *Advances in Environmental Research*, **7** 889–900.
- Kwon, J.W. y 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.
- La Farré, M., Pérez, S., Kantiani, M. y Barceló, D. (2008) Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformations products in the aquatic environment. *Trends on Analytical Chemistry*, **27** (11): 991–1007.
- Lam, M.W., Young, C.J., Brain, R.A., Johnson, D.J., Hanson, M.A., Wilson, C.J., Richards, S.M., Solomon, K.R. y Mabury, S.A. (2009) Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **23** (6): 1431–1440.
- 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. y Beck, A. (2009) Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosólidos. *Science of the Total Environment*, **399**: (1–3) 50–65.
- Latch, D. E., Packer, J. L., Arnold, W. A. y McNeill, K. (2003) Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **158**: 63–66.
- Lawrence, J.R., Zhu, B., Swerhone, G.D.W., Roy, J., Wassenaar, L.I., Topp, E. y Korber, D.R. (2009) Comparative microscale analysis of the effects of triclosan and triclocarban on the structure and function of river biofilm communities. *Science of the Total Environment*, **407** (10): 3307–3316.
- Lee, D.G., Zhao, F., Rezenom, Y.H., Russell, D.H. y Chu, K-H. (2012) Biodegradation of triclosan by a wastewater microorganism. *Water Research*, **46** (13): 4226–4234.

- Liu, Y., Tong, Y. y Liu, J. (2010) Photodegradation of acetaminophen in secondary effluent of sewage treatment plant under simulated sunlight irradiation 4th international conference on bioinformatics and biomedical engineering. 18–20 Junio de 2010. 1–4 DOI: 10.1109/ICBBE.2010.5517910.
- Löffler, D., Römbke, J., Meller, M. y Ternes, T. (2005) Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediments sediments. *Environmental Science and Technology*, **39** (14): 5209–5218.
- Lucho–Constantino, C.A., Álvarez–Suárez, M., Beltrán–Hernández, R.I., Prieto–García, F. y Poggi–Valardo, H.M. (2005) A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environment International*, **31** (1): 313–323.
- Mao, L., Meng, L., Zeng, C., Ji, Y., Yang, X. y Gao, S. (2011) The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent *p*-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation. *Science of the Total Environment*, **409** (24): 5376–5381.
- Maoz, A. y Chefetz, B., (2010) Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of the structural fractions. *Water Research*, **44** (3): 981–989.
- Mara, D. y Horan, N.J. (2003) Microbiología and wastewater treatment. En: Handbook of water and wastewater microbiology. Mara D. y Horan, N.J. (ed.), primera edición, Academic Press, Londres, Inglaterra, 795 pp.
- Marco–Urrea, E., Pérez–Trujillo, M., Blánquez, P., Vicent, T. y Caminal, G. (2010) Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC–DAD–MS and NMR, *Bioresource Technology*, **101** (7): 2159–2166.
- Martínez–Zapata, M., Aristizábal, C. y Pañuela, G. (2013) Photodegradation of the endocrine–disrupting chemicals 4*n*-nonylphenol and triclosan by simulated solar UV irradiation in aqueous solutions with Fe(III) and in the absence/presence of humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **251**: 41–49.
- McBain, A.J., Bartolo, R.G., Catrenich, C.E., Charbonneau, D., Ledder, R.G., Price, B.B., y Gilbert, P. (2003). Exposure of sink drain microcosms to triclosan: Population dynamics and antimicrobial susceptibility. *Applied and Environmental Microbiology*, **69** (9): 5433–5442.
- Melamed, R. (1994). Anion exclusion–pore water velocity interaction affecting transport of bromide through an oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, **58** (5):1405–1410.
- Miége, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L. y Eusebe, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, **157**: 1721–1726.
- Miller, G.C. y Zepp, R.G. (1983) Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment. *Environmental Science and Technology*, **110**: 85–89.

- Miller, G.C., Hebert, V.R. y Miller, W.W. (1989) Effects of sunlight on organic contaminants at the atmosphere–soil interface, en: Reactions and movement of organic chemicals in soils. Soil Science Society of America Inc. Wisconsin, USA.
- Mrozik, A., Piotrowska–Seget, Z. y Labuzek, S. (2008) FAMES profiles of phenol–degrading *Pseudomonas stutzeri* introduced into soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **62**: 319–324.
- Muncke, J. (2009) Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packing a relevant source?. *Science of the Total Environment*, **407** (16): 4549–4559.
- Navon, R., Hernández–Ruíz, S., Chorover, J. y Chefetz, B. (2011) Interactions of carbamazepine in soils: effects of dissolved organic matter. *Journal of Environmental Quality*, **40** (3): 942–948.
- Neamțu, M. y Frimmel, F.H. (2006) Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV–irradiation. *Science of the Total Environment*, **369**: (1–3) 295–306.
- Neira–Ruíz F., Arcos–Arévalo A., Durán–Álvarez J.C., Jiménez–Cisneros B. (2012) Operating conditions and membrane selection for the removal of conventional and emerging pollutants from spring water using nanofiltration technology: The Tula Valley case. *Desalination and Water Treatment*, **42** (1–3): 117–124.
- Nodvin, S.C., Driscoll, C.T. y Likens, G.E. (1986) Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Science*, **142** (1): 27–35.
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U.; Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Iqbad, C.M.J., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. y Khan, A.A. (2004) Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. **427**: 630–633.
- OECD (2000) OECD guidelines for testing of chemicals: Adsorption–desorption using a batch equilibrium method. OECD test 106. Organization for Economic Co–operation and Development.
- Oliver, B.G., Cosgrove, E.G. y Carey, J.H. (1979) Effect of suspended sediments on the photolysis of organics in water. *Environmental Science and Technology*, **13** (9): 1075–1077.
- Onesios, K.M., Yu, J.T. y Bouwer, E.J. (2009) Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: A review. *Biodegradation*, **20** (4): 441–466.
- Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Römbke, J. y Ternes, T. (2004) Leaching behavior of pharmaceuticals in soil–testing–systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment*, **328**: 265–273.
- Ovando–Shelley, E., Romo, M.P., Contreras, N. y Giralt, A. (2003) Effects on soil properties of future settlements in downtown Mexico City due to ground water extraction. *Geofísica Internacional*, **42** (2): 185–204.

Packer, J.L., Werner, J.J., Latch, D.E., McNeill, K. y 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. y Siebe–Grabach, 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. y Gil, R. (2006) Effects of warm water inflows on the dispersion of pollutants in small reservoirs. *Journal of Environmental Management*, **81**: 210–212.

Peuravuori, J. y Pihlaja, K. (2009) Phototransformations of selected pharmaceuticals under low–energy UVA–vis and powerful UVB–UVA irradiations in aqueous solutions—the role of natural dissolved organic chromophoric material. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **394** (6): 1621–1636.

Pils, J.R.V. y Laird, D.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.

Pignatello, J.J. y Xing, B. (1996) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, **30**: 1–11.

Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C. y 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.

Prado, B., Duwig, C., Etchevers, J., Gaudet, J.P. y Vauclin, M. (2011) Nitrate fate in a mexican andosol: Is it affected by preferential flow?. *Agricultural Water Management*, **98**: 1441–1450.

Ramos, A.I., Braga, S.S. y Paz, F.A.A. (2009) Crystal structure communications – Triclosan. *Acta of Crystallography C*, **65** (2): 404–405.

Rodas Zavala, K.M. (2008) Factibilidad del empleo de una lamina de riego menor en el valle de Tula para disminuir la afectación del suelo y la contaminación del acuífero. Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.

Rodríguez–Liébana, J.A., Mingorance, M.D. y Peña, A. (2011) Sorption of hydrophobic pesticides on a Mediterranean soil affected by wastewater, dissolved organic matter and salts. *Journal of Environmental Management*, **92** (3): 650–654.

Rodríguez–Rodríguez, C.E., Marco–Urrea, E. y Caminal G. (2010) Naproxen degradation test to monitor *Trametes versicolor* activity in solid–state bioremediation processes. *Journal of Hazardous Materials*, **179** (1–3): 1152–1155.

Roh, H., Subramanya, N., Zhao, F., Yu, C–P., Sandt, J. y Chu K–H. (2009) Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia–oxidizing bacteria. *Chemosphere*, **77** (8): 1084–1089.

Sánchez González, A. (2008) Cambios en la calidad de la material orgánica disuelta en suelos regados con agua residual. Tesis de Maestría, Instituto de Geología, UNAM.

Sander, M. y Pignatello, J.J. (2009) Sorption irreversibility of 1,4-dichlorobenzene in two natural organic matter-rich geosorbents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**: 447–457.

Sangsupan, H.A., Radcliffe, D.E., Hartel, P.G. Jenkins, M.B., Vencill, W.K. y Cabrera, M.L. (2006) Sorption and transport of 17 β -estradiol and testosterone in undisturbed soil columns. *Journal of Environmental Quality*, **35** (6): 2261–2272.

Santos, L.H.M.L.M., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Deleure-Matos, C. y Montenegro, M.C.B.S.M. (2010) Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, **175**: 45–95.

Scheytt, P., Stamatelatos, K. y Lyberatos, G. (2005a) Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*, **60**: 1034–1044.

Scheytt, T., Mersmann, P., Leidig, M., Pekdeger, A. y Heberer, T. (2004) Transport of pharmaceutically active compounds in saturated laboratory columns. *Groundwater*, **45** (5): 767–773.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R. y Heberer, T. (2005) Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac and ibuprofen in sandy sediments. *Chemosphere*, **60** (99): 245–253.

Siebe C. (1994) Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. **10** (1): 15–21.

Siebe, 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** (2): 119–122.

Siebe, C. y Cifuentes, E. (1995) Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico, An overview. *International Journal of environmental health research*. **5** (2): 161–173.

Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C. y Kaupenjohann, M. (2008) Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system Mexico City–Mezquital Valley. *Water research*, **42** (8–9): 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.

Simunek, J., Jarvis, N.J., van Genuchten, M.T. y Gardenas, A. (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.

Singer, H., Müller, S., Tixier, C. y Pillonel, L. (2002) Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater

treatment plants, surface waters and lake sediments. *Environmental Science and Technology*, **36**: 1998–5004.

Singh, A. y Ward, O.P. (2004) Biotechnology and Bioremediation– An Overview. Soil biology, Volume 2, Biodegradation and Bioremediation, Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 1–17

Stasinakis, A.S., Petalas, A.V., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Gatidou, G. y Lekkas, T.D. (2007) Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous–flow activated sludge systems. *Chemosphere*, **68** (2): 375–381.

Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M. y Ternes, T.A. (2008) Analysis and sorption of psychoactive drugs onto sediment. *Environmental Science and Technology*, **42** (17): 6415–6423.

Stumpe, B. y Marschner, B. (2010) Dissolved organic carbon from sewage sludge and manure can affect estrogen sorption and mineralization in soils. *Environmental Pollution*, **158** (1): 148–154.

Suárez, S., Lema, J.M. y Omil, F. (2010) Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, **44** (10): 3214–3224.

Sun, H., Zhu, D. y Mao, J. (2008) Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to two humic acids with varied structural heterogeneity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **27** (12): 2449–2456.

Svenningsen, H., Henriksen, T., Priemé, A. y Johnsen A.R. (2011) Triclosan affects the microbial community in simulated sewage–drain–field soil and slows down xenobiotic degradation. *Environmental Pollution*, **159** (6): 1599–1605.

Ter Laak, T.L., Gebbink, W.A. y Tolls, J. (2006) Estimation of soil sorption coefficients of veterinary pharmaceuticals from soil properties. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25** (4): 933–941.

Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B. y Andersen, H.R. (2007) Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, **66**: 894–904.

Ternes, T.A., Giger, W. y Joss, A. (2006) Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing, Londres, Inglaterra, ISBN10: 1843390930.

Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H. y 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.

Thoma, K., Kubler, N. y Reimann, E. (1997) Photodegradation of antimycotic drugs. *Pharmazie*, **52**: 362.

Tolls, J. (2001) Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review *Environmental Science and Technology*, **35** (17): 3397–3406.

- Toride, N., Leij, F.J. y 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.
- Van Hamme, J.D. (2004) Bioavailability and biodegradation of organic pollutants: A microbial perspective. *Soil Biology*, Volume 2, Biodegradation and Bioremediation, Springer–Verlag, Germany, 37–56.
- Vázquez–Alarcón, A., Cajuste, L.J., Carrillo–González, R., Zamudio–González, B., Álvarez–Sánchez, E. y Castellanos–Ramos, J.Z. (2005) Límites permisibles de acumulación de cadmio, níquel y plomo en suelos del Valle del Mezquital, Hidalgo. *Terra Latinoamericana*, **23** (4): 447–455.
- Vione, D., Khanra, S., Man, S.C., Maddigapu, P.R., Das, R., Arsene, C., Olariu, R.I., Maurino, V. y Minero, C. (2009) Inhibition vs. enhancement of the nitrate–induced phototransformation of organic substrates by the $\cdot\text{OH}$ scavengers bicarbonate and carbonate. *Water Research*, **43** (18): 4718–4728.
- Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A. y D'Ischia, M. (2004) Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of the antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*, **54**: 497–505.
- Weber, Jr., W.J., McGinley, P.M. y 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.
- Wenk, J., Von Gunten, U. y Canonica, S. (2011) Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radicals. *Environmental Science and Technology*, **45** (4): 1334–1340.
- Werner, J.J., McNeill, K. y Arnold, W.A. (2005) Environmental photodegradation of mefenamic acid. *Chemosphere*, **58** (10): 1339–1346.
- Williams, C.F., Williams, C.F. y Adamsen, F.J. (2006) Sorption–desorption of carbamazepine from irrigated soils. *Journal of Environmental Quality*, **35** (5): 1779–1783.
- Winter, A.R., Fish, T.A.E., Playle, R.C., Smith, S.D. y Curtis, P.J. (2007) Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. *Aquatic Toxicology*, **84** (2): 215–222.
- Xiao–Yu, H., Bei, W. y Xiao–Quan, S. (2003) Survey of phthalate pollution in arable soils in China. *Journal of Environmental Monitoring*, **5**: 649–653.
- Xing, B. y 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.P., Wu, L.S. y Chang, A.C. (2009) Adsorption and degradation of ketoprofen in soils. *Journal of Environmental Quality*, **38** (3): 1177–1182.

- Xu, J., Wu, L.S. y Chang, A.C. (2009) Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere*, **77** (10): 1299–1305.
- Xu, J., Wu, L., Chen, W. y Chan, A.C. (2008) Simultaneous determination of pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds and hormone in soils by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1202**: 189–195.
- Xu, Y., Nguyen, T.V., Reinhard, M. y Gin, K. Y–H. (2011) Photodegradation kinetics of *p*-*tert*-octylphenoxy–acetic acid and ibuprofen under simulated solar conditions in surface water. *Chemosphere*, **85** (5): 790–796.
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H. y Tanaka, H. (2010) Elimination and fate of selected micro–organic pollutants in a full–scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. *Water Research*, **44** (20): 5999–6010.
- Yamamoto, H., Nakamura, Y., Morigushi, S., Nakamura, Y., Honda, Yuta., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A. y Sekizawa, J. (2009) Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation and sorption experiments. *Water Research*, **43** (2): 351–362.
- Ying, G–G., Kookana, R.S. y Dillon, P. (2005) Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemical in aquifer material. *Water Research*, **37** (15): 3785–3791.
- Yu, J.T., Bower, E.J. y Coelhan, M. (2006) Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, **86**: 72–80.
- Zafiriou, O.C., Jousot–Dubien, J., Zepp, R.G. y Zikka, R.G. (1984) Photochemistry of natural waters. *Environmental Science and Technology*, **18** (12): 358A–371A.
- Zepp R.G. y Cline D.M. (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, **11**: (4) 359–366.
- Zepp, R.G., Schlotzhauser, P.F. y Sink, M.R. (1985) Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environmental Science and Technology*, **19** (1): 74–81.
- Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S.A., Tappen, B.J. y Li, H. (2010) Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, **81** (7): 954–960.
- Zhang, W.X., Bower, E.J. y Ball, W.P. (1998) Bioavailability of hydrophobic organic contaminants: effects and implications of sorption–related mass transfer on bioremediation. *Groundwater Monitoring and Remediation*, **18** (1): 126–138.
- Zhang, J., Shen, H., Wang, X., Wu, J. y Xue, Y. (2012) Effects of chronic exposure of 2,4–dichlorophenol on the antioxidant system in liver of freshwater fish *Carassius auratus*. *Chemosphere*, **55** (2): 167–174.
- Zhu, D., Hyun, S., Pignatello, J.J. y Lee, L.S. (2004) Evidence for π – π electron donor–acceptor interactions between π –donor aromatic compounds and π –acceptor sites in soil

organic matter through pH effects on sorption. *Environmental Science and Technology*, **38** (16): 4361–4368.