



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

**“MOVILIDAD DE DI (2-ETILHEXIL) FTALATO Y
NONILFENOLES EN TRES CLASES DE SUELO DEL VALLE
DE TULA”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA

AMBIENTAL – Suelo y Agua Subterránea

P R E S E N T A :

M. en I. Rosa María Concepción Murillo Torres

TUTORA:

DRA. BLANCA JIMÉNEZ CISNEROS

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO:

Presidente: DRA. CHRISTINA SIEBE GRABACH
Vocal DRA. BLANCA E. JIMÉNEZ CISNEROS
Secretario: DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA
1er. suplente DRA. MA. LAURA ORTIZ HERNÁNDEZ
2º suplente DRA. SILKE CRAM HEYDRICH

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

TUTORA DE TESIS:



DRA. BLANCA E. JIMÉNEZ CISNEROS

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada durante el periodo de estudio dentro del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, al igual que el financiamiento para las experimentaciones a través del proyecto CONACYT-519 “Estudio Científico Técnico para mejorar las condiciones de aplicación al suelo del agua residual para el riego del valle del Mezquital (manejo como un SAT, *Soil Aquifer Treatment*)”

A la **Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros**, por su apoyo en la dirección de este trabajo de tesis, por su paciencia, pero sobre todo por sus enseñanzas y ejemplo de vida.

A la **Dra. Alma Chávez Mejía**, por su apoyo y amistad incondicional.

Al **Dr. Richard Gibson**, por compartir sus conocimientos conmigo sobre todo en la parte de química analítica y cromatografía.

Al **M. en I. José Elias Becerril Bravo** por su apoyo en las técnicas de micro extracción en fase sólida.

A la **M. en C. Isaura Yáñez Noguez**, por su inducción y tiempo dedicado en las primeras experimentaciones en el cromatógrafo de gases.

A la **Dra. Ma. Teresa Orta**, por permitirme trabajar en su cromatógrafo al inicio de este proyecto.

A la **Dra. Christina Siebe**, por la orientación y apoyo durante este trabajo.

A la **Dra. Blanca Prado Pano** y al **M. en I. Juan Carlos Durán**, por su apoyo y gran colaboración en los artículos generados de este proyecto.

De manera especial quiero agradecer a Karina León Estrada, Sandra Marines Macías, a Cyntia Roque y a Patricio Fabián por su apoyo en los trabajos de laboratorio. Gracias por su esfuerzo y dedicación.

DEDICATORIA

A mi hijo Iván, quien vino a enriquecer mi vida y a llenarla de alegría;

A mis padres, con amor;

A Francisco, con cariño;

A mis hermanos Roberto, Eduardo, Arturo y Mónica, de quienes siempre recibo apoyo

A Verónica e Isabel, gracias.

Y porque este tipo de proyectos no se verían concluidos sin el ánimo, apoyo y compañía que proporcionan los amigos, deseo agradecer y dedicar este trabajo de forma especial a:

Alma Chávez, Margarita Cisneros, Tony Barrios, Catalina Maya, Alejandra Sandoval, Sra. Elena, Beatriz Ávila, Fernanda Rabel, Elias Becerril, Anemir Melo, Laura Quezada, Alejandro Hernández, Marcela Vázquez, Vanessa Silva, Carolina Reyes, Isaura Yañez, Soledad Lucario, Pedro Trinidad, Claudia Hernández, Neftalí Rojas, Norma Beltrán, Tania Gayosso, Sandra Marines, Cintia Roque, Héctor Patricio y a Rosario Naranjo.

Amig@s: GRACIAS POR SU AMISTAD

Rosa

CONTENIDO

RESUMEN	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	12
JUSTIFICACIÓN	12
PREMISAS	16
HIPÓTESIS	16
OBJETIVOS	16
OBJETIVO GENERAL	16
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
ALCANCES	17
METAS	17
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	18
REÚSO DEL AGUA RESIDUAL CON FINES DE ABASTECIMIENTO	18
SISTEMAS DE TRATAMIENTO NATURAL (<i>SOIL AQUIFER TREATMENT o SAT</i>)	20
COMPUESTOS ORGÁNICOS	21
ASPECTOS GENERALES DE LA CONTAMINACIÓN POR COMPUESTOS ORGÁNICOS	22
ATENUACIÓN NATURAL DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS	27
REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL VALLE DE TULA	28
ADSORCIÓN	28
ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	29
PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMA LOTE	30
PRUEBAS EN COLUMNAS EMPACADAS	30
CASO VALLE DE TULA	36
LOCALIZACIÓN	36
FISIOGRAFÍA	36
CLIMA	37
EDAFOLOGÍA	38
GEOLOGÍA	39
HIDROLOGÍA SUPERFICIAL	39
HIDROLOGÍA SUBTERRÁNEA	40
CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL Y DEL AGUA DE ABASTECIMIENTO DEL VALLE DE TULA	41
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA	42
SELECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS ESPECÍFICOS	42
TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN	45
MÉTODO DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE DEHP Y 4NP	53
MUESTREO DE AGUA PARA VERIFICAR LA PRESENCIA DE DEHP Y 4NP	57
SUELOS DEL VALLE DE TULA	58
SELECCIÓN DE SUELOS	59
MUESTREOS	63
PREPARACIÓN DE LOS SUELOS	65
TÉCNICAS ANALÍTICAS	66
ADSORCIÓN EN SUELOS DE DEHP Y 4NP	69
ESTUDIOS DE ADSORCIÓN EN SISTEMA POR LOTE	69
PRUEBAS EN COLUMNAS EMPACADAS	71
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	74
COMPUESTOS ORGÁNICOS	74
SELECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	74
TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	76
Concentraciones de DEHP y 4NP en agua residual y de manantial en el valle de Tula	78
SUELOS	80
CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS	80
ESTERILIZACIÓN DE SUELOS	83
PRUEBAS POR LOTE	86
PRUEBAS EN COLUMNAS EMPACADAS	88
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	93

RECOMENDACIONES.....	93
BIBLIOGRAFÍA	87
ANEXO.....	109

RESUMEN

El riego agrícola con agua residual es una práctica común a nivel mundial. En México, en el Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo, existe la zona más grande del mundo de riego agrícola con agua residual. Sin embargo, en este tipo de aguas se ha incrementado la concentración de contaminantes emergentes, tales como disruptores endócrinos, esto es un riesgo potencial de contaminación de acuíferos y del suelo. Algunos de éstos contaminantes pueden ser removidos del agua residual durante su paso a través del suelo por degradación y/o sorción. En este estudio se comparó la sorción y movilidad del Di 2 etil-hexil-ftalato (DEHP) y de 4-nonilfenol (4-NP) en tres diferentes clases de suelo (Leptosol, Vertisol y Feozem).

La experimentación se llevó a cabo en pruebas en batch para determinar la sorción y en columnas empacadas para evaluar la movilidad. Los suelos fueron caracterizados y esterilizados con rayos gamma para reducir la biodegradación durante la experimentación. Los compuestos DEHP y 4NP fueron cuantificados en un sobrenadante (batch) y lixiviados (columnas) por medio de cromatografía de gases con un equipo Agilent 6890N acoplado a un detector selectivo de masas, el método analítico usado fue el reportado Gibson *et al.*, (2007). Las pruebas en *batch* se realizaron con base en los lineamientos de la guía 106 de la OECD. Se realizaron pruebas independientes con las combinaciones de los tres suelos y los compuestos. En matraces Erlenmeyer se agregó suelo y DEHP o 4-NP en diferentes concentraciones. La sorción y los coeficientes de distribución K_d (L/kg) fueron normalizados con el contenido de carbón orgánico K_{oc} (L/kg).

Para las pruebas de movilidad se utilizaron columnas de vidrio borosilicato SR 25 AB (*Pharmacia Fine Chemicals*). Los compuestos fueron estudiados por separado en los tres suelos. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y con una columna testigo. El suelo se empacó en las columnas siguiendo el

procedimiento publicado por Smith y Hegazy (2006). Se simuló el riego inyectando pulsos de solución con el contaminante analizado, se recuperaron y cuantificaron los lixiviados. Los resultados en batch mostraron que el DEHP es rápidamente adsorbido en los tres suelos (K_d entre 1.8×10^4 y 4.2×10^4 L/kg), mientras que la sorción de 4NP fue menor NP (K_d entre 15 y 80 L/kg). La capacidad de sorción en los suelos fue Vertisol>Feozem>Leptosol para ambos compuestos. Sin embargo, los resultados en columnas mostraron mayor factor de retardo en el compuesto 4NP que en el DEHP. Esto sugiere una posible migración del DEHP a través del suelo por vía coloidal. Los resultados en columna fueron consistentes con lo observado en campo. Por lo que se concluye que el riesgo de contaminación del agua subterránea es más alto en suelo clase Leptosol que en Feozem y Vertisol y que el DEHP puede alcanzar los acuíferos antes que el 4NP.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El Distrito de Riego 03-Tula (DR03), ubicado en el Estado de Hidalgo, tiene una extensión de 51,825 ha (CONAGUA, 2010) y se riega, por inundación desde 1896 con agua residual sin tratar proveniente de la Ciudad de México, en una cantidad que actualmente asciende a 55 m³/s. Parte de esta agua, durante su recorrido por más de 858 km de canales, su almacenamiento en presas sin revestir y por el excedente del riego en las parcelas, se infiltra al suelo. Esta práctica provoca una recarga incidental del acuífero en una cantidad estimada por el *British Geological Survey* (CNA/BGS/LSHTM/UB, 1998) en más de 25 m³/s, misma que indujo a la elevación del nivel freático en más de 10 metros. Por ello, emergieron varios manantiales con gastos de entre 40 y 600 L/s, los cuales junto con el agua del subsuelo constituyen actualmente la única fuente de abastecimiento para cerca de 520 mil personas que habitan el Valle de Tula. El agua del subsuelo, recibe como único método de tratamiento, previo a su distribución municipal, la adición de cloro y con ello se cumple la mayoría de las veces con la norma de agua potable del país (NOM-127-SSA1-1994) así como con 288 parámetros adicionales, incluidos compuestos orgánicos, que recomienda la Organización Mundial de la Salud en sus criterios para agua destinada al consumo humano (WHO, 2004). Esto debido a que el agua residual, durante su transporte y almacenamiento en la infraestructura agrícola en canales, así como su paso a través del suelo, es depurada con eficiencias comparables a las obtenidas en una planta de tratamiento secundario e incluso terciario (Jiménez *et al.*, 1997). Sin embargo, diversos trabajos reportan en el agua de suministro la presencia de contaminantes emergentes¹ no considerados en la norma y criterios de agua potable y de los cuales se desconoce sus efectos de mediano y largo plazo sobre la salud y el medio ambiente (Gibson *et al.*, 2007 y Silva, 2008).

¹ Los contaminantes emergentes son definidos por Barceló (2003) como aquellos “contaminantes no regulados actualmente pero candidatos a serlo en un futuro como resultado de investigaciones complementarias de sus efectos potenciales a la salud humana y a los ecosistemas”.

La presencia de microcontaminantes orgánicos en el ambiente ha sido muy bien documentada (USEPA 2010). Sustancias farmacéuticamente activas, productos de cuidado personal, surfactantes y plastificantes han sido detectados en matrices acuáticas y en el suelo (Barceló and Petrovic; 2008 y Liu *et al.*, 2009). Aunque el nivel de concentración en el que se encuentran estos compuestos es del rango de $\mu\text{g/L}$ a ng/L , es suficiente para causar alteraciones en los organismos, tales como disrupciones en el sistema endocrino, resistencia a antibióticos y daños sistémicos diversos (Barceló y Petrovic; 2008 y Ghisari y Bonefeld-Jørgensen; 2009). La entrada de estos contaminantes emergentes al suelo puede ser a través de dos vías principales: la aplicación de biosólidos como mejoradores de suelo y el riego con agua residual mientras que el primero supone de lixiviación inicial de los contaminantes del biosólido hacia el suelo, cuya duración dependerá de las fuerzas de adsorción entre las moléculas y la matriz del biosólido (Nowak *et al.*, 2008; Siemens *et al.*, 2008); en la segunda los contaminantes son vertidos directamente en el suelo y su transporte a través del suelo dependerá exclusivamente de las propiedades fisicoquímicas tanto del suelo como de los compuestos. Tal es el caso del valle de Tula, donde el riego con agua residual durante varias décadas ha llevado a la acumulación de material orgánico en el suelo (USEPA, 2001), cuya composición va de carbohidratos simples y lípidos en la capa superficial del suelo a material humificado, como lignina, en las capas subyacentes (Fustec *et al.*, 1989). Di(2-ethylhexil) ftalato (DEHP) and 4-nonilfenol (4-NP) son moléculas no polares e hidrofóbicas, especialmente el DEHP (USEPA, 1999), por lo que se esperaría que fueran rápida irreversiblemente adsorbidas a la materia orgánica natural del suelo y en menor medida a los elementos minerales del mismo (arcillas y óxidos de hierro) (Björklund *et al.*, 2009).

Sin embargo, la presencia de DEHP y 4-NP detectada en muestras de agua subterránea (algunas tomadas a 20 m) sugiere que existen mecanismos favoreciendo el transporte de estos dos compuestos a través del suelo (Jiménez *et al.*, 2008). En este sentido, el objetivo de este trabajo es entender los factores que afectan el transporte de 4NP y DEHP, en tres diferentes suelos del Valle de Tula a través

de estudios de adsorción en lote y de experimentos en columnas empacadas ya que Rüetschi (2000) y Quanrud *et al.* (1996) indicaron que la adsorción junto con el proceso de biodegradación son los principales mecanismos de remoción de compuestos orgánicos por el suelo. Así mismo, se aplicó una modelación matemática para entender los fenómenos que llevan a la presencia de estos compuestos en el agua subterránea y elucidar qué propiedades del suelo afectan a dichos fenómenos.

El presente trabajo se organizó en seis capítulos, el primero, que es éste, describe la situación actual del reúso no intencional del agua residual para abastecimiento de agua en el valle de Tula, su problemática desde el punto de vista de los contaminantes emergentes y el hecho de que varios de éstos se han detectado en aguas de suministro a la población local. El segundo presenta la justificación del presente trabajo, los objetivos y alcances. El capítulo tres aborda el marco teórico que sirvió de apoyo al proyecto de investigación. En el capítulo cuatro se describe la metodología empleada para efectuar el muestreo, así como la preparación y el desarrollo de los ensayos experimentales. En el capítulo cinco se muestran los resultados experimentales y la discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo seis se puntualizan las conclusiones más relevantes de esta tesis doctoral y se aportan algunas recomendaciones.

CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

JUSTIFICACIÓN

A nivel mundial, el uso de aguas residuales para riego agrícola es una actividad comúnmente empleada para contrarrestar la falta del recurso hídrico (Saénz; 2003 y Blumenthal *et al.*, 1996). A pesar de que esta práctica conlleva beneficios como es el aumento de la productividad en los cultivos y el ahorro en fertilizantes también implica un riesgo potencial para la salud pública. Por una parte, si el agua no es tratada adecuadamente, tanto los agricultores expuestos al agua residual como los consumidores de los cultivos se encuentran en riesgo por microorganismos patógenos, metales pesados y contaminantes emergentes (disruptores endócrinos y fármacos) que se encuentran en el agua. Por otra parte, la infiltración del agua por medio del riego introduce al suelo los contaminantes emergentes.

En el caso del Valle de Tula, estudios realizados por Jiménez *et al.*, (1999) y Sotomayor (1998) detectaron en el agua del acuífero diversos compuestos orgánicos, los cuales no todos pudieron ser identificados. Para evaluar su efecto, realizaron pruebas de toxicidad con la bacteria *Photobacterium phosphoreum* en las muestras con mayor concentración de carbón orgánico total (COT), los resultados fueron negativos. Por ello, concluyeron que los altos contenidos de COT en algunos puntos podrían estar asociados con la presencia natural de ácidos fúlvicos o húmicos, o bien, a otro tipo de contaminantes, que deberían ser identificados. De acuerdo con esto Murillo *et al.*, (2006), al analizar muestras de agua residual proveniente de los Emisores (Central y de Gran Canal) del agua de riego de canales y del agua de pozos de suministro y de manantiales (Cerro Colorado y Tezontepec), mostraron la presencia de 204 compuestos orgánicos semivolátiles, asociados a 28 grupos funcionales. De ellos, se destacó la presencia de hidrocarburos, ftalatos, hormonas, vitaminas, pesticidas y otros como el eucalipto, alcanfor y la cafeína. Muchos de estos compuestos no habían sido detectados en los estudios

previos. La evidencia de la presencia de contaminantes emergentes en aguas de consumo humano del Valle de Tula fue confirmada por los trabajos de Gibson *et al.*, (2007) y Silva (2008) quienes detectaron y cuantificaron algunos contaminantes emergentes, éstos fueron: siete fármacos ácidos (ácido clofíbrico, ácido salicílico, ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, ketoprofeno y gemfibrozil) y diez disruptores endócrinos (pentaclorofenol, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 4-nonilfenoles, triclosán, bisfenol-A, DEHP, butilbencilftalato, estrona, 17β -estradiol y 17α -etinilestradiol), tanto en agua residual como en agua de abastecimiento de manantiales y pozos. En ese trabajo se concluyó que de los disruptores endócrinos presentes, el DEHP y el 4NP, fueron los compuestos encontrados en mayor concentración en el agua residual incluso con valores superiores a los reportados en Europa y Canadá (Birkett y Lester, 2003; Comision for European Communities, 2004; Zhang *et al.*, 2006; Verliefde *et al.*, 2007; Gatidou *et al.*, 2007). Dichos compuestos también fueron detectados en las fuentes de abastecimiento, aunque el nivel de concentración en el que se encuentran estos compuestos es del rango de $\mu\text{g/L}$ a ng/L es suficiente para causar alteraciones en los organismos, tales como disrupciones en el sistema endocrino, resistencia a antibióticos y daños sistémicos diversos (Barceló y Petrovic; 2008 y Ghisari y Bonefeld-Jørgensen; 2009). Su persistencia en el ambiente acuático junto con su continua descarga al suelo, podrían ser un factor que a largo plazo permita un aumento en la concentración de estos compuestos en las fuentes de abastecimiento en niveles alarmantes.

En años recientes, se han realizado varias investigaciones enfocadas en el estudio de la introducción de contaminantes emergentes al suelo. Gran parte de estas investigaciones se centran en la lixiviación de los contaminantes emergentes al suelo por la vía de disposición de biosólidos como mejoradores de suelo, cuya persistencia dependerá de las fuerzas de adsorción entre las moléculas de los compuestos y la matriz del biosólido (Nowak *et al.*, 2008; Siemens *et al.*, 2008). Sin embargo, muy pocas investigaciones abordan el estudio de contaminantes emergentes en suelo como consecuencia del riego

con agua residual, donde los contaminantes son vertidos directamente en el suelo. Tal es el caso del valle de Tula, donde el riego con agua residual durante varias décadas ha llevado a la acumulación de material orgánico en el suelo (USEPA, 2001), cuya composición va de carbohidratos simples y lípidos en la capa superficial del suelo a material humificado, como lignina, en las capas subyacentes (Fustec *et al.*, 1989). Di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) and 4-nonilfenol (4-NP) son moléculas no polares e hidrofóbicas (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), especialmente el DEHP (USEPA, 1999), por lo que se esperaría que fueran rápida irreversiblemente adsorbidas a la materia orgánica natural del suelo y en menor medida a los elementos minerales del mismo (arcillas y óxidos de hierro) (Björklund *et al.*, 2009).

Sin embargo, la presencia de DEHP y 4-NP detectada en muestras de agua subterránea (Jiménez *et al.*, 2008), (algunas tomadas a 20 m de profundidad) sugiere que existen mecanismos favoreciendo el transporte de estos dos compuestos a través del suelo. En este sentido, el objetivo de este trabajo es entender los factores que afectan la movilidad de 4-NP y DEHP, en tres diferentes suelos del Valle de Tula a través de estudios de adsorción en lote y de experimentos en columnas empacadas ya que Rüetschi (2000) y Quanrud *et al.* (1996) indicaron que la adsorción junto con el proceso de biodegradación son los principales mecanismos de remoción de compuestos orgánicos por el suelo. Así mismo, se aplicó una modelación matemática para entender los fenómenos que llevan a la presencia de estos compuestos en el agua subterránea y elucidar qué propiedades del suelo afectan a dichos fenómenos.

Tabla 0.1 Propiedades físicas y química de algunos contaminantes emergentes (Silva, 2008)

Disruptores endocrinos	Log k_{ow}	Solubilidad (mg/L a 25-30°C)	Peso molecular (g/mol)	Presión de Vapor (mm Hg)	Constante de la Ley de Henry ($atm \cdot m^3/mol$)	pka	Mecanismo de atenuación en agua y/o suelo	Referencia
DEHP	4.8 - 7.9	3.4×10^{-4}	390.5	6.2×10^{-8}	1.71×10^{-5}	ND	Adsorción	Byrns 2001 Birkett y Lester, 2003
4NP	4.5	5.4	220.4	-	11.02	ND	Biodegradación anaerobia	Stackelberg <i>et al.</i> , 2007 Birkett y Lester, 2003
Pentaclorofenol	5.0	2000	266.4	1.5×10^{-5}	2.4×10^{-8}	4.7	Adsorción y Fotólisis a pH 7.3	Rouse, 1990; Davies y Dobbs, 1984; Castillo <i>et al.</i> , 1998
Butilbencilftalato	4.7	3	312.4	8.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}		Biodegradación aerobia/ adsorción	Staples, 1997
17 β -estradiol	4.0	13	272.4	1.26×10^8	6.3×10^{-7}	10.71	Biodegradación/adsorción	Bodzek <i>et al.</i> , 2006; Lai <i>et al.</i> , 2002
Triclosán	4.8	12	289.6	-	ND	ND	Fotólisis	Reiss <i>et al.</i> , 2001
Bisfenol-A	3.4	120 (pH=7)	228	4×10^8	1×10^{10}	ND	Biodegradación/sedimentación	Birkett y Lester, 2003
17 α -etinilestradiol	3.7/4.2	4.8	296.4	2.67×10^9	3.8×10^{-7}	10.46	Biodegradación/adsorción	Bodzek <i>et al.</i> , 2006; Ying <i>et al.</i> , 2003; Lai <i>et al.</i> , 2002
Estrona	3.1	13	270.4	1.42×10^7	3.80×10^{-10}	10.71	Biodegradación/adsorción	Birkett y Lester, 2003
2,4-D	2.8	540-890	221	0.4	4.74×10^{-10}	2.64	Biodegradación	

ND= No disponible

PREMISAS

El agua de suministro municipal de Tula contiene compuestos orgánicos denominados contaminantes emergentes (Silva, 2008, Gibson *et al.*, 2007; Elizalde, 2003; Jiménez *et al.*, 1999; Sotomayor, 1998; CNA, *et al.*, 1998 y Cifuentes *et al.*, 1999) mismos que provienen de las aguas residuales usadas para el riego de la región, ello implica que no son totalmente retenidos o transformados durante su paso a través del suelo.

- En la literatura se señala que la remoción de compuestos orgánicos en suelos se realiza principalmente por los procesos de adsorción y biodegradación (Amy y Drewes, 2007; Quanrud *et al.*, 2007; Nema *et al.*, 2001; Rüetschi, 2000 y Quanrud *et al.*, 1996).

HIPÓTESIS

La capacidad de adsorción de los suelos clase Vertisol, Leptosol y Feozem es diferente y por ello retienen contaminantes emergentes con eficiencias distintas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de adsorción del DEHP y de los 4NP en suelos clase Vertisol, Leptosol y Feozem del Valle de Tula.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selección de dos compuestos a evaluar con base en un modelo de “fugacidad”

- Seleccionar y validar los métodos de extracción, detección y cuantificación para los dos compuestos.
- Determinar los coeficientes de adsorción en las tres clases de suelo mencionados para el DEHP y el 4NP.
- Implementar sistemas de columnas empacadas que simulen experimentalmente la movilidad de los compuestos.

ALCANCES

- Se estudiaron tres clases de suelo del valle de Tula.
- Se evaluó la adsorción de dos compuestos orgánicos emergentes.

METAS

- Contar con la información acerca del comportamiento de absorción de los dos compuestos interactuando con los suelos en sistema por lote.
- Tener conocimiento acerca de la movilidad de los compuestos en columnas de suelo empacado.

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se resume lo más relevante de la recopilación y revisión de información de temas relacionados con el trabajo de tesis. El primer apartado aborda el tema del reúso del agua residual con fines de abastecimiento de agua potable, ya que de manera no intencional el agua residual de la Ciudad de México se depura por su paso a través del suelo y de forma indirecta se utiliza para consumo humano. El tratamiento natural observado se da por la infiltración de agua residual al suelo, el cual cumple la función de filtro y amortiguador de contaminantes. Este fenómeno se ha empleado en sistemas de tratamiento conocidos en el mundo como *Soil Aquifer Treatment* (SAT por sus siglas en inglés); es por ello, que el segundo apartado de este capítulo describe las bases teóricas de este tipo de sistemas. En el tercer apartado se resumen los datos e investigaciones más relevantes en torno a la presencia de contaminantes emergentes en el ambiente y en el suelo. En el cuarto, se resumen los factores que afectan la adsorción de compuestos orgánicos en suelo y su movilidad en el suelo. Y finalmente en el quinto se presentan las características del valle de Tula.

REÚSO DEL AGUA RESIDUAL CON FINES DE ABASTECIMIENTO

El aumento de la población a nivel mundial, junto con el incremento registrado en la necesidad para abastecerla de agua, han hecho que las fuentes de suministro convencionales sean insuficientes para atender la demanda actual. Por otra parte, a nivel mundial se estima que el 80% del agua “fresca” se destina a la agricultura (Evans y Sadler, 2008). Ello, ha llevado a que numerosas poblaciones se planteen el reúso del agua residual como una fuente alternativa de suministro, sobre todo para la agricultura (Hamilton *et al.*, 2005; Carr *et al.*, 2004; Mujeriego, 1990; Foster y Chilton, 1995). Este reúso de las aguas residuales provoca la infiltración del agua residual cuando el suelo es permeable hacia los acuíferos. En el caso del reúso para la agricultura, el agua residual implica un riesgo potencial

para la salud pública tanto de agricultores como para los consumidores de cultivos contaminados por la presencia de microorganismos patógenos, metales pesados y compuestos orgánicos en el agua de riego (Gibson et al., 2007; Siemens *et al.*, 2008; Siebe y Fischer, 1995)

En México, se señalan a la región de León, Guanajuato y al Valle de Tula como zonas donde se infiltra agua residual hacia los acuíferos (Foster *et al.*, 2003). Específicamente en el Valle de Tula, se utilizan desde 1896, aguas residuales de origen doméstico, industrial y pluvial que se generan en la capital del país para regar lo que se considera el área más grande del mundo regada con aguas residuales: 84,500 ha (CONAGUA, 2006) y comprende los Distritos de Riego 03 (Tula), 100 (Alfajayucan) y 25 (Ixmiquilpan) (Tabla 0.1). El agua residual empleada en el riego se infiltra al suelo y a su paso se depuran contaminantes. El agua infiltrada se combina con el agua local de acuíferos y se utiliza como única fuente de suministro para los pobladores del lugar. Antes de su distribución recibe como único método de potabilización la adición de cloro y con ello se cumple, la mayoría de las veces, con la norma de agua potable del país (NOM-127-SSA1-2000) así como con otros 288 parámetros adicionales, incluidos compuestos orgánicos señalados por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2004). Sin embargo, la literatura reporta que en las aguas de abastecimiento hay presencia de compuestos orgánicos no considerados en las normas de agua potable y de los cuales se desconoce sus efectos adversos de mediano y largo plazo sobre la salud y el medio ambiente (Silva, 2008; Gibson *et al.*, 2007; Elizalde, 2003; Jiménez *et al.*, 1999; Sotomayor-Garza, 1998; *British Geological Survey et al.*, 1998 y Cifuentes *et al.*, 1997).

Tabla 0.1 Superficie regada con agua residual en los tres Distritos del valle de Tula (CONAGUA, 2010),

Distrito de Riego	Superficie, ha	No. de usuarios	Valor de la cosecha M\$/año
Tula, DR 003	51,825	18,317	773
Alfajayucan, DR100	40,473	9,905	506
Ajacuba, DR 112	8,500	1,845	44
TOTAL	84,500	51,107	1,455

Lo que destaca de la situación anteriormente descrita, es el reúso no intencional de las aguas residuales para consumo de la población. Si bien, la condición en las fuentes de abastecimiento del Valle de Tula no es grave aún, existe preocupación, pues se desconoce si la capacidad natural de los suelos para la depuración pueda ser en un futuro rebasada o, simplemente, se detenga. De ahí, la importancia del estudio integral de los mecanismos de depuración del agua residual para tomar acciones que garanticen un suministro seguro de agua a más de 520,000 habitantes del Valle de Tula. El proceso de depuración que se observa es semejante al empleado en los sistemas naturales de tratamiento denominados *Soil Aquifer Treatment*.

SISTEMAS DE TRATAMIENTO NATURAL (*SOIL AQUIFER TREATMENT* o *SAT*)

El *SAT* es un sistema de tratamiento natural en el cual, el agua residual, previamente tratada, se infiltra al suelo con el fin de ser depurada en la zona no saturada o vadosa. El uso del sistema *SAT* ha cobrado gran importancia a nivel mundial, donde el concepto de reúso se plantea como necesario y fundamental para el manejo de los recursos hídricos. Actualmente, existen instalaciones productivas que utilizan el sistema *SAT* en Israel, Estados Unidos y España, cuya operación por décadas ha demostrado capacidad para remover efectivamente diversos contaminantes de las aguas residuales (Amy y Drewes, 2007; Oren *et al.*, 2007; Fox *et al.*, 2006; Clara *et al.*, 2004; Quanrud, *et al.*, 2003, entre otros)

Las interacciones del agua, suelo, plantas, microorganismos y atmósfera con el agua residual, se manifiestan mediante procesos físicos, químicos y biológicos que transforman o inactivan los contaminantes. Estos fenómenos son muy similares a los utilizados en las plantas de tratamiento en los procesos de filtración, de sorción, el intercambio iónico, la precipitación, la oxidación, la reducción química y biodegradación (Downs, 2000; Drewes *et al.*, 2000; Pyne, 1994; Bouwer *et al.*, 1998; Oron, 2001). Además, en el suelo se presentan procesos de depuración por fotosíntesis, fotooxidación y asimilación por plantas y cultivos (Metcalf y Eddy, 1995). De manera análoga a los sistemas SAT, el suelo del Valle de Tula, remueve o transforma por los procesos mencionados, gran parte de los contaminantes contenidos en las aguas residuales (Downs *et al.*, 2000; Friedel *et al.*, 2000; Siebe y Cifuentes, 1995).

COMPUESTOS ORGÁNICOS

A nivel mundial, existe una gran cantidad de compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales, Kolpin *et al.* (2002) señalan que existen más de 70,000 compuestos sintéticos de uso diario. Para algunos de ellos, se conocen relativamente bien sus efectos y métodos de remoción por lo que se encuentran regulados por diversos organismos e instituciones internacionales y nacionales como son la Organización Mundial de la Salud, *United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA)*, *Commission for European Communities* y la Secretaría de Salud. Sin embargo, existen otro tipo de compuestos orgánicos no legislados, denominados contaminantes emergentes y de los cuales se conoce poco sus efectos tóxicos (a mediano y a largo plazo) y casi nada de su comportamiento. Los contaminantes emergentes son definidos por Barceló (2003) como aquellos “contaminantes no regulados pero candidatos a serlo en el futuro por sus posibles efectos potenciales a la salud humana y a los ecosistemas”, forman parte de productos de uso diario, como son fármacos, productos para el

cuidado e higiene personal, así como compuestos con efectos de disrupción endocrina como son los aditivos de gasolinas, plastificantes y detergentes, entre otros. El estudio de la presencia de los compuestos orgánicos emergentes en el ambiente ha cobrado gran interés en las últimas dos décadas. Estos estudios se han realizado principalmente en ecosistemas acuáticos de Estados Unidos (Kolpin *et al.* 2002) y de Europa (Barceló, 2003) con la finalidad de establecer límites en sus descargas y consumos a nivel mundial (Suthersan y Payne, 2005).

ASPECTOS GENERALES DE LA CONTAMINACIÓN POR COMPUESTOS ORGÁNICOS

La producción de compuestos orgánicos sintéticos se ha incrementado de manera proporcional al crecimiento de la población, al aumento de la demanda y consecuentemente de la industria productora de nuevos materiales y productos. A pesar del aspecto positivo de progreso que conlleva su uso representan por su alta incidencia un problema de contaminación de la atmósfera, la hidrosfera, los suelos y de los sedimentos (Galán *et al.*, 2003). En el caso de los contaminantes emergentes, su característica más relevante es que no necesariamente tienen que persistir en el ambiente para causar efectos negativos, ello debido a que las elevadas tasas de transformación/renovación pueden ser compensadas por su continua introducción al ambiente (Barceló, 2003).

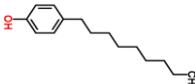
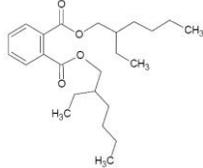
De manera general, los contaminantes emergentes de origen antropogénico entran al ambiente a través de los efluentes derivados de los procesos de manufactura, la inadecuada disposición de los mismos, por derrames accidentales y por consumo y su desecho a través de la orina. Se considera que las aguas residuales municipales son el principal aporte al ambiente, ya que la mayoría de las plantas de tratamiento no eliminan estos contaminantes ni sus metabolitos y pueden, por lo mismo, entrar a los ecosistemas acuáticos y al agua subterránea (Kümmerer, 2004).

De los reúsos de agua residual municipal, el uso para riego agrícola es el más común en todo el mundo; en primer término debido a la alta demanda de agua por esta actividad y en segundo, por la carencia misma del recurso en zonas donde se requiere el riego. En países desarrollados, el reúso agrícola se practica empleando siempre agua tratada a nivel secundario como mínimo. En contraste, en países en desarrollo, muchas veces se emplea agua residual sin tratamiento alguno o parcialmente depurada. Ello ocurre tanto en países con escasos recursos hídricos como en zonas con agua en abundancia, simplemente por la falta de saneamiento (Jiménez *et al.*, 2010). No existe un inventario completo sobre el reúso de agua para riego agrícola, pero se estima que a nivel mundial se practica en 7% de la superficie total bajo riego, es decir, en 20 millones de hectáreas (WHO, 2006); aunque esta proporción sería mucho mayor si sólo se consideran los países en desarrollo. Para poner en perspectiva la importancia del empleo del agua residual sin tratar Jimenez y Asano (2008) señalan que ésta es 6 veces mayor en términos de área que el empleo de agua tratada y 10 veces en términos de volumen. Dado que en un futuro se espera que el reúso de agua incremente por diversos motivos, incluido el cambio climático (Bates *et al.*, 2008), preocupa el posible ingreso de contaminantes emergentes al ambiente por el uso de agua residual tratada o sin tratar, ya que en ambas se encuentran los contaminantes emergentes, aunque en menores concentraciones en la primera. En particular preocupa que por este medio se contaminen fuentes de suministro ubicadas cerca de los terrenos de cultivo. Los contaminantes emergentes son compuestos que recientemente han captado la atención científica por encontrarse ampliamente distribuidos en el ambiente, casi siempre en concentraciones muy bajas. Esta preocupación radica en que estos contaminantes han sido relacionados con daños sistémicos y con procesos de disrupción endocrina de tipo sexual en diversas especies acuáticas, aves y ocasionalmente en mamíferos (Oaks *et al.*, 2004; Fent *et al.*, 2006; Boehme *et al.*, 2010; Planelló *et al.*, 2011). Los compuestos que se catalogan como contaminantes emergentes son muy diversos. Entre éstos se encuentran el di(2-etilhexil)ftalato (DEHP) y el 4-nonilfenol (4-NP) cuya ubicuidad ha sido

evidenciada al encontrarlos con frecuencia en agua residual, agua superficial y el suelo de diversas partes del mundo (Barceló y Petróvic, 2008; Clarke *et al.*, 2011; Chávez *et al.*, 2011). Las principales características de estos compuestos se muestran en el

Cuadro 1.

Cuadro 1 Características físicas y químicas del DEHP y el 4NP

Compuesto	PM (g/mol)	pK _a	Solubilidad en agua (mg/L)	log K _{ow}	H (Pa m ³ /mol)
4-NP					
	220	10.3	5.43	4.5	0.17
DEHP					
	391	-	4.1 x 10 ⁻²	7.5	0.84

PM: peso molecular

pK_a: constante de disociación ácida

log K_{ow}: logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua

H: constante de la Ley de Henry

El DEHP es un éster del ácido ftálico, usado como agente plastificante, poco soluble en agua pero muy soluble en sangre y en lipoproteínas (BGS, 2011). El DEHP se considera carcinógeno, mutagénico, disruptor endócrino y contaminante ambiental prioritario (USEPA, 2010; USEPA, 2011). La

Organización Mundial de la Salud (OMS) establece un valor máximo permisible en agua para consumo humano de 8 µg/L (WHO, 2011). Por su parte, el 4NP es ampliamente usado en pesticidas agrícolas y se reporta como metabolito de la degradación anaerobia de detergentes. Es un compuesto medianamente polar, anfipático, persistente en sedimentos y con alta tendencia a la bioacumulación. Los efectos en la salud por la exposición a este compuesto han sido demostrados en condiciones de laboratorio (Bärlocher *et al.*, 2011; Migliarini *et al.*, 2011). En los organismos, el 4NP puede mimetizar a las hormonas estrogénicas, induciendo mutaciones principalmente en organismos acuáticos (Verderame *et al.*, 2011). A pesar de lo anterior, la OMS no contempla aún este compuesto dentro de sus criterios para agua de consumo humano.

Los mecanismos involucrados en la retención y movilidad en el suelo del DEHP y el 4NP no han sido aún bien elucidados. Por ser hidrofóbicos ($\log K_{ow} > 2$, Van Deuren *et al.*, 1997), ambos compuestos podrían ser retenidos en el suelo por partición hacia la materia orgánica durante el riego con agua residual. Sin embargo, la fracción mineral del suelo también puede jugar un papel importante, ya que en función del pH, el contenido y clase de arcillas y/o de óxidos de hierro se puede favorecer la adsorción mediante otros fenómenos como los electrostáticos. La adsorción de esta clase de compuestos no solo ocurre en el suelo, sino que los contaminantes pueden adsorberse en las partículas coloidales y la materia orgánica disuelta en el agua (Sirivithayapakorn y Limtrakul, 2008). Xu *et al.* (2008) han encontrado retención del DEHP en el horizonte superficial del suelo, donde hay mayor contenido de materia orgánica. Para el 4NP y sus isómeros se ha reportado la adsorción en sedimentos, siendo mayor conforme aumenta el contenido de sales iónicas, así como la concentración y aromaticidad de los ácidos húmicos en la composición de la materia orgánica del sólido (Li *et al.*, 2011). Más aún, Brown *et al.* (2009) determinaron una baja movilidad del 4NP en suelos mejorados con biosólidos, en los que se cumplen las condiciones arriba mencionadas. A pesar de todo lo anterior,

existen diversos trabajos que reportan la presencia de ambos compuestos en cuerpos de agua cercanos a sitios de riego con agua residual (Siemens *et al.*, 2008; Gibson *et al.*, 2007), por lo que se advierte la necesidad de entender con más detalle los mecanismos mediante los cuales estos compuestos pueden ser retenidos o movilizados en el suelo.

Estudios realizados por Elizalde (2003), Gibson *et al.* (2007), Silva (2008) y Jiménez *et al.* (2008) reportaron la presencia de algunos contaminantes emergentes en el agua de abastecimiento del Valle de Tula, mismos que no son considerados en las normas de agua potable (Tabla 0.2).

Tabla 0.2 Disruptores endócrinos detectados por arriba de los límites de cuantificación

(Silva, 2008; Gibson, *et al.*, 2007)

Municipios	Fuente de abastecimiento (ng/L)	4NP (ng/L)	Triclosán (ng/L)	Bisfenol-A (ng/L)	Butilbencilftalato (ng/L)	DEHP (ng/L)	Estrona (ng/L)	17 β -estradiol (ng/L)
Tula de Allende	Manzanitas No.1	<LDD	<LDD	<LDD	1.64	<LDD	<LDD	
	Iturbe	9.46	0.65	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.02
	San Francisco Bojay	13.0	0.55	1.3	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Tezontepec	El Pueche	2.93	0.5	<LDD	<LDD	92.5	0.35	0.07
	Cerro Colorado	1.82	0.76	2.15	4.46	70.45	0.26	0.06
Francisco I. Madero	El Rosario	<LDD	0.6	2.9	<LDD	<LDD	0.21	0.05
	El Mexe	8.34	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	0.24	0.06
San Salvador	Teofani	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
	Caxuxí	2.52	0.77	<LDD	<LDD	103.6	<LDD	<LDD
	San Salvador	3.01	0.8	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Actopan	Bothibají No. 1	5.02	1.1	1.55	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
	San Isidro	4.07	1	1.0	1.77	<LDD	<LDD	0.04
	Pozo Grande	3.86	0.3	1.34	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
Límite de detección LDD		0.5	0.1	0.25	0.5	25.0	0.01	0.005
Límite de cuantificación LDC		1.0	0.3	0.5	1.5	50.0	0.03	0.01

Lo importante de destacar del trabajo de Gibson *et al.* (2007) y Silva (2008) es que las concentraciones detectadas en el agua residual de DEHP, 4NP, bisfenol-A, triclosán, estrona y estradiol se encontraron

por arriba de las reportadas en Europa y Canadá (Voguelang *et al.*, 2006; Lagana *et al.*, 2004; Gómez *et al.*, 2007; Samsøe *et al.*, 2004; Servos *et al.*, 2005; Ternes *et al.*, 2007).

ATENUACIÓN NATURAL DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Un aspecto importante del que es parte esta investigación son los procesos de atenuación natural de los compuestos orgánicos (Tabla 0.3). Ésta puede presentarse por diferentes mecanismos tales como biodegradación, transformaciones químicas, dilución, dispersión o adsorción en el suelo (EPA, 1996, Kümmerer, 2004; Birkett y Lester, 2003). En este sentido la literatura señala que la remoción de compuestos orgánicos en suelos se realiza principalmente por biodegradación y adsorción (Amy y Drewes, 2007; Quanrud *et al.*, 2007; Grünheid, *et al.*, 2005; Nema *et al.*, 2001; Rüetschi, 2000 y Quanrud *et al.*, 1996).

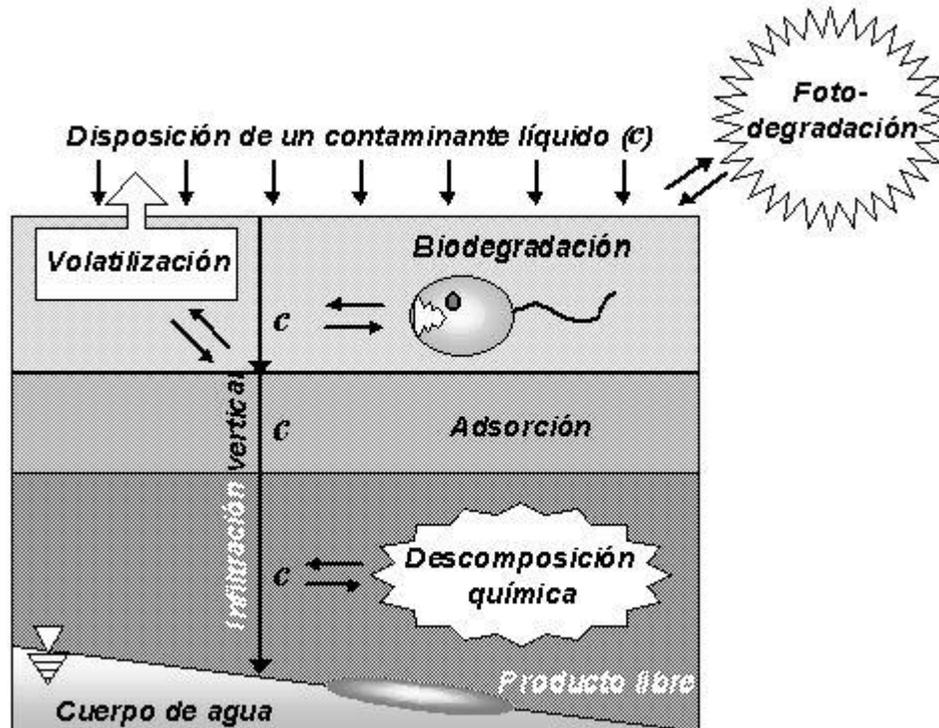


Tabla 0.3 Diagrama de algunos procesos importantes que influyen en el destino y transporte de un contaminante (c) durante su infiltración vertical en el suelo (Eweis *et al.*, 1998).

REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL VALLE DE TULA

Específicamente en el Valle de Tula, Downs *et al.* (2002) mencionan que la remoción de compuestos orgánicos y otros contaminantes durante la infiltración al suelo ocurre por adsorción en la materia orgánica del suelo y superficies minerales presentes mientras que la biodegradación ocurre en suelo y sedimento. El suelo irrigado parece actuar como un sistema lento de filtración por arena con actividad biológica significativa y tiempo de residencia en el orden de varias horas a unos días. La dispersión horizontal amplía el potencial de evaporación (2,087 mm media anual) y la alta intensidad de la luz del sol facilita la evaporación del agua, la volatilización de xenobióticos ligeros y la remoción de los compuestos fotoreactivos por fotólisis. Considerando la alta carga y más de diez décadas de irrigación con aguas residuales en el Valle de Tula, la remoción de los contaminantes por infiltración-flujo del agua subterránea es sorprendentemente efectiva; los filtros de arena de carga lenta que hay en las plantas de tratamiento no funcionan tan bien ni por tanto tiempo, lo que sugiere que en el Valle de Tula existen condiciones de operación poco usuales y eficientes que merecen una investigación más completa.

ADSORCIÓN

La adsorción es la atracción y retención de un compuesto (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente), generalmente en sistemas líquido/sólido o gas/sólido (Bennett, 2004). La adsorción es un mecanismo de atenuación ampliamente reconocido, que se origina en las interacciones fisicoquímicas de los solutos hidrofóbicos e hidrofílicos con superficies de los minerales o con la materia orgánica de los sedimentos y suelos. La adsorción es afectada por las propiedades del soluto, del suelo y las

condiciones ambientales. Es un proceso que involucra a las interacciones electrostáticas de los grupos de contaminantes cargados positivamente con las cargas negativas de la materia orgánica contenida en los suelos (Cirja *et al.*, 2007). La estructura química del compuesto generalmente dicta el mecanismo y la magnitud de la adsorción.

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

La adsorción es uno de los procesos que controlan la remoción de compuestos orgánicos en suelos (Amy y Drewes, 2007, Smernik, 2005; Angley *et al.*, 2002). De acuerdo con Nelson *et al.*, 2000 el transporte de los contaminantes orgánicos en el suelo está determinado por diferentes factores como son la naturaleza de los compuestos, la profundidad del perfil del suelo y la variación de las características del suelo (Tabla 0.4). De hecho, los contaminantes tienen la capacidad de formar complejos con la materia orgánica, mismos que se pueden romper y reabsorber en los suelos. Así, los compuestos con un coeficiente octanol-agua $K_{ow} > 3$ pueden ser removidos por adsorción en arena hasta en un 80% aunque en la práctica los valores de remoción suelen ser altamente variables y no consistentes. Nakada, *et al.* (2007) menciona que la hidrofobicidad es un factor importante que favorece la adsorción, este factor afecta también la movilidad de contaminantes en suelos ya que los compuestos más hidrofóbicos son los que pueden quedar adsorbidos a las partículas del suelo (Lee, *et al.*, 2002). Sin embargo, no sólo los compuestos hidrofóbicos son retenidos en suelos. En efecto, Ahmad *et al.*, (2005) estudiaron la adsorción de pesticidas hidrofílicos en suelos encontrando que muchos de ellos poseían elevados coeficientes de biodegradación. La mayoría de los estudios de adsorción de compuestos orgánicos en suelos se enfocan a pesticidas, tales como: atrazina, fluometurón carbofurán, fomesafen, glifosato, 2,4-D (Villada, 2006; Krutz *et al.*, 2004; DeSutter *et al.*, 2003; Ranking *et al.*, 2003; Candela *et al.*, 2003; Castillo, *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2003; Prata *et al.*, 2003;

Guillén, 2001), o bien, a precursores de producción de plaguicidas como lo son el 2,4-diclorofenol (Yang *et al.*, 2004), y a compuestos de uso industrial como el TCE y MTBE (Quinlivan *et al.*, 2005).

Tabla 0.4. Trabajos recientes en el estudio de adsorción y suelos

Autor(es)	Adsorbente	Adsorbato
Zhang <i>et al.</i> , 2007	Sólidos sintéticos	Surfactantes
Hernández <i>et al.</i> , 2007	Suelos del mediterráneo	Diazinon, Dimatoato, malation y metidation
Indraratne <i>et al.</i> , 2007	Arcillas modificadas	Catecol e hidroquinona (dihidroxibencenos)
Guillén, 2006	Suelos	Atrazina
Pavoni, <i>et al.</i> , 2006	Carbón activado	14 organoclorados
Bodmann <i>et al.</i> , 2004	Oxisol (suelo)	ácidos húmicos
Ying, <i>et al.</i> , 2003	Sedimentos	5 disruptores endócrinos (bisfenol A, 17 β estradiol, 17 a ethinilestradiol, 4ter octilfenol, 4 n nonilfenol)
Candela, <i>et al.</i> , 2003	Arenas limosas	2,4 - D
Guo, <i>et al.</i> , 2003	Suelos chinos	Fomefasen (plaguicida)

PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMA LOTE

De acuerdo con Mansell *et al.* (2004), las pruebas *batch* proporcionan información sobre el potencial de sorción entre el adsorbente (suelo) y el adsorbato (compuesto orgánico). El estudio de la adsorción es posible mediante el conocimiento de su isoterma correspondiente, que es la curva de concentración adsorbida por gramo de adsorbente contra concentración de soluto en equilibrio durante un proceso a temperatura constante, es decir, la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante.

PRUEBAS EN COLUMNAS EMPACADAS

Los ensayos o simulación en laboratorio en columnas empacadas con suelo son una forma eficiente de estudiar los procesos de movilidad o retención de los compuestos orgánicos. Por ejemplo: Rüetschi

(2000) estudió la remoción del carbono orgánico disuelto en un SAT, utilizó columnas de acero inoxidable en el laboratorio. Concluyó que las dos terceras partes de la remoción ocurren en la zona no saturada por adsorción y el resto en la superficie del suelo por biodegradación. Las características físicas de las columnas para estudiar la adsorción varían de acuerdo con el tipo de contaminante (adsorbato) y el material que lo remueve (adsorbente). Teóricamente, se considera que el diámetro de la columna debe ser por lo menos 10 veces el diámetro de la partícula de mayor tamaño del suelo (2mm) y su altura debe ser por lo menos dos veces el tamaño del diámetro (*Department of the Army*, 1986). La Tabla 0.5 resume algunos resultados de trabajos al respecto y que son similares al presente estudio.

La Tabla 0.5 muestra la variedad de materiales y longitudes usadas en estudios relacionados a la capacidad de adsorción de diferentes matrices (suelo, carbón activado, arcillas) y el material de la columna (vidrio, acero o PVC) está en función del contaminante por analizar, es decir, para estudio de microorganismos, materia orgánica y metales pesados las columnas son mucho más largas llegando hasta los 2.5 metros (Castillo, *et. al.*, 2000), mientras que para el estudio de compuestos orgánicos se utilizan columnas cortas de 15 a 55 cm (Dudal, *et. al.*, 2003 y Guo, *et. al.*, 2003, respectivamente).

Para el presente estudio se requirió un material de la columna que no interfiriera con los plastificantes (DEHP) por ello la columna que se ajustó a esta necesidad fue la utilizada por Prado (2006), SR 25 AB de *Pharmacia Fine Chemicals* (Figura 0.1).

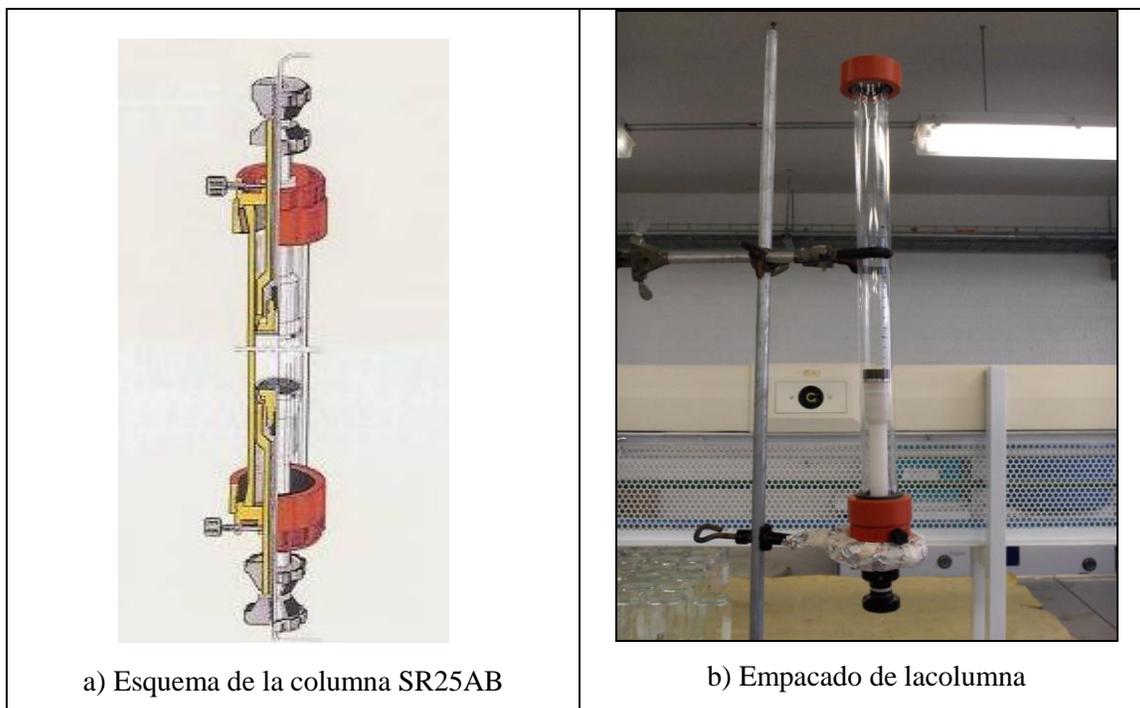


Figura 0.1. Esquema de la columna usada por Prado, 2006, (SR 25 AB), *Pharmacia Fine Chemicals*. a) en ambos extremos se observan los émbolos que permiten variar la longitud de empacado del suelo; b) se muestra el empaque de columna por el método establecido por la OCDE en la guía 312.

Tabla 0.5 Resumen de los estudios de suelo en columnas de laboratorio

Material	Columnas			Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
Vidrio Borosilicato	30	2.5	12	volcánico	sintético	continuo	Nitrógeno y sus derivados	NE	La capacidad de adsorción de nitratos en "La Loma" es afectado por la práctica agrícola que afectan la CIC del suelo	Prado , 2006
Acero inoxidable	14	3*	4.6	arenoso	sintético	NE	Azul de metileno	NE	-	Karaca, <i>et. al.</i> , 2005
Acrílico	20	1.91*	1.0	arenoso	sintético	continuo	Compuestos orgánicos	NE	Método conveniente para adsorción de compuestos orgánicos en suelos.	Ahmad, <i>et. al.</i> , 2005
Vidrio	14.2	2.54	5.5	arenoso	secundaria	continuo	Clorato y perclorato	99 %	Utilizan cargas hidráulicas altas	Logan and Kim, 2005
Acrílico	100	11*	9	arenoso	agua residual	intermitente	Varios	60 % de DOC	La eficiencia de remoción varia dependiendo de las características del suelo y del efluente de agua residual	Cha, <i>et. al.</i> , 2004
Plexiglas	30	6.5*	4.6	arena sílice	secundario	intermitente	Esteroides	80	Adsorción es el principal mecanismo de remoción de las hormonas estudiadas.	Mansell, <i>et. al.</i> , 2004
Plexiglas	30	6.5*	4.6	arena sílice	secundario	intermitente	Materia orgánica	NE	La mayor parte de remoción biológica se produce en los primeros 30 cm de	Rauch and Drewes, 2004

Material	Columnas			Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
									infiltración.	
NE	150	10	15	NE	sintético	continuo	Metales pesados	NE	Factor más influyente en la adsorción de metales es la concentración en la solución.	Lee, et. al., 2004
PVC	20	4.6*	4.3	NE	NE	intermitente	Compuestos orgánicos	NE	Movimiento de compuestos orgánicos es retardado por las propiedades de adsorción del suelo.	Castillo, et. al., 2003
Vidrio	15	4.8*	1.76	arena de Ottawa	sintético	continuo	Pentaclorofenol	NE	Las columnas fueron empacadas con condiciones bióticas y abióticas.	Dudal, et. al., 2003
PVC	55	7.5*	8	varios	sintético	intermitente	Compuestos orgánicos	NE	El pH del suelo fue más importante que la materia orgánica para la adsorción del compuesto estudiado.	Guo, et. al., 2003
PVC	200	10	20	arcilloso	sintético	intermitente	metales	NE	La arcilla natural influye en la propiedades de los suelos.	Al -Subu, et. al., 2003
Acero inoxidable	12.4	2.2	6.2	franco arenoso	primario	continuo	Naftalina	NE	La fuerza iónica y la velocidad del agua tienen efecto en la adsorción.	Lee, et. al., 2002
PVC	100 y 200	18.5*	5 y 11	areno limoso	secundario	continuo	Tasas de infiltración	NE	Es necesario realizar ensayos de infiltración en escenarios reales	Vallejos, et. al., 2001

Material	Columnas			Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones (plantas piloto)	Referencia
	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
PVC	100, 200 y 250	18.5*	5.2, 10 y 16	areno limoso y limo arenoso	secundario	intermitente	Materia orgánica, DQO, DBO y coliformes	80-90 % de DQO y DBO	Agua recuperada por SAT es apta para uso en riego	Castillo, <i>et. al.</i> , 2000
Acero inoxidable	NE	NE	-	NE	primario	continuo	Carbon orgánico disuelto	85 % de COD	2/3 de la remoción ocurren en la zona no saturada (adsorción)	Rüetschi, 2000
plexiglas	10	7.6*	1.4	arenoso	primario	intermitente	Virus	NE	Es muy importante alternar los ciclos de agua-aire para la adsorción	Jin, <i>et. al.</i> , 2000
NE	100	14	7.2	arenoso	primario	intermitente	Carbón orgánico disuelto	NE	La biodegradación es el proceso dominante en la eliminación de COD	Drewes and Fox, 1999
Plástico	70	15*	4.6	arena sílice y arena de playa	primario	intermitente	Materia orgánica, nutrientes y organismos coliformes	60 % DBO, 60-90 % de nitrógeno y 97 % de fosfato	Importancia de los estudios a escala de laboratorio y plantas piloto.	Rovirosa, 1999
L Longitud plexiglas (termoplástico de acrílico)	Ø Diámetro			* Diámetro interno		BDOC	Carbon orgánico disuelto biodegradable			
				NE (No Especificado)		AI (Acero Inoxidable)	PVC (Cloruro de Polivinilo)			

CASO VALLE DE TULA

Actualmente, el Valle de Tula recibe un flujo promedio de 55 m³/s de agua residual (CONAGUA, 2007), la cual se distribuye para el riego por medio de un complejo sistema de presas y canales, de los cuales 204 km se encuentran sin revestir. Parte de esta agua se infiltra al suelo, durante su recorrido por más de 858 km de canales (CONAGUA, 2002), su almacenamiento en presas y por el excedente del riego en las parcelas. Esto provoca la recarga incidental del acuífero en una cantidad estimada por el *British Geological Survey* (1998) en más de 25 m³/s, mismas que indujo a la elevación del nivel freático en más de 10 metros. Por ello, emergieron varios manantiales con gastos desde 40 hasta 600 L/s, de los cuales se abastece la población local (BGS, 1999).

LOCALIZACIÓN

El Valle de Tula corresponde al Distrito de Riego 003, que se ubica al centro suroeste del estado de Hidalgo (Figura 0.2), a 90 km al norte de la Ciudad de México, entre los paralelos 19° 40' Y 20° 29' de latitud norte y los meridianos 99° 27' y 99° 57' de longitud oeste, con una altitud media de 1895 msnm (CNA, 2004). La extensión del Distrito de Riego 003 es de 51,825ha (CONAGUA, 2007).

FISIOGRAFÍA

De acuerdo con el esquema de regionalización del INEGI la región de estudio pertenece al Eje Neovolcánico, la principal planicie del DR 003 es el valle de Tula-Actopan el cual abarca casi la totalidad de la zona de riego. Esta zona está limitada al norte por el valle de Ixmiquilpan, al este por el valle y la sierra de Actopan, al oeste por la sierra de Xinthé y al sur por el Estado de México. El valle de Tula tiene una dirección noroccidental y escurren sus aguas al río Tula (CNA, 2002).

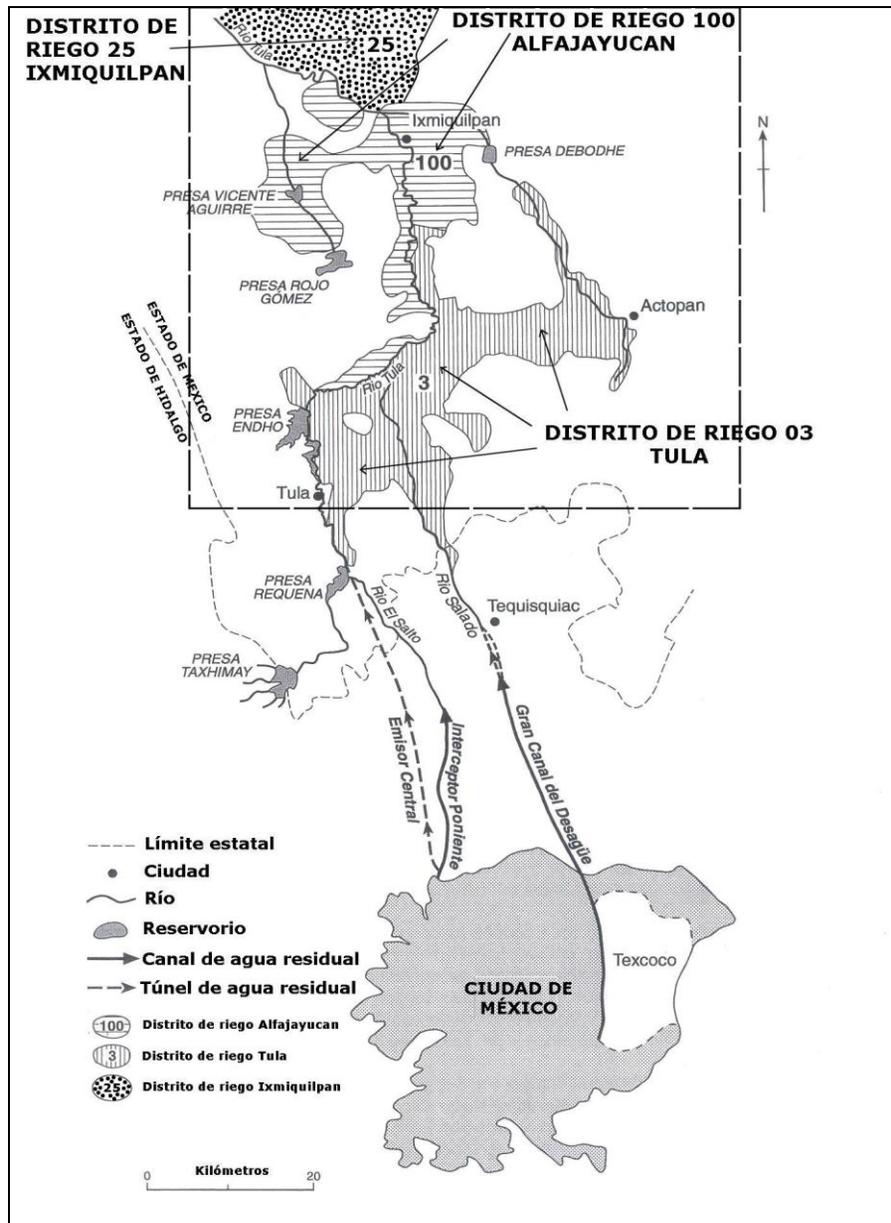


Figura 0.2. Localización del DR-003 Valle de Tula señalando los Distritos de riego que usan el agua residual producida por la Ciudad de México Adaptado de: BGS *et al.*, 1998.

CLIMA

El clima en la región de acuerdo a Köppen, se clasifica como un clima seco semiárido. La temperatura media anual para esta zona se estima en 18.3° C. La precipitación media anual calculada para la zona es de 450 mm. Para esta área se ha calculado una evapotranspiración media anual de 2,087mm (CNA, 2002).

EDAFOLOGÍA

En el DR-003 se identifican cinco clases de suelos dominantes: Leptosol, Feozem, Fluvisol, Regosol y Vertisol (Muñoz, 1999; Tabla 0.6), de los cuales Siebe (1994) destaca a los suelos Leptosoles, Feozem y Vertisoles por su importancia agrícola.

Tabla 0.6. Grupos mayores y unidades de suelo reconocidas en la zona de estudio (Muñoz, 1999)

LEPTOSOL	FEOZEM	FLUVISOL	REGOSOL	VERTISOL
Lítico	Háplico	Éútrico	Éútrico	Éútrico
Éútrico	Calcárico	Calcárico	Calcárico	
Mólico				
Rendzínico				

La zona se caracteriza por tener suelos que se localizan sobre una capa de sedimentos aluviales. Aproximadamente el 90% de ellos presentan una textura franco-arenosa, mientras que el resto tiene una textura arcillosa. Son suelos ligeramente alcalinos y con una capacidad media-alta de intercambio iónico. En la Tabla 0.7 se presentan algunas de las propiedades de las principales clases de suelo que influyen en la capacidad de sorción de éstos, como lo es el contenido de arcillas y la cantidad de materia orgánica.

Tabla 0.7 Algunas características de los suelos del Valle de Tula

Parámetro	Leptosoles	Feozems	Vertisoles
pH	6.9-8.1	7.4-8.0	6.9-8.4
Materia orgánica	3.1-6.4	1.6-4.5	3.8-5.5
Textura	Franco arenosa a franco arcillosa	Franco arenosa a franco arcillosa	Arcilla limosa a arcilla
Profundidad	Poco profundos (0-30cm)	Media (20-110cm)	Profundos (≥110cm)
Productividad	baja	media a alta	alta

Fuente: Siebe, 1994 en Jiménez *et al.*, 2004

GEOLOGÍA

La zona de estudio está formada por un valle dividido por serranías, cerros separados y aislados. La mayor parte de estas elevaciones están constituidas principalmente por rocas volcánicas y rocas sedimentarias marinas. Las rocas sedimentarias marinas son, de abajo hacia arriba: la formación El Doctor del Cretácico Inferior (calizas), las formaciones Soyatal y Cuautla del Cretácico Superior (calizas y capas de arcilla) y la formación Mexcala del Cretácico Superior (limonitas, lutitas, calizas y areniscas). El Terciario está representado por rocas clásticas continentales y volcánicas, mientras que el Terciario superior por rocas volcánicas procedentes de derrames densos y vesiculares de basaltos andesíticos, de olivino y piroxeno, afectados por fracturamiento e intemperismo que les concede una permeabilidad secundaria y al Cuaternario corresponden los materiales clásticos con calizas lacustres, ceniza volcánica y derrames de lava las cuales se encuentran en las partes de bajas pendientes dentro del Valle de Tula (CNA, 2002).

HIDROLOGÍA SUPERFICIAL

El DR 003 hidrológicamente se localiza en la cuenca alta del río Panuco (CONAGUA, 2004) y aprovecha las aguas de tres corrientes de régimen perenne (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) que cruzan la zona con una dirección preponderante de sur a norte y que son: los ríos Salado, Tula (con sus afluentes: el Salto, Tepeji, Rosas y Tlautla) y Actopan. El río Salado recibe las aportaciones de los túneles de Tequisquiác que por el Gran Canal drenan las aguas residuales provenientes de la cuenca cerrada de una parte del Estado de México y de la ciudad de México. El agua residual es transportada hasta Atitalaquia de donde se deriva parte de la misma hacia el DR 003. Aguas abajo, el Gran Canal descarga al río Tula a la altura de la localidad Mangas.

El río Tula, que lleva el nombre de “El Salto” desde la salida artificial del Tajo de Nochistongo lleva las aguas negras del Emisor Central hasta la presa Requena, sitio donde toma el nombre de río Tula y

recibe aportes del río Salado y del río Hondo. El río Tula desemboca al final en el Golfo de México siendo el afluente más importante del río Pánuco. El río Actopan, por su parte, es conocido aguas arriba como arroyo Chicavasco. En las cercanías del poblado de Actopan cambia de nombre por el de río Actopan, continua hacia el noroeste, y desemboca a la presa Debodhé de donde continúa su recorrido hasta unirse al río Tula (Castillo, 1997).

HIDROLOGÍA SUBTERRÁNEA

Los estudios geohidrológicos señalan la presencia de tres acuíferos en el Valle de Tula (Figura 0.3) cuyas características principales se resumen en la Tabla 0.8.

Tabla 0.8 Características de los tres acuíferos del Valle de Tula (Jiménez *et al.*, 1999)

Acuífero	Ubicación	Características	Geología	Recarga
1. Tipo libre	En la región del poblado de Tula	Acuífero somero. Profundidad variable	Aluviones cuaternarios de origen fluvial, sobre rocas piroclásticas intercaladas con calizas lacustres, arcillas y arenas	Principalmente de las infiltraciones del agua de lluvia, de agua de riego y del flujo de agua subterránea
2. Acuífero principal, confinado	Al sur de Tlahuelilpan, abarca la zona del poblado Mangas y continúa al norte de Mixquiahuala, continúa por Tepatepec hasta Actopan	Nivel freático somero, en su mayoría aunque al sureste se profundiza por topografía y por encontrar rocas con mayor permeabilidad	En basaltos fracturados, con depósitos superficiales de arcillas. Rocas calizas (Mixquiahuala)	Por los canales y por los ríos Tula y Salado, y por agua proveniente del riego
3. Acuífero profundo	A partir de la zona del poblado Mangas hacia el poblado de San Salvador	Sus características hidráulicas no está bien definidas ya que existen pocos pozos que han penetrado este acuífero	Constituido por calizas cretácicas profundas, que subyacen a la formación Tarango y a los depósitos aluviales	Por la topografía recibe escurrimientos superficiales y descarga de agua subterránea. El flujo subterráneo general es de sur a norte.

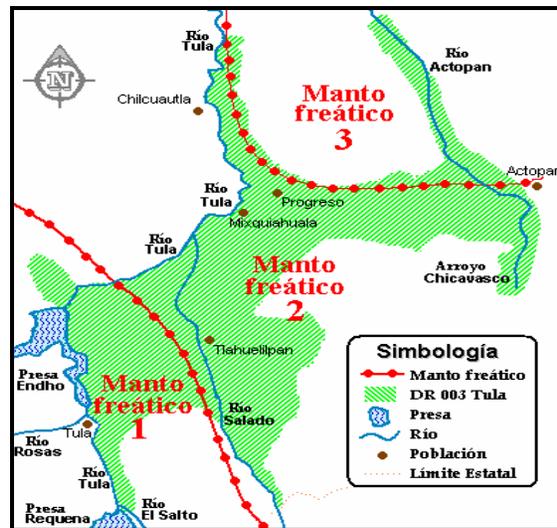


Figura 0.3. Zonas en las que predomina los diferentes acuíferos (señalados en la figura como manto freático). El manto freático No.1 es el que aporta mayor gasto para el consumo humano, comparado con los demás. (Jiménez *et al.*, 1999 modificado por Martínez, 2007)

CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL Y DEL AGUA DE ABASTECIMIENTO DEL VALLE DE TULA

Entre las investigaciones respecto de la calidad del agua de abastecimiento destaca el trabajo de Jiménez *et al.* (1997) donde se analizó el abastecimiento para consumo humano. En un estudio realizado por Jiménez *et al.* (1997) aplicaron el índice del Potencial de Contaminación Orgánica para definir los plaguicidas de mayor riesgo para los recursos hídricos pero al medirlos, concluyeron que en el agua no se encuentra atrazina, carbofurano ni ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Sin embargo, también en paralelo reportaron la presencia de trazas de contaminantes orgánicos no identificados tanto en las aguas residuales que se vierten en los suelos del Valle de Tula como en las aguas de consumo humano (Cifuentes *et al.*, 1997; *British Geological Survey et al.*, 1998; Jiménez *et al.*, 1996; Jiménez *et al.*, 1999; CEPIS *et al.*, 2002). Jiménez *et al.* (2008) reportaron la presencia de fármacos y disruptores endócrinos (ácido salicílico, carbamazepina, triclosán, butilbencil ftalato, ibuprofeno y naproxeno) en 12 pozos, 2 norias y 4 manantiales en el Valle de Tula, lo cual evidencia que la capacidad amortiguadora de los suelos es limitada.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

Este trabajo de tesis partió de la selección de aquellos compuestos que sirvieran para evaluar la capacidad de sorción de los suelos y que estuvieran presentes en las aguas residuales en cantidades cuantificables (por arriba del límite de detección del equipo). Una vez seleccionados hubo que implementar las técnicas de extracción, detección y cuantificación de los compuestos. A la par se seleccionaron los suelos a evaluar con base en la representatividad y extensión de los mismos en el valle de Tula. Posteriormente se caracterizaron los suelos para evaluar aquellas propiedades que pudieran influir positiva o negativamente a la adsorción de los compuestos en el suelo y a su movilidad. Los suelos fueron caracterizados y esterilizados con rayos gamma para reducir la biodegradación durante la experimentación. La experimentación se llevó a cabo en pruebas en *batch* para determinar la sorción y en columnas empacadas para evaluar la movilidad.

SELECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS ESPECÍFICOS

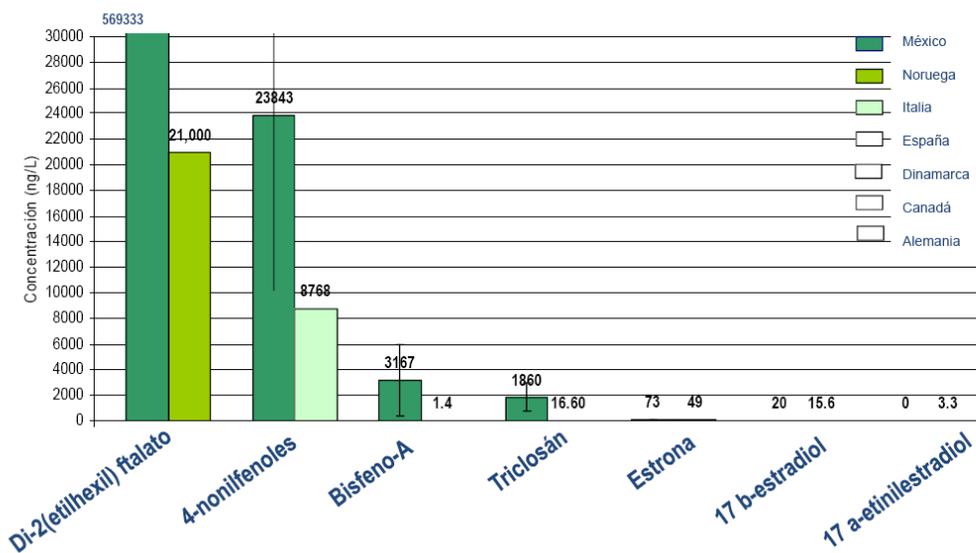
Con la finalidad de seleccionar aquellos compuestos que sirvieran para este estudio se recopiló información acerca de los compuestos orgánicos reportados en el agua de riego y en la de suministro del Valle de Tula. Así, a partir de los compuestos detectados en estudios anteriores (Siemens *et al.*, 2008; CEPIS *et al.*, 2002; Downs *et al.*, 2000; Jiménez *et al.*, 1999; Sotomayor, 1998; *British Geological Survey et al.*, 1998; Cifuentes *et al.*, 1997; Siebe *et al.*, 1994) se construyó una base de datos con 272 sustancias. En dicha base se capturaron los sitios donde se detectaron los compuestos y su concentración.

Posteriormente, de los 272 compuestos se descartaron todos aquellos con concentraciones por debajo del límite de detección reportado para el método analítico utilizado, bajo el razonamiento de que

deberían ser fácilmente detectados en las diferentes matrices a evaluar en este trabajo de tesis (agua residual, suelo, sobrenadantes y lixiviado). La lista se redujo entonces a 129. Se calculó la afinidad al suelo, al aire, al agua y a los sedimentos, así como el factor de bioconcentración (BCF) de los 129 compuestos con ayuda de un modelo de fugacidad, el *Chemscorer Beta 100* (Figura 0.1), se determinó entonces, que sólo 13 de ellos tenían una afinidad por el suelo mayor al 45%. De estos trece se seleccionó el **DEHP**, por poseer una afinidad a los suelos del 97%, un alto factor de bioconcentración (6441), por presentarse en altas concentraciones en las aguas residuales que se emplean para el riego en el valle de Tula (56,933 ng/L) (Gibson *et al.*, 2007) y por tener una vida media en suelos de 8 años (Cousins y Mckay, 2001).

Por otra parte, estudios realizados por Gibson *et al.* (2007) y Silva (2008), empleando mejores técnicas analíticas, detectaron la presencia de **4NP**, compuestos no incluidos en la base de datos inicial; pero por su alta concentración en las aguas residuales (23,843 ng/L) y por tener una vida media en suelos de 30 a 60 años (UNEP, 2002), se consideraron en este trabajo.

Disruptores endócrinos en agua residual



Cabe destacar que a pesar de que los dos compuestos poseen una baja solubilidad (DEHP: 0.041 mg/L a 25°C y 4NP: 0.3 g/100 mL a 20°C) se detectan ya en el agua de abastecimiento (DEHP: 103 ng/L y 4NP: 13 ng/L) lo que hace suponer que aun cuando estén en concentraciones bajas la capacidad de los suelos para remover estos compuestos está siendo rebasada. Por todo lo anterior, se consideraron idóneos para la evaluación de la capacidad de adsorción de los suelos del Valle de Tula y de interés para obtener información que tienda a proteger a la población local.

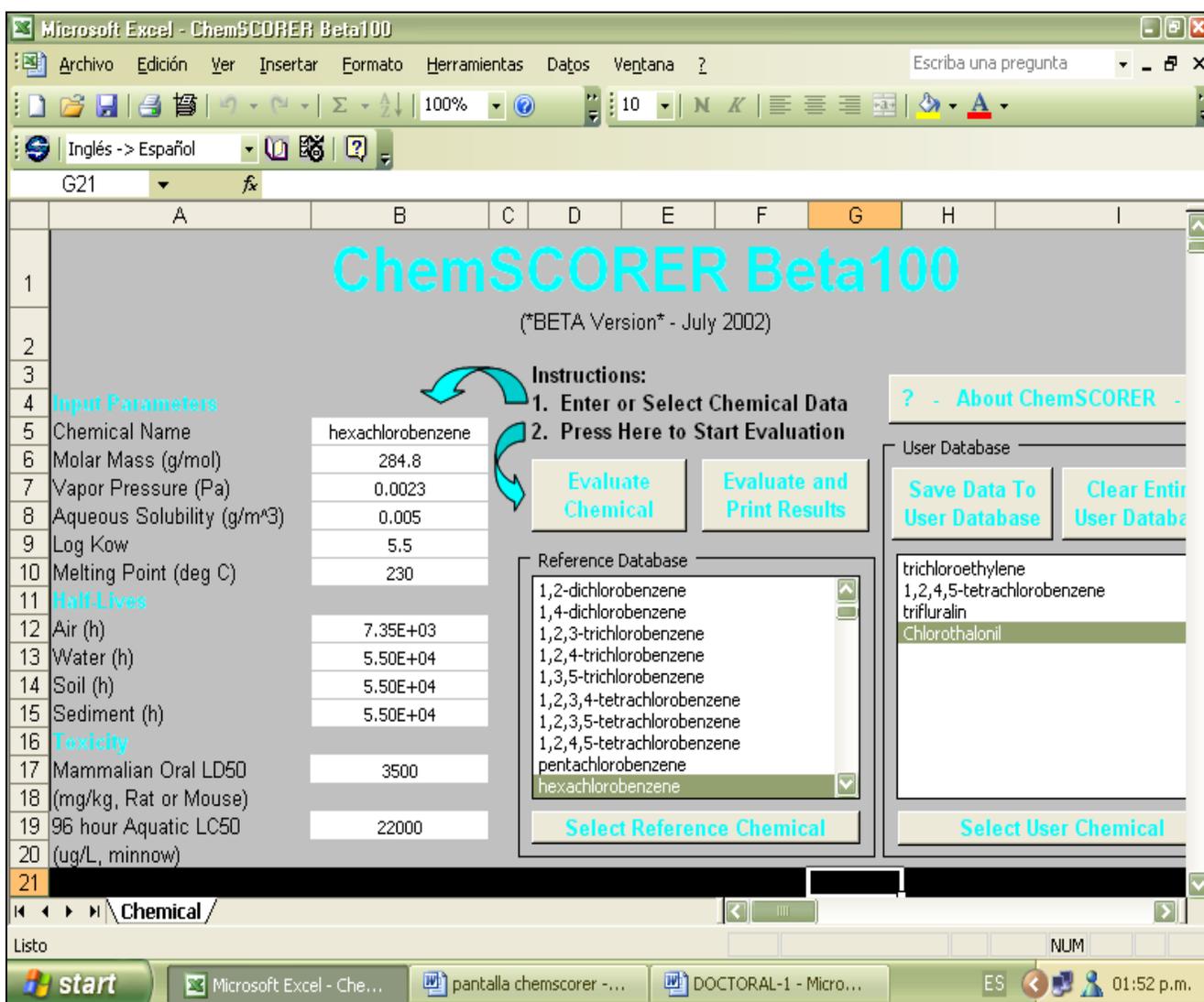


Figura 0.1 Hoja de trabajo del programa de fugacidad Chemscorer Beta 100 (Universidad de Trent, Canadá) utilizado para la selección de los compuestos orgánicos

TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN

Al analizar las propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos seleccionados (DEHP y 4NP), se consideró importante contar con un método analítico que permitiera su extracción del suelo, detección y cuantificación en forma sensible y precisa. Para seleccionar esta técnica, en el caso de la extracción se compararon dos en medio líquido y tres en medio sólido, toda vez que en esta tesis se recabaron datos tanto en agua como en suelos. Las técnicas de extracción para medios líquidos fueron: (a) extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) y (b) microextracción en fase sólida (MSPE, por sus siglas en inglés). Respecto del medio sólido se probaron: (a) MSPE, (b) extracción asistida por microondas y (c) extracción acelerada con solventes (ASE, por sus siglas en inglés). Para la detección de los compuestos se optó por el empleo de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de masas, que es un método que se basa en los pesos moleculares de los compuestos de interés. Finalmente, la cuantificación se realizó por medio de MSPE con base en la técnica utilizada por Gibson *et al.* (2007), en la cual se realizan ajustes y correcciones a las concentraciones reportadas de acuerdo con las respuestas de estándares internos y subrogados² y del volumen de cada muestra.

EXTRACCIONES EN MEDIO LÍQUIDO

Para el desarrollo de este trabajo se analizó la presencia del DEHP y del 4NP tanto en el agua residual (Emisor Central) como en el agua de abastecimiento del Valle de Tula (manantiales) con la finalidad de verificar que los compuestos seleccionados fueran de importancia para la región. Además, se buscó determinar las concentraciones en las cuales se encuentran en los manantiales, luego de su paso a través del suelo.

² Un estándar subrogado se agrega a una muestra para probar la técnica de extracción en todo su procedimiento y un estándar interno se agrega sólo para evaluar la detección del analito en el cromatógrafo y se añade exactamente antes de su inyección al mismo

(a) Extracción en fase sólida (SPE)

El procedimiento que se empleó para la extracción es el descrito por Gibson *et al.*, 2007. La técnica consiste en pasar la muestra por cartuchos Accubond C18 u OASIS HLB de 60 mg, con capacidad para 3 mL. Los cartuchos AccuBond C18 contienen material empacado de octadecilsilano y funcionan para analitos polares y no polares. En contraste, los cartuchos OASIS HLB son de N-vinilpirrolidona y divinilbenceno, que al ser uno hidrofílico y el otro lipofílico, tienen una capacidad de retención superior y adecuada para la extracción de todo tipo de compuestos.

El primer paso para la extracción en fase sólida consiste en acidificar la muestra de agua para evitar interferencias con los ácidos fúlvicos y/o húmicos, ya que éstos pueden adsorber los compuestos de interés con una fuerza iónica tal que no podrían ser retenidos por el cartucho. Se empleó para ello, ácido sulfúrico, el cual descompone los ácidos húmicos y fúlvicos y evita la adsorción. El segundo paso consistió en acondicionar los cartuchos con acetona (2 veces con 3 mL cada una) y lavarlos con 3 mL de agua grado HPLC. Una vez el cartucho acondicionado, se pasa la muestra a través de ellos a razón de 5 a 10 mL por minuto. Finalizada esta filtración se adicionó 1 mL de agua HPLC. Posteriormente, se hizo una elución con una mezcla de solución buffer (0.1 M bicarbonato de sodio, modificado a pH 10 con hidróxido de sodio y acetona en las proporciones 40:60). Se desecha la primera elución por contener la fracción ácida (Figura 0.2).

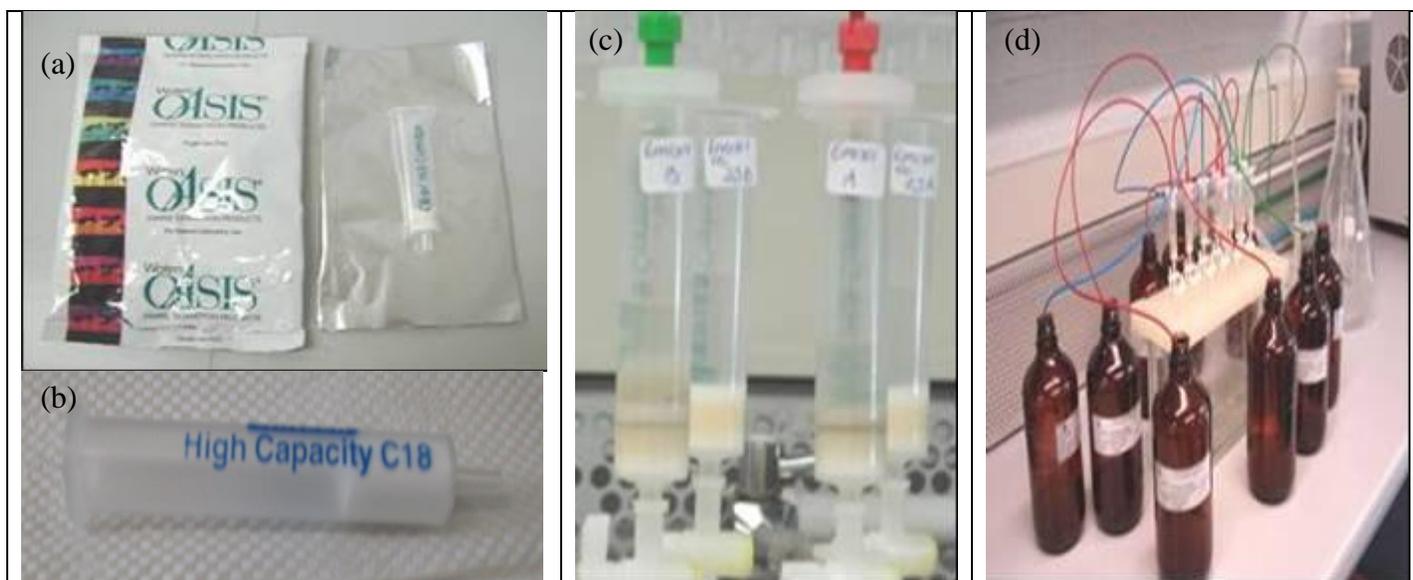


Figura 0.2 Extracción en Fase Sólida (SPE); (a) Cartucho Oasis HLB de 60 mg de empaque de de N-vinilpirrolidona y divinilbenceno, (b) Cartucho Accubond C18 empacado con 500mg de octadecilsilano, (c) Acondicionamiento de los cartuchos y (d) Paso de la muestra por los cartuchos acondicionados, por medio de la cámara de vacío.

Los compuestos en estudio, el 4NP y el DEHP se encuentran en la fracción fenólica. Para obtener dicha fracción, se lavó nuevamente el cartucho con 1 mL de agua HPLC y se secó con vacío durante 30 minutos. Se hizo entonces otra elución con 3 mL de acetato de etilo. El volumen resultante se evaporó con ayuda de un flujo de nitrógeno y se transfirió a un vial de 2 mL, donde se agregó sulfato de sodio (~10 mg) para verificar que la muestra estuviera libre de agua. Se lavó el sulfato de sodio con 300 μ L de acetato de etilo y se transfirió el remanente a un vial de 1 mL. A partir de este paso, dependiendo del compuesto por analizar se procedió de dos maneras diferentes. Para el caso del DEHP se agregó directamente un estándar interno d4DEHP y se inyectó en el CG-DSM para su detección y cuantificación. Para el caso de los 4NP, se utilizó d16 Bisphenol-A como estándar interno con base en los trabajos de Meesters and Schröder (2002), previo a la inyección se requirió un proceso de derivatización.

Para la derivatización del 4NP se agregó 50 μ L de BSTFA y 20 μ L de piridina. Se puso la mezcla en una parrilla de calentamiento especial a 60°C por 30 minutos. Una vez pasado este tiempo se agregaron

80 mL de acetato de etilo y se transfiere a insertos para su inyección en el cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de masas.

En ambos casos las muestras obtenidas se inyectaron a un cromatógrafo de gases Modelo HP 6890N (CG), acoplado a un detector selectivo de masas Modelo HP 5973N (Figura 0.3). Las muestras se inyectaron al cromatógrafo en corridas de ocho, en las cuales la primera inyección contenían hexano puro grado HPLC para limpieza del equipo, la segunda inyección correspondía al estándar del compuesto de interés (DEHP o 4NP con sus respectivos estándares internos d4DEHP y d16 bisfenolA) y, las inyecciones posteriores correspondieron a las muestras. Al término de cada secuencia se volvió a inyectar el hexano seguido de otra inyección del estándar y nuevamente hexano para limpieza.

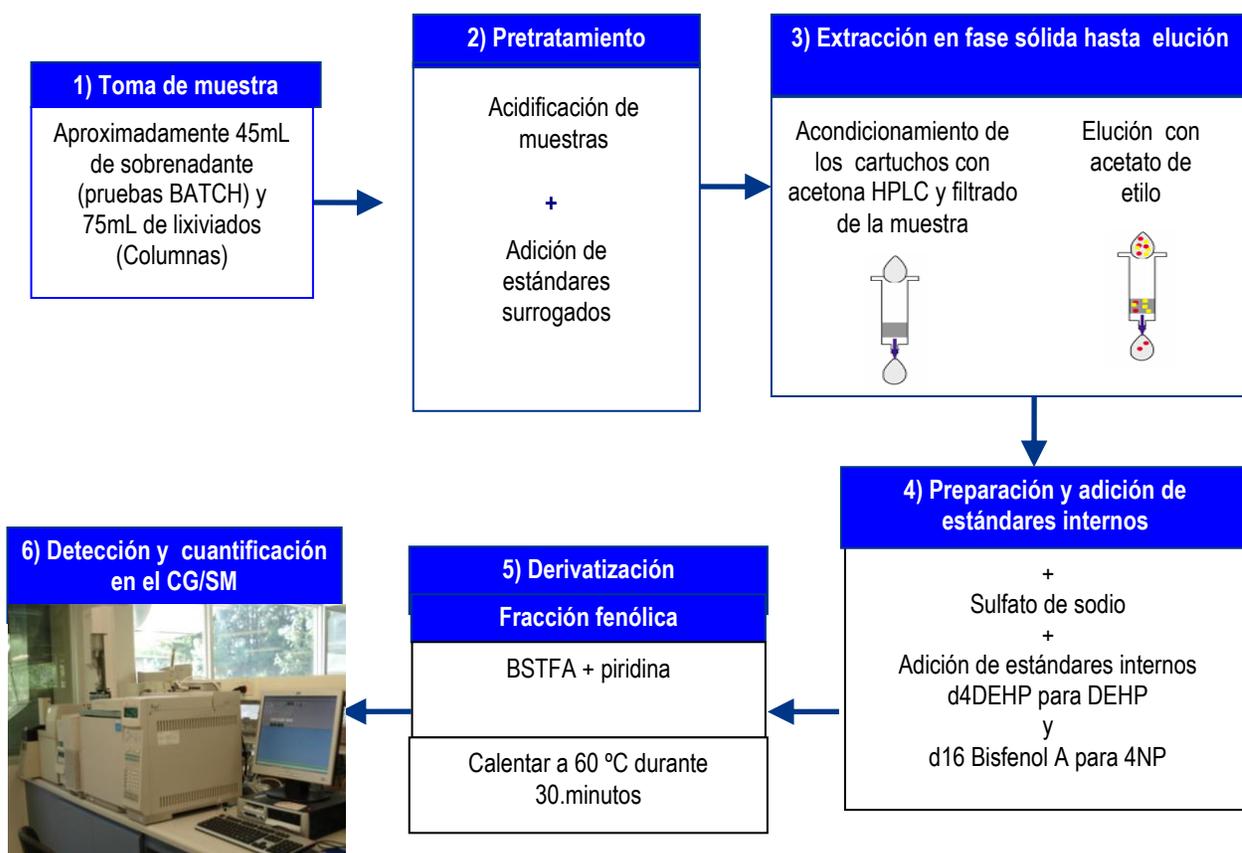


Figura 0.3 Esquema general de extracción *SPE* de DEHP y 4NP en medio acuoso

(b) Microextracción en fase sólida (MSPE)

La microextracción en fase sólida consiste en la adsorción de los compuestos de interés en una microfibra de polidimetilsiloxano (Figura 0.4). Para extraer los compuestos del agua se usó la técnica de espacio de cabeza o “*headspace*” (en inglés) en el vial, con agitación y temperatura constante durante un tiempo de contacto específico y que dependía del compuesto por analizar. Para la extracción de DEHP con MSPE se tomó como base el trabajo de Polo *et al.* (2005), quienes estudiaron diferentes condiciones de temperatura y varias clases de microfibras para extraer diversos ésteres de ftalato. En el caso de los fenoles se usó como referencia el trabajo de Elizalde (2003) quien estudio la extracción de 4NP con MSPE (Tabla 0.1).

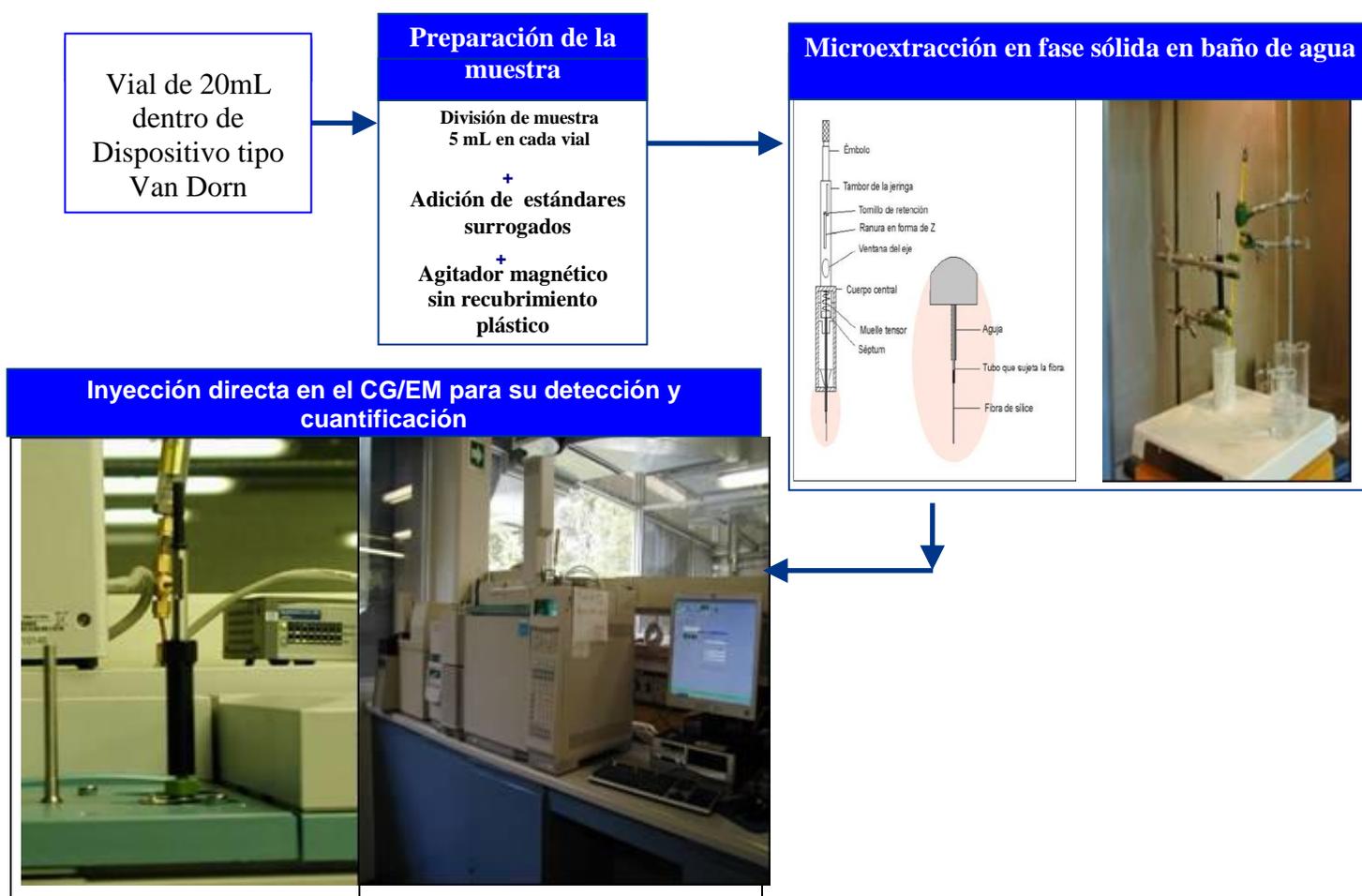


Figura 0.4 Procedimiento de microextracción de compuestos orgánicos en fase sólida

Tabla 0.1 Condiciones de trabajo para la microextracción de compuestos orgánicos

Compuesto	Fibra	T°C	Tiempo de ensayo (min)
DEHP**	Polidimetilsiloxano	100	100 min
Hexaclorobenceno**	Polidimetilsiloxano	94	30
4NP*	PDMS-DVB/ Poliacrilato	45	30

*Elizalde, 2003 ** Polo et al. (2005)

El procedimiento de microextracción en fase sólida consiste en tomar 5 mL de muestra directamente de un vial (Figura 0.5). Se adiciona entonces cada uno de los estándares a la muestra, que para este caso actuarán como estándares subrogados y no como estándares internos. Se coloca una barra magnética al interior del vial para mantener la agitación durante todo el proceso. Se sumerge el vial en un baño de agua a temperatura constante durante el tiempo de la extracción. Transcurrido el tiempo de contacto, se extrae la fibra, y se coloca en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases. El dispositivo que contiene la fibra se deja durante 5 minutos para desorber el compuesto.

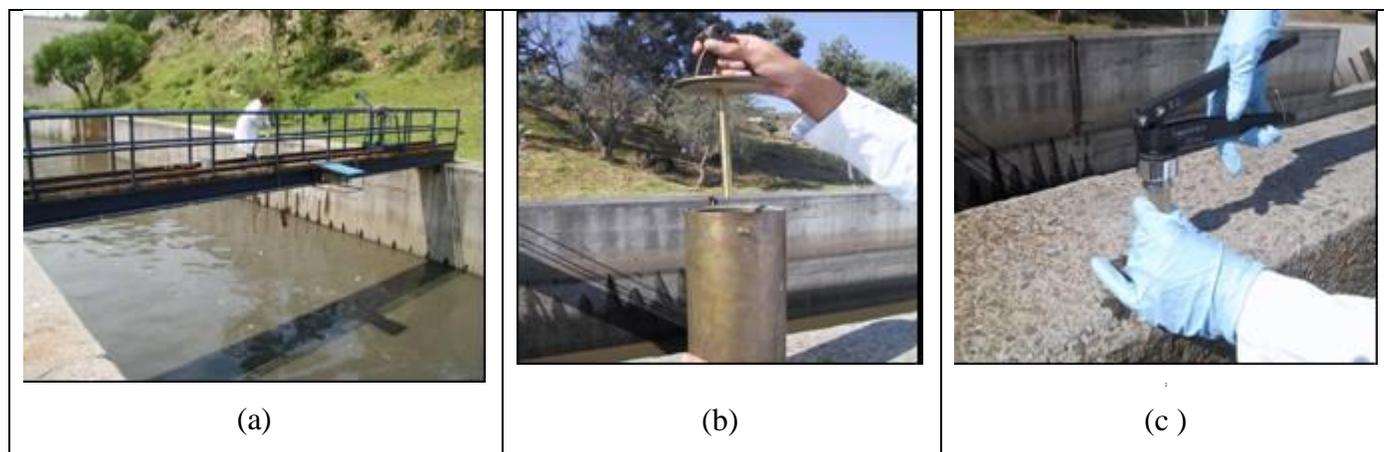


Figura 0.5 Muestreo (a) Sitio de muestreo en el Emisor Central y (b) Dispositivo tipo Van Dorn (c) cierre de viales

EXTRACCIÓN EN MEDIO SÓLIDO (SUELOS)

Debido a que existe información muy escasa respecto de las técnicas de extracción de compuestos emergentes en suelo. Para ello, se compararon tres técnicas diferentes en este trabajo. La primera consistió en una microextracción en fase sólida, la segunda en una extracción asistida por microondas y la tercera en el empleo de un equipo de extracción acelerada con solventes (*ASE*). A continuación se describen las características generales de estos tres procedimientos.

(a) Microextracción en fase sólida (*MSPE*)

El procedimiento es similar al presentado para medios líquidos, sólo que en este caso se utilizan 2.5 gramos de suelo suspendido en 3 mL de agua grado HPLC. Se siguió, de igual forma que para el medio líquido, las condiciones de trabajo indicadas por Polo *et al.* (2005) y Elizalde (2003) para el DEHP y 4NP, respectivamente.

(b) Extracción asistida por microondas

Esta técnica de extracción fue desarrollada considerando los trabajos de Cortázar *et al.* (2005) y empleando el equipo del Laboratorio de Análisis Ambientales de la Facultad de Ciencias (Figura 0.6). Para el análisis se colocaron dos gramos de suelo seco y tamizado en vasos especiales del extractor de microondas. Se adicionó una mezcla solvente de acetona–hexano en proporción 1:1. Posteriormente, los vasos se colocaron en el horno de microondas a una presión de 200 psi, a 110°C y con una potencia de 300W durante 15 minutos.



Figura 0.6 Equipo de extracción de compuestos orgánicos por microondas

(c) Extracción Acelerada con solventes (ASE)

En esta técnica se usa un extractor acelerado con solventes (ASE, por sus siglas en inglés) de la marca DIONEX (Figura 0.7). El equipo consta de un carrusel para 12 celdas de acero inoxidable. Las condiciones de operación son: sin precalentamiento, tiempo estático de cinco minutos, volumen de flush 50%, purga 30 s, ciclo de temperatura constante a 100°C y una presión de 1500 psi. El procedimiento consiste en introducir diez gramos de suelo en la celda de acero inoxidable. El solvente (acetona) se coloca en un dispositivo externo. El equipo succiona del dispositivo externo el volumen de solvente requerido en cada fase del proceso (flush, tiempo estático y purga). El tiempo de extracción es de 12 minutos por celda. El extracto de cada celda es vertido automáticamente por el equipo en un vial de 60 mL, colocados en un carrusel ubicado en la base del equipo ASE. Los extractos se concentran y se procesan como muestras líquidas por medio de SPE para finalmente inyectarla al cromatógrafo acoplado a un detector selectivo de masas para detectar con objeto de cuantificar el compuesto.

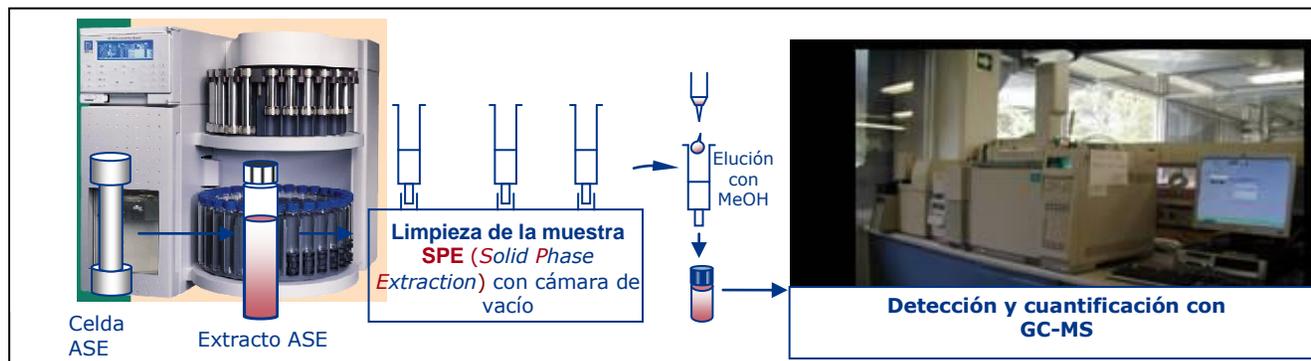


Figura 0.7 Extracción acelerada con solventes (ASE por sus siglas en inglés) en suelos

MÉTODO DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE DEHP Y 4NP

Los compuestos orgánicos seleccionados (DEHP y 4NP) son clasificados como semivolátiles, por ello el método cromatográfico utilizado para su detección se basó en el método US EPA 525, el cual fue modificado para optimar la definición de los picos cromatográficos y la línea base. Se desarrollan dos métodos donde únicamente cambia el modo de operación de scan a sim, es decir, de detección general de todos los picos (*scan*) a búsqueda específica por iones característicos (modo *sim*).

DETECCIÓN

El método cromatográfico utilizó las siguientes condiciones de operación: empleo de una columna de 30m x 0.25mm x 0.25mm, HP-5MS fusionada con sílica. Se usó como gas acarreador Helio, operado en modo splitless, con un rango másico de 5 a 450 unidades, volumen de inyección de 1 μ L, presión de 35 psi (0.2 minutos a 40 psi/min a 7.4 psi), flujo constante de 1 mL/min, línea de transferencia capilar directa de 280°C y solvent delay de 3.5 minutos. Se usaron dos rampas de incremento de temperatura. La primera de 30°C/min desde 45°C hasta 160°C y la segunda de 6°C/min desde 160°C hasta 300°C. La temperatura final, de 300°C, se mantuvo constante por 5 minutos. Las modificaciones

se realizaron con base en la recuperación de los compuestos de interés y en la obtención de picos bien definidos para su integración.



Figura 0.8 Cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de masas

Se elaboraron dos métodos donde las condiciones generales de operación del equipo son idénticas, únicamente que para la gráfica de los cromatogramas se especificó los iones característicos, para el caso del DEHP son 149, 167, 57 y 279; con los iones específicos del estándar interno correspondiente que para este caso es el d4DEHP (153, 171, 57 y 283). Con tiempo de retención de 9.39 minutos para el DEHP y de 9.37 minutos para el d4DEHP. El otro método se especificó para la detección solamente de los 4NP, para ello se definieron en el método los iones característicos que son 207, 221, 235, 249 y 193 y para el estándar interno d16 Bisfenol A le corresponden los iones 368, 369, 386, 371 y 370, con tiempo de retención de 7.40 a 7.75 minutos para 4NP y de 9.78 minutos para d16 Bisfenol A.

CUANTIFICACIÓN

De acuerdo con Gibson, 2006 los pasos para calcular la concentración de cada contaminante una vez detectados por el cromatógrafo son los siguientes:

a) Calcular la concentración en ng/μL: [ng/μL]

$$[\text{ng}/\mu\text{L}] = \frac{A_{\text{CO}}}{[(A_{\text{ECO1}} + A_{\text{ECO2}}/2) ([E_{\text{CO}}])]} \quad \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1})$$

A_{CO} : área integrada del compuesto orgánico

A_{ECO1} : área integrada del estándar del compuesto orgánico inicial

A_{ECO2} : área integrada del estándar del compuesto orgánico final

$[E_{\text{CO}}]$: concentración del estándar del compuesto orgánico (ng/μL)

b) Calcular el factor de corrección: (FC)

$$\text{FC} = \frac{(A_{\text{Einterno 1}} + A_{\text{Einterno 2}}/2)}{A_{\text{Einterno M}}} \quad \dots\dots\dots(\text{Ecuación 2})$$

$A_{\text{Einterno 1}}$: área integrada del estándar interno inicial

$A_{\text{Einterno 2}}$: área integrada del estándar interno final

$A_{\text{Einterno M}}$: área integrada del estándar interno de la muestra

c) Calcular la cantidad presente del compuesto orgánico (ng): (CP)

$$\text{CP} = [\text{ng}/\mu\text{L}] * \text{FC} \quad \dots\dots\dots(\text{Ecuación 3})$$

CP: cantidad presente

[ng/μL]: concentración en ng/μL

FC: factor de corrección

d) Calcular la concentración final del compuesto orgánico (ng/L): [ng/L]

$$[\text{ng}/\text{L}] = \text{CP} * V_{\text{M}} \quad \dots\dots\dots(\text{Ecuación 4})$$

[ng/L]: concentración final en ng/L

CP: cantidad presente

V_M : volumen de la muestra extraído

Para optimar la técnica de detección se configuró el cromatógrafo para trabajar por iones característicos (modo *sim*), de esta manera en el cromatograma sólo se grafican los compuestos de interés en cada muestra, excluyendo a los compuestos que no posean los iones característicos.

VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO Y CRITERIOS DE REALIZACIÓN

La validación es el proceso establecido para demostrar que un método de análisis es lo suficiente confiable y reproducible para obtener un resultado en un tiempo definido (Fernández *et al.*, 2002). La validación se aplica a los métodos analíticos de desarrollo interno y a los métodos normalizados cuando incorporan alguna modificación o mejora, a lo largo de las etapas del proceso de ensayo (APHA-AWWA-WPCF, 1992; Gibson *et al.*, 2007).



Figura 0.9 Cromatógrafo de Gases HP 6890N, acoplado a un detector selectivo de masas modelo HP 5973N.

TIEMPOS DE RETENCIÓN E IONES CARACTERÍSTICOS

El tiempo de retención corresponde al tiempo transcurrido desde que se inyecta la muestra en el cromatógrafo hasta la detección del máximo del pico. Tanto el tiempo de retención como los iones característicos son únicos para cada compuesto bajo condiciones específicas (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo), por lo que, la determinación previa de las condiciones de trabajo fueron determinantes para obtener estos datos.

RECUPERACIONES

La determinación de la recuperación de los analitos de interés es uno de los pasos más importantes en la validación de un método ya que se refiere a la eficiencia de todo el proceso para cuantificar el compuesto. La recuperación se reporta como por ciento de analito obtenido a partir del proceso de extracción. Para su evaluación, se emplearon estándares de los analitos de interés, por lo menos en dos concentraciones las cuales fueron adicionadas a todas las muestras tanto de extracto de suelo, lixiviados, agua de manantial y agua residual. La concentración más baja usada trató de simular a la encontrada en los análisis de agua de manantial. Es importante mencionar que desde el inicio del proceso de extracción se adicionaron a las muestras estándares de recuperación.

MUESTREO DE AGUA PARA VERIFICAR LA PRESENCIA DE DEHP Y 4NP

Se tomó muestra de agua residual en el Emisor Central, la contenida en los canales de riego a cielo abierto sin revestir y en los manantiales Cerro Colorado ($Q=600\text{L/s}$) y Tezontepec ($Q=30\text{ L/s}$) (Figura 0.10). A las primeras muestras se les realizó un barrido cromatográfico en modo “scan” con el fin de obtener un listado preliminar de contaminantes existentes en el agua del Valle de Tula. Este listado de contaminantes se presenta en el anexo 3.A y en el artículo de Murillo *et al.*, 2006 (en el mismo anexo).



(a)



(b)

Figura 0.10 Muestreo de agua residual en (a) el Emisor Central y (b) en canales de riego a cielo abierto en las cercanías del manantial Cerro Colorado

SUELOS DEL VALLE DE TULA

Para definir los suelos que se emplearon en este estudio para evaluar la capacidad de adsorción, se revisó en la literatura las diferentes clases de suelos presentes en el Valle de Tula. De acuerdo con la clasificación de la FAO, se reportan en la zona hasta cinco clases de suelos (Muñoz, 1999); Leptosol, Fluvisol, Regosol, Feozem y Vertisol.

TABLA 0.2 Principales características de los suelos del Valle de Tula

SUELO	TEXTURA	% MATERIA ORGÁNICA	OBSERVACIÓN	EVALUACIÓN
LEPTOSOLES	Franco arenosa a franco arcillosa ⁽¹⁾	3.1 a 6.4 ⁽¹⁾	Poco profundos (< 30cm) Usado agrícolas	Seleccionado
FEOZEM	Franco arenosa a franco arcillosa ⁽¹⁾	1.6 a 4.5 ⁽¹⁾	Suelos profundos (60 – 70 cm) Alta productividad ⁽²⁾	Seleccionado

SUELO	TEXTURA	% MATERIA ORGÁNICA	OBSERVACIÓN	EVALUACIÓN
FLUVISOLES	Areno francosa ⁽²⁾	<1 ⁽²⁾	No son unidades completamente diferenciadas ⁽²⁾	Descartado
REGOSOLES	Areno francosa a franco arenosa ⁽²⁾	<1 ⁽²⁾	Afectados por la acción eólica, no consolidados. No reciben aporte de aguas residuales ⁽²⁾	Descartado
VERTISOLES	Arcilla limosa a arcilla ⁽¹⁾	3.8 a 5.5 ⁽¹⁾	Suelos profundos Uso principalmente agrícola. ⁽²⁾	Seleccionado

(1) SIEBE, 1994 (2) Muñoz, 1999.

SELECCIÓN DE SUELOS

Para seleccionar los suelos se analizaron las características de cada clase, optando por aquellos que fueran propicias para que el proceso de adsorción se presente de forma más importante, es decir, que contengan mayor por ciento de materia orgánica y mayor contenido de arcillas. Además, se buscó que fuesen suelos de profundidad media a alta, (de 50 a 70 cm.) y usados para la agricultura. Obviamente los suelos seleccionados son también regados con agua residual. Los Fluvisoles y los Regosoles no son consideradas por la literatura como unidades edáficas importantes y normalmente lo constituye material no consolidado y poco diferenciado, por lo que su estudio no se consideró de interés y fueron descartados. En cambio, los suelos clase Leptosol, Feozem y Vertisol son de alta importancia agrícola y se presentan en gran extensión en el Valle de Tula, por ello y por cubrir con las características arriba mencionadas, por lo que se decidió trabajar con ellos.



Figura 0.11 (a) Parcela en Atitalaquia donde coexisten las tres clases de suelos y(b) ubicación de los perfiles para muestreo

Una vez seleccionadas las tres clases de suelos el siguiente paso consistió en seleccionar el sitio de muestreo. La zona de interés para toma de muestra de los suelos resultó ser la región de Atitalaquia (Figura 0.11 y Figura 0.12), ya que en ésta se encuentra una parcela constituida por las tres clases de suelos de interés (Leptosol, Feozem y Vertisol) sometidos a idénticas condiciones: (a) climatológicas, (b) de rotación de cultivos, (c) de láminas de riego y (d) antigüedad bajo riego con agua residual. De esta manera resulta posible asociar los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación exclusivamente con la clase de suelo. Para los trabajos experimentales se tomó muestra del horizonte (Ap) en seis puntos (Tabla 0.3): dos en suelos clase Leptosol, dos en Feozem y dos en Vertisol (Figura 0.13).

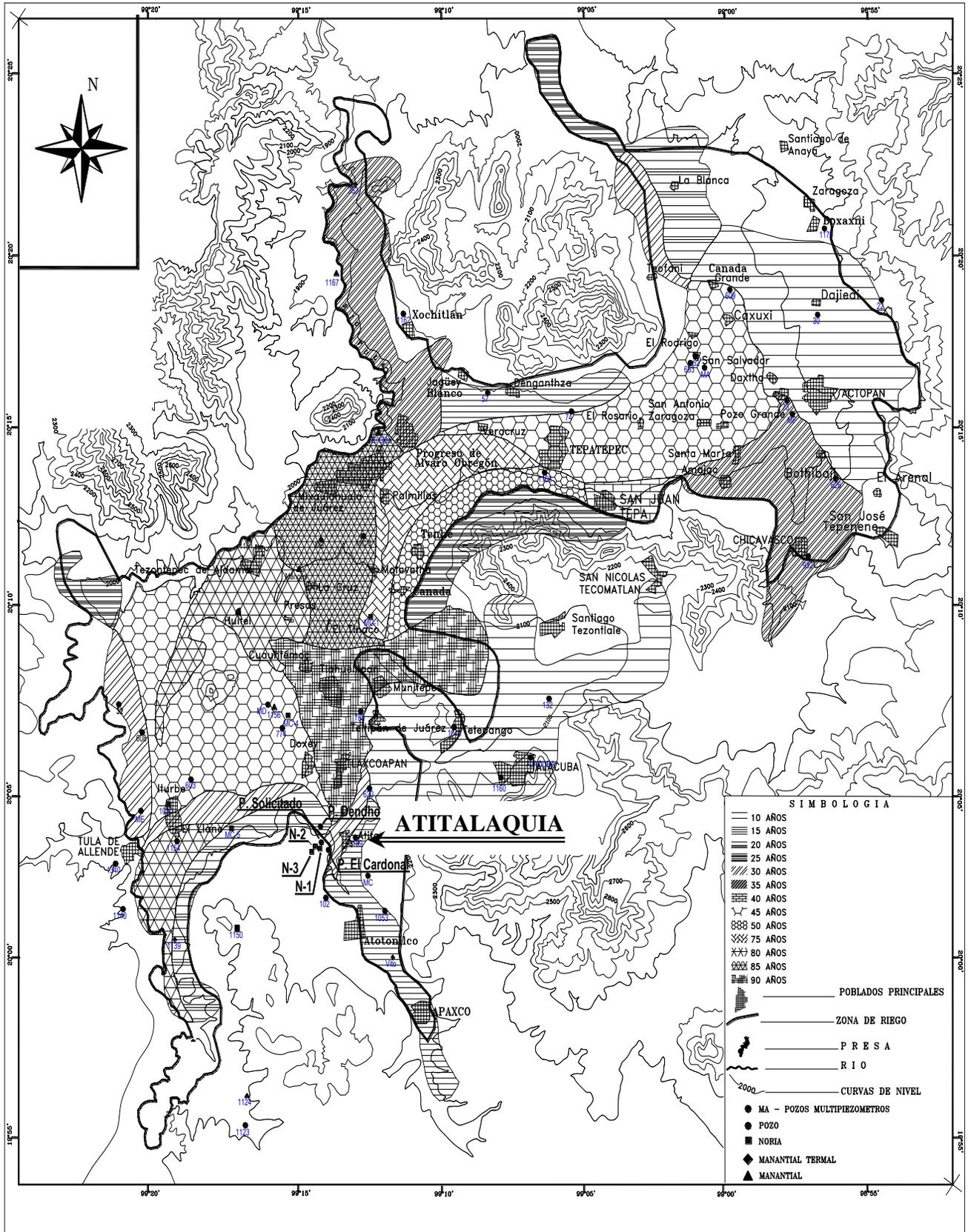


Figura 0.12 Ubicación de la zona de Atitalaquia, Hgo.

Tabla 0.3 UBICACIÓN DE LOS TIPOS DE SUELO EN LA PARCELA DE ATITALAQUIA (RANCHO CHELITA)

Tipo de Suelo	Punto de muestreo	Coordenadas UTM	Profundidad del horizonte (Ap) [cm]
Vertisol	1	478453-2219495	0-18
	2	478542-2219273	0-20
Feozem	3	478596-2219561	0-16
	4	478618-2219418	0-20
Leptosol	5	478652-2219587	0-18
	6	478661-2219472	0-11

UTM: Universal Transversa Mercator

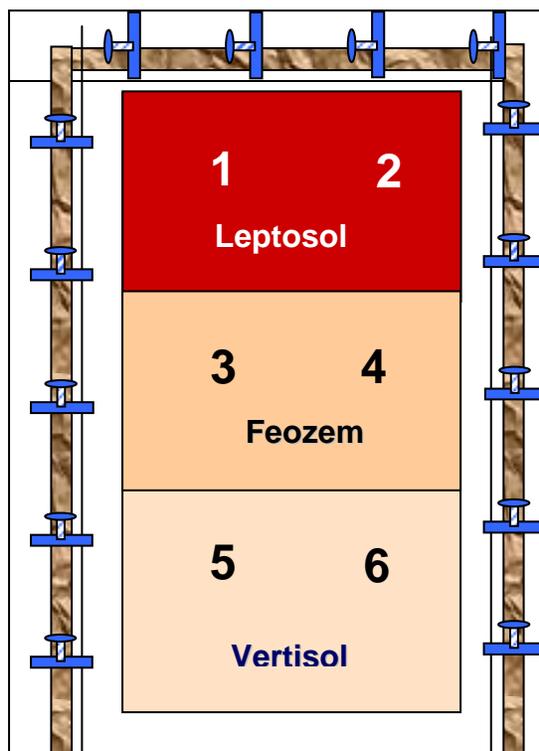


Figura 0.13 Ubicación de los perfiles en la parcela de Atitalaquia (Rancho Chelita)

MUESTREOS

Para los experimentos se tomaron muestras de las tres clases de suelos, considerando dos perfiles para cada clase; perfil 1 y 2 para el suelo clase leptosol, perfiles 3 y 4 para el suelo clase feozem y 5 y 6 para vertisol; para un total de seis perfiles (Figura 0.13). Cada punto de muestreo fue geoposicionado. En el sitio, se tomaron muestras inalteradas (Figura 0.14) por duplicado en cada perfil (12 muestras inalteradas en total) para la determinación de las características físicas y químicas de los suelos. Al mismo tiempo, se tomaron muestras alteradas (Figura 0.15) en los mismos sitios para su análisis (12 muestras alteradas).

La caracterización de los suelos como adsorbentes se realizó con ayuda de un equipo Tri Star 3000. Las muestras alteradas se destinaron para análisis edafológicos y microbiológicos así como para los experimentos en lote y columnas. La mitad del suelo colectado se empleó para su esterilización en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM con radiación gamma. Ello, porque la experimentación en lote y en columnas, requiere discriminar el efecto de los microorganismos sobre los compuestos orgánicos, lo que se hace al comparar los resultados obtenidos con suelos estériles y no estériles.

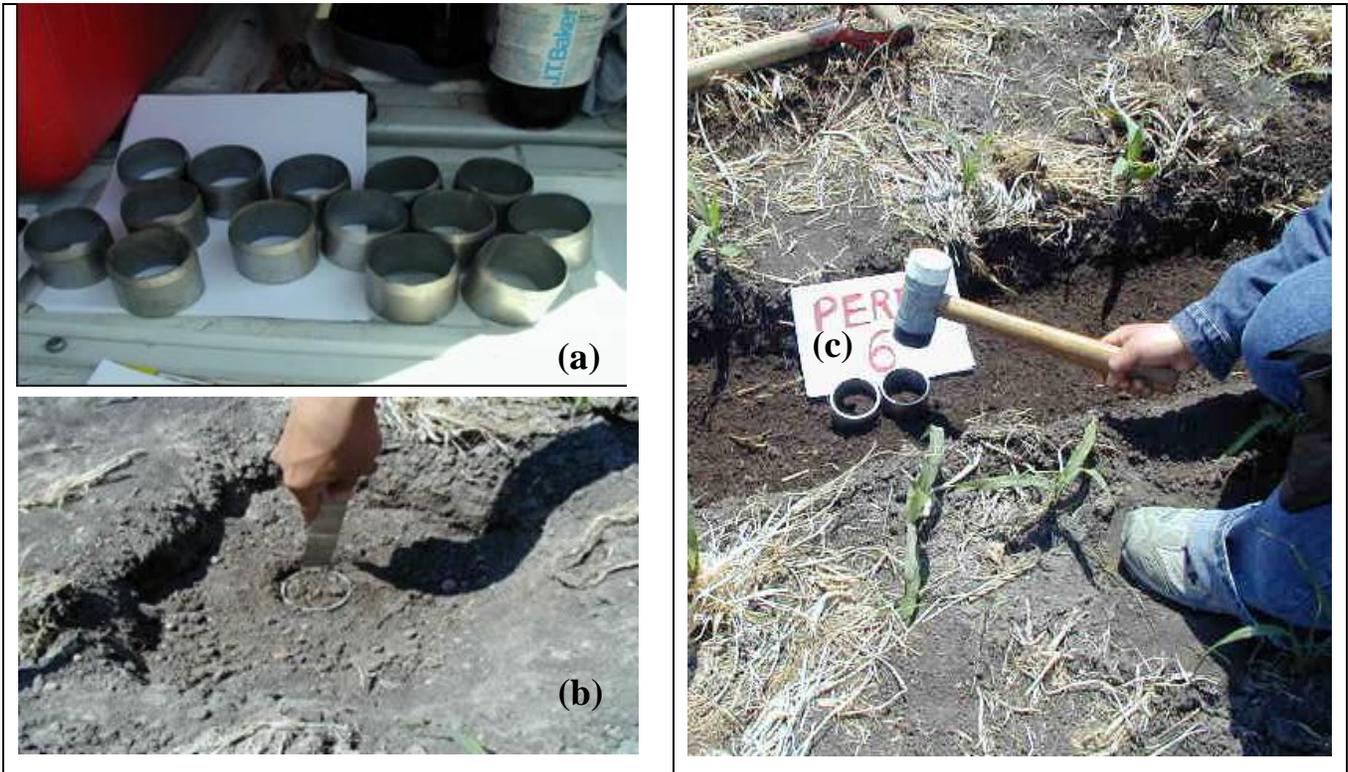


Figura 0.14 Muestreo de suelos inalterado en Atitalaquia (a) anillos para muestreo (b) colocación del anillo para su incado (c) extracción de anillo con muestra



Figura 0.15 Muestreo de suelos alterados en Atitalaquia (a) limpieza del sitio de muestreo, se retiran hierbas y basura superficial; (b) toma de muestra hasta la profundidad del horizonte Ap, el cual varía en cada perfil

PREPARACIÓN DE LOS SUELOS

La preparación de las muestras se llevó a cabo de acuerdo con lo establecido por la norma NOM-021-SEMARNAT-2000, cuyos detalles se presentan a continuación (Figura 0.16).

SECADO

El secado de una muestra de suelo se realiza con el propósito de facilitar su manejo, mejorar la homogeneización y disminuir los cambios químicos indeseables. Para ello, las muestras se secan a temperatura ambiente, extendiendo el suelo sobre una superficie no contaminada. El espesor debe ser inferior de 2.5 cm, y el proceso se lleva a cabo a la sombra a una temperatura $<35^{\circ}\text{C}$ y una humedad ambiente relativa entre 30 y 70%. El secado se puede efectuar en charolas de plástico, vidrio, aluminio, fibra de vidrio o sobre una superficie de polietileno o de papel.

MOLIENDA

Para realizar la molienda, las rocas se retiran antes y el material orgánico visible de la muestra. La molienda se realiza con un mazo de madera.

TAMIZADO

Una vez molido, el suelo se pasa por un tamiz de acero inoxidable con aberturas de dos mm de diámetro (malla 10). Se colecta 1.5 kg de suelo tamizado para realizar las determinaciones microbiológicas, químicas y físicas para caracterizar al suelo.

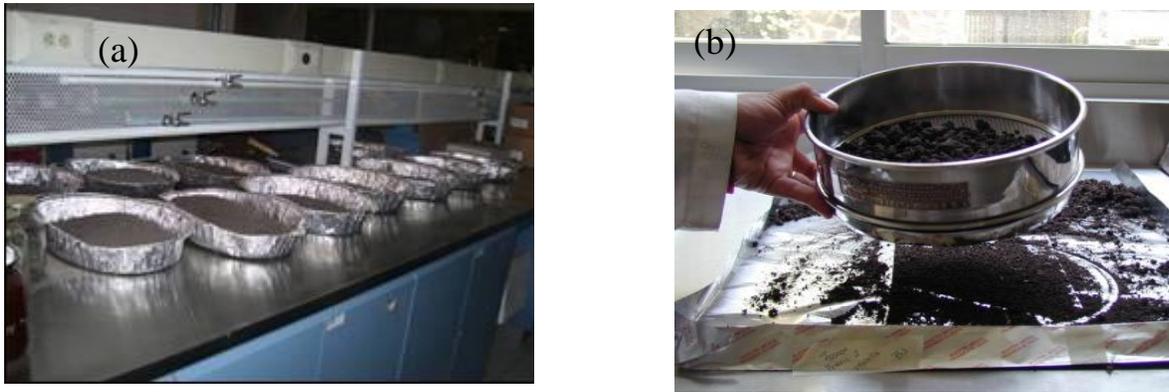


Figura 0.16 (a)Secado de las muestras y (b) tamizado de suelo por medio de malla No. 10 (2mm de abertura)

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Para evaluar la capacidad de adsorción de los suelos seleccionados se requiere conocer las propiedades edafológicas que directa o indirectamente influyen. Entre las más importantes se encuentran la textura, la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de materia orgánica, el área superficial y la porosimetría. Éstos dos últimos parámetros son necesarios para caracterizar a cada suelo como material adsorbente. En total se implementaron un total de 18 técnicas analíticas (Tabla 0.4) que incluyen las pruebas necesarias para determinar parámetros químicos, físicos y microbiológicos para suelos.

Tabla 0.4 Parámetros edafológicos, físicos y microbiológicos del suelo

Parámetros	Unidad	Técnica
Conductividad eléctrica	dS/m	NOM-021-SEMARNAT-2000
pH	Unidad de pH	NOM-021-SEMARNAT-2000
Densidad aparente	g/L	NOM-021-SEMARNAT-2000
Textura	% (arcillas, arenas, limos)	NOM-021-SEMARNAT-2000
Materia orgánica	%	NOM-021-SEMARNAT-2000
Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT)	meq/100g	NOM-021-SEMARNAT-2000
Área específica	m ² /g	Método BET-Brunauer, Emmett y Teller
Volumen de poros	cm ³ /g	Método BJH - (Brunauer, Joyner y Halenda)
Diámetro promedio de poros	Å	Método BJH - (Brunauer, Joyner y Halenda)

Parámetros	Unidad	Técnica
Bacterias totales	UFC/g	Cuenta en placa Agar nutritivo Morfología típica
Hongos totales	UFC/g	Cuenta en placa Medio de Martín
Actinomicetos	UFC/g	Cuenta en placa Agar-Czapeck
Bacterias aerobias	UFC/g	Cuenta en placa técnica NOM-092-SSA-1-1994. (agar BIOXON)

ESTERILIZACIÓN DE LOS SUELOS DEL VALLE DE TULA

Para esterilizar el suelo, se seleccionó la radiación gamma (Figura 0.17), que es el método de desinfección más usado para este tipo de matrices de acuerdo con lo señalado por Ortiz *et al.* (2001).

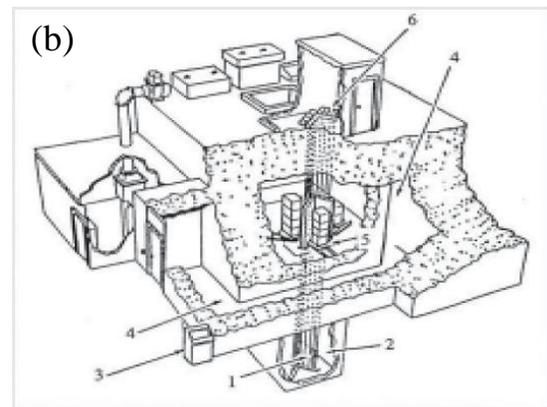


Figura 0.17 Esterilización de suelos con rayos gamma:

(a) cámara de irradiación y (b) Esquema del irradiador *Gammabeam* utilizado

Para establecer el grado de esterilidad requerido en los suelos (Figura 0.18) fue necesario cuantificar la población microbiana antes y después de la irradiación. El procedimiento para la selección de la dosis óptima de radiación gamma se describe en el Anexo 3.B

TÉCNICAS MICROBIOLÓGICAS PARA SUELOS

Para comprobar la esterilidad de los suelos se montaron las técnicas para detectar, o no, la presencia de bacterias, hongos y actinomicetos (Figura 0.19), los cuales son los principales constituyentes del edafón (biota del suelo), técnica de cuenta en placa (NOM-092-SSA-1-1994).



Figura 0.18 Verificación del grado de esterilidad de los suelos mediante técnicas de conteo en placa

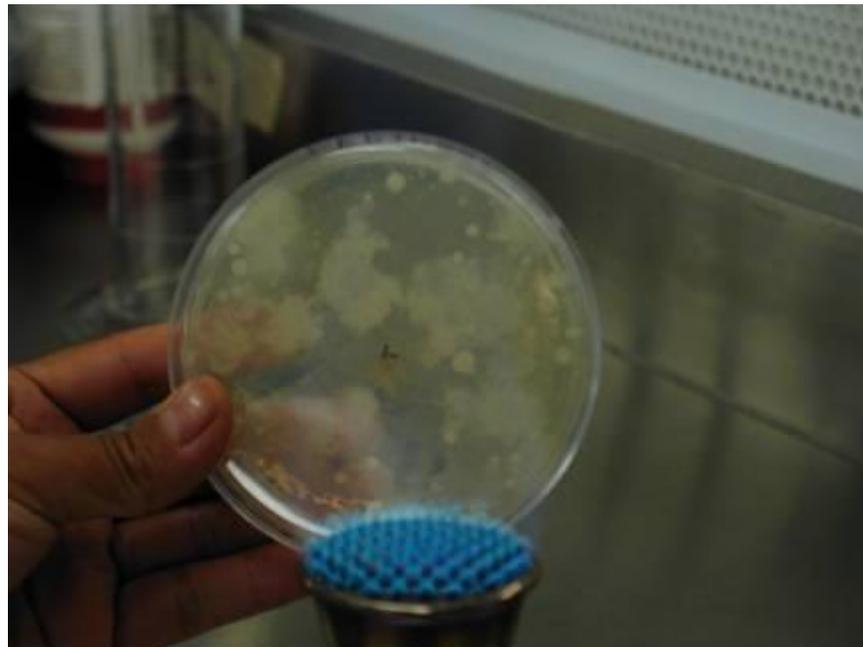


Figura 0.19 Colonias de microorganismos en un suelo no estéril (Leptosol)

ADSORCIÓN EN SUELOS DE DEHP Y 4NP

Para evaluar la adsorción de compuestos orgánicos en suelos, la literatura señala dos procedimientos: (a) las pruebas por lote, en sistemas cerrados y que sirven para que determinar la capacidad máxima de adsorción; y, (b) las pruebas en columnas empacadas, las cuales proporcionan información para conocer la migración vertical de los contaminantes en su paso a través del suelo. A continuación, se describe con detalle ambos procedimientos.

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN EN SISTEMA POR LOTE

Los experimentos de adsorción en lote se realizaron de acuerdo con lo establecido por la guía de la OCDE No. 106 (OECD, 2000), estudiando el DEHP y el 4NP por separado y en las tres clases de suelo. Para determinar el tiempo de equilibrio, se pesaron 10 g de suelo en 30 matraces Erlenmeyer de vidrio. Posteriormente, se añadió a cada matraz 50 mL de CaCl_2 0.01 M. Los matraces se cubrieron con un tapón de silicón y se sometieron a agitación orbital a 150 rpm y 25°C durante 24 horas. Pasado ese tiempo, se adicionó una masa del compuesto para llegar una concentración de 550 µg/L y los matraces fueron sometidos una vez más a agitación por periodos de tiempo previamente establecidos (0, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 1 200, 1 440, 4 320 y 7 200 minutos). De cada matraz se extrajeron 10 mL de mezcla para transferirla a viales de vidrio que fueron centrifugados a 1 800 rpm durante 5 minutos. Se colectó el sobrenadante empleando una pipeta Pasteur y se guardó en cámara fría hasta el momento de su análisis. Cada experimento se realizó por triplicado y en condiciones de oscuridad para evitar la fotodegradación de los compuestos (Xia y Jeon, 2004). Para las pruebas de adsorción, se realizó este mismo procedimiento, pero empleando concentraciones iniciales de 200, 500, 1 000, 1 500, 2 000 y 3 000 µg/L, y agitando durante 24 horas. En cada ensayo se utilizaron blancos para evaluar la posible

liberación de DEHP y 4NP de los suelos, así como la adsorción de los compuestos en las paredes de los matraces. Para el análisis de los resultados se obtuvieron los coeficientes de distribución K_d (L/kg) y los coeficientes de distribución normalizados al contenido de carbono orgánico K_{oc} (L/kg) para cada compuesto en los tres suelos, de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2 (Weber *et al.* 1992).

$$q_{eq} = K_d C_{eq} \quad (1)$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2)$$

Donde, C_{eq} es la concentración del contaminante en la fase líquida cuando se alcanza el estado de equilibrio ($\mu\text{g/L}$); q_{eq} es la concentración del compuesto en la fase sólida ($\mu\text{g/kg}$) calculada por diferencia entre la concentración medida en la fase líquida en el equilibrio y la concentración inicial adicionada a la solución; y f_{oc} : es la fracción de carbón orgánico de cada suelo. En ambos casos, la detección y cuantificación se efectuó por CG/MS (Figura 0.20).

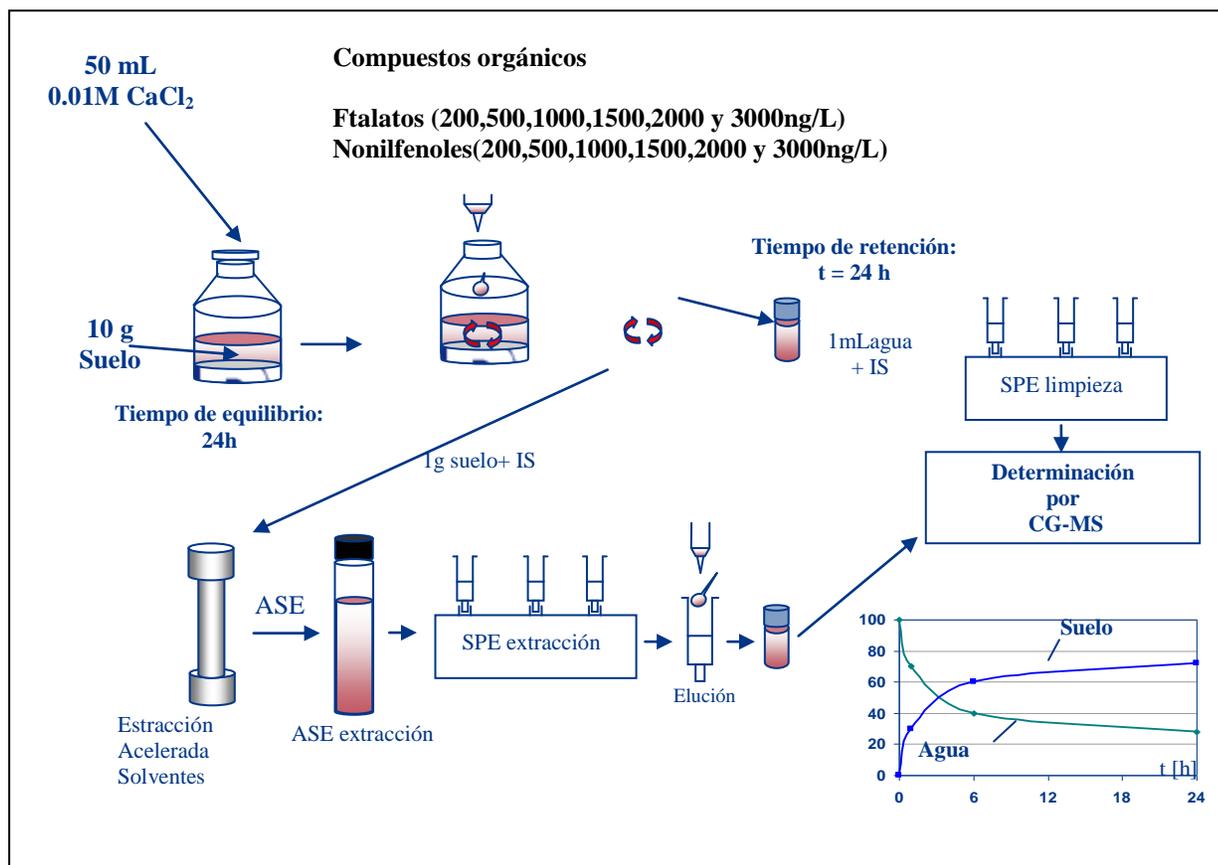


Figura 0.20 Esquema del procedimiento de pruebas por lote

PRUEBAS EN COLUMNAS EMPACADAS

Para estos ensayos se usaron columnas de borosilicato SR 25 AB de *Pharmacia Fine Chemicals* (Figura 0.21) de 0.03 m de diámetro y 0.15 m de longitud. El DEHP fue estudiado en los suelos Vertisol, Leptosol y Feozem, mientras que el 4NP sólo se estudió en los suelos Vertisol y Leptosol, debido a que éstos representan las dos condiciones extremas de contenido de arcilla y materia orgánica en la zona de estudio. El empacado se realizó usando el procedimiento propuesto por Smith y Hegazy (2006), el cual consiste en llenar progresivamente las columnas con una masa conocida de suelo, en intervalos de 1 cm y compactar el suelo con un pisón de madera hasta alcanzar el valor de densidad aparente determinado en la caracterización del suelo. Para contar con condiciones de flujo estacionario y mantener la fuerza iónica de la solución de suelo, se agregaron inicialmente 200 mL de CaCl_2 0.01M en cada columna con una bomba peristáltica a un flujo de $0.013 \text{ cm}^3/\text{s}$. Los contaminantes fueron entonces aplicados a la columna en forma de un pulso de 100 mL de CaCl_2 , a una concentración de 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$; esta concentración es similar a la máxima encontrada en el agua residual que se emplea para el riego (Gibson *et al.*, 2007). Posteriormente, se adicionaron 300 mL de CaCl_2 , 0.01 M para movilizar a los compuestos. El volumen total aplicado corresponde a la tasa de riego del maíz en el Valle de Tula, la cual es de $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2$. Los lixiviados fueron recolectados por gravedad en la parte inferior de las columnas en matraces de vidrio limpios. Las muestras fueron almacenadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su análisis por cromatografía de gases. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y usando una columna como blanco (Figura 0.22). El blanco consistió en someter a la columna a todo el proceso anteriormente explicado, pero sin aplicar los contaminantes. Con los datos de concentración obtenidos mediante el análisis de los lixiviados se determinó la curva de elución para cada compuesto. Las curvas de elución fueron analizadas, para calcular la dispersividad y el factor de retardo de cada compuesto en los tres suelos, mediante el método de momentos desarrollado por Pang *et al.* (2003). Este modelo consiste en derivar el momento teórico mediante diferenciación de la solución de la ecuación de

convección-dispersión (ECD) para el transporte de un soluto en una dimensión, asumiendo el flujo en estado estacionario y un medio poroso homogéneo (ecuación 3):

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (3)$$

Donde C es la concentración adimensional, igual a C/C_0 , siendo C la concentración del soluto en los lixiviados y C_0 la concentración aplicada de los compuestos; X es la distancia adimensional, igual a z/L , con z como la profundidad de la columna a la cual se colectaron los lixiviados y L es el largo de la columna, y T es el tiempo adimensional obtenido mediante:

$$T = \frac{vt}{L} = \frac{qt}{\theta L} \quad (4)$$

En la ecuación 4, v es la velocidad del agua en los poros del suelo (cm/min) o $v=q/\theta$; con q como el flujo Darcy (cm/min); θ como el contenido volumétrico de agua (cm³/cm³) y t es el tiempo (min). R o factor de retardo, se calculó suponiendo una adsorción lineal de acuerdo con:

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (5)$$

Con ρ como la densidad aparente de la columna de suelo (g/cm³) y K_d el coeficiente de distribución (L/kg). La dispersión D en cm²/min fue estimada a partir de la dispersividad λ (cm) y la velocidad del agua en los poros usando la ecuación 6:

$$D = v\lambda \quad (6)$$

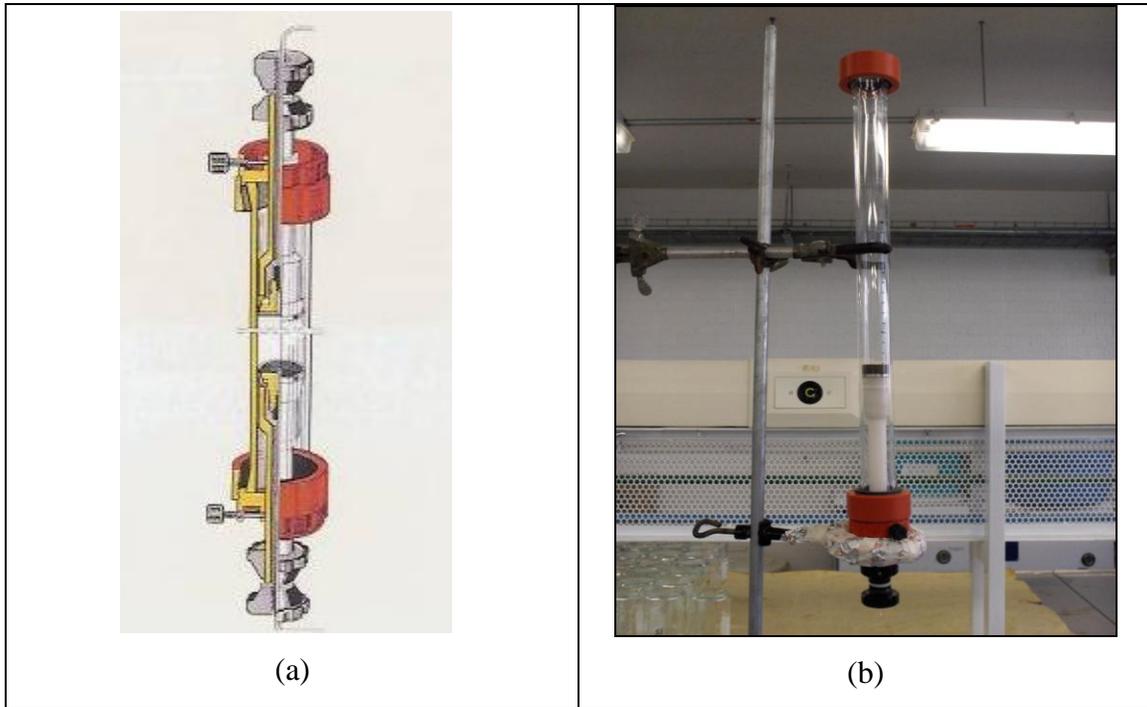


Figura 0.21 Columna SR 25 AB, *Pharmacia Fine Chemicals*: (a) diagrama interno de la columna, donde se aprecian las partes importantes como los émbolos y los sellos con tornillos de los extremos para evitar interferencias ambientales. (b) empacado de los suelos bajo el método 312 de la OCDE



Figura 0.22 Operación de las columnas empacadas: C1 es testigo, C2, C3 y C4 son réplicas y se alimentan al mismo tiempo por medio de una bomba peristáltica.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Este capítulo se dividió en cuatro apartados, en el primero se presentan los resultados relacionados con la selección de los compuestos orgánicos, así como las técnicas de extracción, detección y cuantificación de los mismos. En el segundo apartado se proporcionan y discuten los resultados de la selección de los suelos a evaluar, el muestro, la caracterización y la esterilización. Los resultados de las pruebas para determinar la capacidad de adsorción de los tres suelos para los dos compuestos se incluyeron en el apartado tres. Y finalmente, la evaluación de la movilidad de los contaminantes emergentes en los suelos del Valle de Tula se presenta en el apartado cuatro.

COMPUESTOS ORGÁNICOS

Este apartado presenta los resultados obtenidos sobre la selección de dos contaminantes emergentes de interés para este trabajo, las pruebas realizadas para la selección de la técnica de extracción más apropiada para su uso en cada medio: líquido ó sólido, así como los resultados sobre las concentraciones encontradas en el agua y en los suelos del valle de Tula.

SELECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Los compuestos seleccionados para este trabajo fueron el DEHP y 4NP. Respecto del primero, los resultados arrojados por el programa de fugacidad (Tabla 0-1) mostraron que el DEHP es un compuesto con una alta afinidad por el suelo (97%) y con un alto factor de bioconcentración (BCF=6441). Además, Jiménez *et al.* (1999) señalaron su presencia e incluso en concentraciones relativamente altas en agua residual (24 µg/L) y de abastecimiento (5.4 µg/L). En el caso del último mencionado, éste es cercano al límite máximo establecido por la WHO (2006) para agua potable, el cual es de 6 µg/L. También, es importante mencionar que la guía de calidad ambiental Australiana

(ANZECC, 1992) señala que independientemente de su fuente de origen cerca del 43% del DEHP tiene como destino final el suelo mientras que el 40% en sedimentos de cuerpos acuáticos y el restante se dispersa en la atmósfera. Por todo lo anterior, se consideró interesante su selección para evaluar la capacidad de adsorción en los suelos del valle de Tula.

Tabla 0-1 RESULTADOS DEL MODELO DE FUGACIDAD (ChemScorer Beta 100)

COMPUESTO	% Aire	% Sedimento	% Agua	% Suelo	Factor de Bioconcentración (BCF)
Di 2 etil hexil-ftalato	0	2	1	97	6441
Hexaclorobenceno	8	2	0	90	1581
Cloropirifos	0	2	1	97	4159
Pentaclorofenol	0	2	1	97	5610
Butilencilftalato	0	2	2	96	2393
Di-n-butil ftalato	0	2	2	96	2624
Antraceno	2	2	3	93	1734
2,4,5 triclorofenol	2	2	17	79	262
2,4,6 triclorofenol	2	2	18	78	245
3,3 diclorobencidina	0	2	25	73	162
Diazinon	0	1	36	63	100
Metilparation	0	1	53	46	50

Por otra parte, la revisión de literatura reciente (Gibson *et al.* 2007 y Silva, 2008) arrojó también la presencia de 4NP tanto en el agua residual de la Ciudad de México (23,850 ng/L) como en el agua de abastecimiento del Valle de Tula, aunque en concentraciones mucho menores en esta última (13 ng/L).

TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Puesto que para los compuestos seleccionados no existen técnicas de extracción estandarizadas, en este trabajo se probaron cinco técnicas de extracción: dos en medio líquido y tres en medio sólido. Las técnicas de extracción para medios líquidos estudiadas fueron: (a) extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) y (b) microextracción en fase sólida (MSPE, por sus siglas en inglés). Respecto del medio sólido se probaron: (a) MSPE, (b) extracción asistida por microondas y (c) extracción acelerada con solventes (ASE, por sus siglas en inglés). Su selección se hizo considerando las características físicas y químicas de los compuestos en estudio.

Extracción en medio líquido (agua residual, agua de manantial, sobrenadantes de pruebas batch y lixiviados de columnas)

Como puede observarse en la Figura 0-1, la técnica que reportó mejores recuperaciones fue la extracción en fase sólida con cartucho HLB (Oasis) con recuperaciones mayores al 70%, mientras que la microextracción con fibra de PDMS fue la más baja, con recuperaciones inferiores al 20%. Por ello, se optó por utilizar la técnica SPE con cartucho HLB (Oasis) para el desarrollo de las pruebas de adsorción.

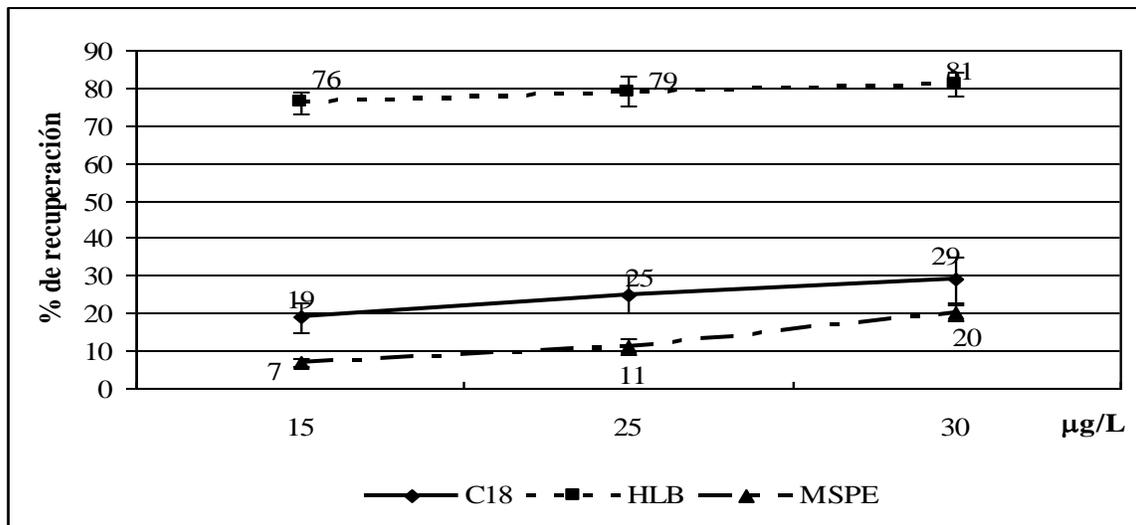


Figura 0-1. Porcentaje de recuperación de contaminantes con las tres técnicas de extracción estudiadas para medio líquido

Extracción en medio sólido (suelo)

Debido a la complejidad de la extracción de compuestos orgánicos en suelos, se probaron dos técnicas de extracción: una directa y otra indirecta. Para evaluar las recuperaciones de cada técnica se adicionaron cuatro diferentes concentraciones de DEHP a los suelos (50, 100 y 150 µg/L). Para la técnica directa se utilizó MSPE con microfibra de PDMS (polidimetil siloxano) en una mezcla agua:suelo). Las técnicas indirectas consistieron en obtener un extracto por medio de microondas o por ASE, se trató dicho extracto como un medio líquido para ser procesada con SPE (Oasis HLB).

En la Figura 0-2, se presentan los promedios de recuperación con sus desviaciones estándar y se observa que a pesar de obtener recuperaciones mayores al 70% con la técnica de microextracción en fase sólida (MSPE) las respuestas son muy inconsistentes (25 al 110%). Ello a pesar de que se realizaron varias pruebas de MSPE encontrando que en todos los casos no había repetibilidad estadística, por lo que finalmente esta técnica fue descartada. Para el caso de la extracción asistida

por microondas y la extracción acelerada con solventes se obtuvieron mejores respuestas, siendo la técnica con el equipo ASE la que mejor funcionó, con recuperaciones del 68 al 74%.

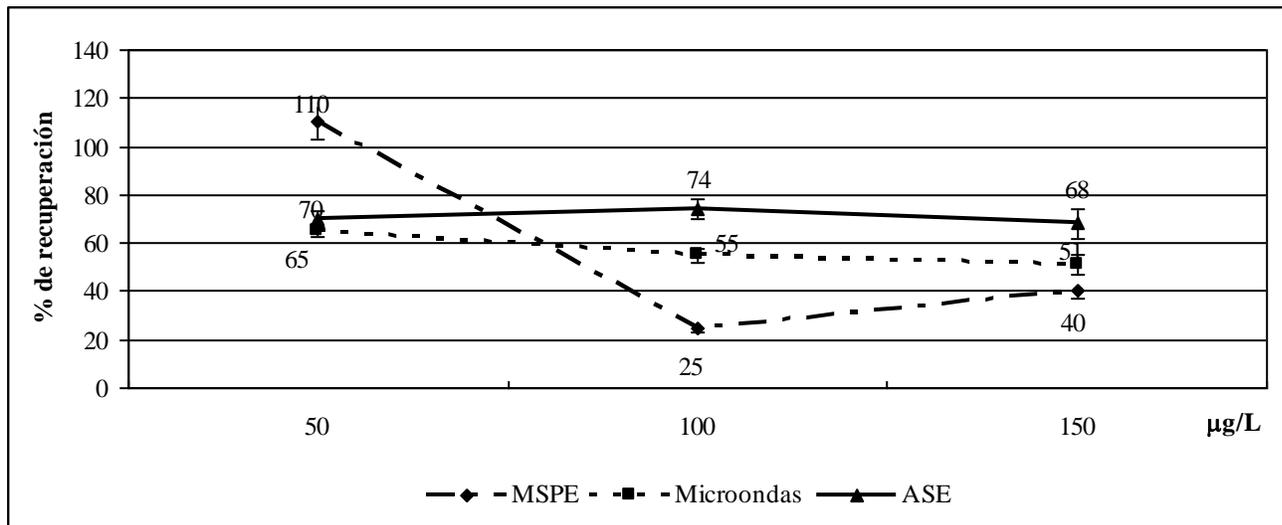


Figura 0-2. RECUPERACIÓN DE CONTAMINANTES OBTENIDA CON LAS TRES TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN EN SUELOS (a) MSPE, (b) Extracción asistida por microondas y (c) Por medio del equipo ASE

Concentraciones de DEHP y 4NP en agua residual y de manantial en el valle de Tula

A continuación se presentan los resultados obtenidos para detectar y verificar la presencia de DEHP y 4NP en el agua residual (Emisor Central y en canales a cielo abierto cercanos al manantial Cerro Colorado) en el agua de manantiales (Tezontepec y Cerro Colorado) y en suelos (“Rancho Chelita”, Atitalaquia).

Al verificar la presencia de ambos compuestos en el agua del valle de Tula (Tabla 0-2) se obtuvieron valores del orden de miles de ng/L tanto en el agua residual como en los canales, mientras que, en el agua de abastecimiento (acuífero de Tula) se obtuvieron valores del orden de tan sólo decenas de ng/L o menores. Por lo anterior, se infiere que el hecho de que el agua se filtre en el suelo las concentraciones de DEHP y 4NP se reducen mediante diversos procesos. Los valores remanentes son

del orden del 0.02% del valor inicial, lo que implica que el 99.98% de los compuestos son adsorbidos y/o biodegradados en el suelo. A pesar de ello, y considerando que ambos compuestos tienen una baja solubilidad en el agua el hecho de encontrarlos presentes en el agua de abastecimiento evidencia que: (a) la capacidad de atenuación por parte del suelo para depurar estos compuestos del agua residual posiblemente ha disminuído y (b) que sería posible encontrar otros contaminantes con características similares a las del DEHP y 4NP en el agua de suministro y con posible riesgo a la salud.

Tabla 0-2. PRESENCIA DE DEHP Y 4NP EN AGUAS DEL VALLE DE TULA

Compuesto	Agua Residual Emisor Central	Agua Residual de Canales	Agua de Abastecimiento (manantiales)
DEHP	550,000±10,000 ng/L	325,000±700 ng/L	92±8ng/L
NP	18,178±1,000 ng/L	9,054±500 ng/L	6±1 ng/L

SUELOS

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de los suelos respecto parámetros adsorbentes y edafológicos de interés, así como los resultados para la dosis óptima de radiación gamma.

CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS

Los resultados de la caracterización de los suelos como adsorbentes son mostrados en la Estos suelos han sido regados con agua residual cruda por cerca de 45 años, el cual es un tiempo promedio de riego en la zona del Valle de Tula. Las texturas de los suelos Vertisol, Leptosol y Feozem resultaron arcillosa, limosa y arcillo-limosa, respectivamente. Los tres suelos tuvieron un pH cercano a la neutralidad (de 6.9 a 7.3) y resultaron ligeramente salinos (RAS entre 1.6 y 2.2). El contenido de arcillas fue mayor en el Vertisol (52%) que en con el Leptosol (26%) y el Feozem (23%). De acuerdo con Siebe y Fischer (1996), la composición mineralógica de la fracción arcillosa de los suelos del Valle de Tula es predominantemente esmectita (80-90%), con bajas cantidades de illita y caolinita. Este dominio de esmectitas es importante, ya que se ha reportado que éstos son materiales eficientes para adsorber compuestos orgánicos no polares (Bi *et al.*, 2006). Por otra parte, a pesar de que los tres suelos han sido regados con agua residual sin tratar durante 45 años bajo condiciones idénticas (calidad del agua de riego y rotación de cultivos), el contenido de carbono orgánico determinado en el suelo Vertisol fue ligeramente más alto (25 mg/g) que para el Leptosol (19 mg/g) y el Feozem (22 mg/g). Esto es consistente con lo reportado para suelos arcillosos, en donde las arcillas tienden a ser centros de aglomeración del material orgánico que llega al suelo a través del residual (Brady y Raymond, 1996). De cualquier forma, para los tres suelos, los valores encontrados de carbono orgánico resultaron mayores a lo reportado por Chefetz *et al.* (2008) para suelos arenosos

regados con agua residual tratada, lo que conduce a resaltar el efecto tanto de la calidad del agua de riego como de la textura del suelo en la acumulación del carbono orgánico. La mayor área superficial (71 m²/g), encontrada para el suelo Vertisol, es una característica que puede favorecer la adsorción de los contaminantes, frente al Leptosol y el Feozem con 47 m²/g, ambos.

Tabla 0-3. Estos suelos han sido regados con agua residual cruda por cerca de 45 años, el cual es un tiempo promedio de riego en la zona del Valle de Tula. Las texturas de los suelos Vertisol, Leptosol y Feozem resultaron arcillosa, limosa y arcillo-limosa, respectivamente. Los tres suelos tuvieron un pH cercano a la neutralidad (de 6.9 a 7.3) y resultaron ligeramente salinos (RAS entre 1.6 y 2.2). El contenido de arcillas fue mayor en el Vertisol (52%) que en con el Leptosol (26%) y el Feozem (23%). De acuerdo con Siebe y Fischer (1996), la composición mineralógica de la fracción arcillosa de los suelos del Valle de Tula es predominantemente esmectita (80-90%), con bajas cantidades de illita y caolinita. Este dominio de esmectitas es importante, ya que se ha reportado que éstos son materiales eficientes para adsorber compuestos orgánicos no polares (Bi *et al.*, 2006). Por otra parte, a pesar de que los tres suelos han sido regados con agua residual sin tratar durante 45 años bajo condiciones idénticas (calidad del agua de riego y rotación de cultivos), el contenido de carbono orgánico determinado en el suelo Vertisol fue ligeramente más alto (25 mg/g) que para el Leptosol (19 mg/g) y el Feozem (22 mg/g). Esto es consistente con lo reportado para suelos arcillosos, en donde las arcillas tienden a ser centros de aglomeración del material orgánico que llega al suelo a través del residual (Brady y Raymond, 1996). De cualquier forma, para los tres suelos, los valores encontrados de carbono orgánico resultaron mayores a lo reportado por Chefetz *et al.* (2008) para suelos arenosos regados con agua residual tratada, lo que conduce a resaltar el efecto tanto de la calidad del agua de riego como de la textura del suelo en la acumulación del carbono orgánico. La

mayor área superficial ($71 \text{ m}^2/\text{g}$), encontrada para el suelo Vertisol, es una característica que puede favorecer la adsorción de los contaminantes, frente al Leptosol y el Feozem con $47 \text{ m}^2/\text{g}$, ambos.

Tabla 0-3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS DE ATITALAQUIA

Parámetros	Leptosol	Feozem	Vertisol
Procedencia	Atitalaquia Rancho Chelita	Atitalaquia Rancho Chelita	Atitalaquia Rancho Chelita
Textura	Franco arenosa a franco arcillosa	Franco arcillosos arenoso	Franco arcillosos a franco limoso
$\gamma_{\text{relativa}}^1 \text{ gcm}^{-3}$	2.6 ± 0.7	2.63 ± 0.8	2.52 ± 0.7
d. A. (gcm^{-3}) ²	0.9 ± 0.08	1.1 ± 0.17	1.0 ± 0.11
% C _{Org} ²	1.9 ± 0.6	2.5 ± 0.4	2.2 ± 0.2
Materia orgánica (%) ²	3.3 ± 0.05	4.3 ± 0.03	3.8 ± 0.07
pH	6.9 ± 0.4	6.8 ± 0.5	7.3 ± 0.2
% de humedad	26.8 ± 3.2	22.6 ± 2.9	29.4 ± 3.2
CE (mmho/cm)	485 ± 12	399 ± 32	402 ± 25
CICT (meq/100g)	515 ± 21	442 ± 17	527 ± 23
% arenas	45 ± 0.8	48 ± 0.2	47 ± 0.4
% arcillas	16.7 ± 1.8	26.5 ± 2.7	9.7 ± 0.8
% limos	38.3 ± 2.5	25.3 ± 3.1	43.3 ± 3.5
Área específica (m^2/g)	47 ± 2	47 ± 3	71 ± 5
Volumen de poros (cm^3/g)	0.073 ± 0.008	0.068 ± 0.007	0.079 ± 0.0007
Diámetro promedio de poros Å	60 ± 8	59 ± 7	54 ± 5
0-200 (%)	52 ± 2	50 ± 3	50 ± 2
201-400 (%)	16 ± 2	15 ± 3	17 ± 2
401-600 (%)	11 ± 2	11 ± 2	9 ± 2
601-800 (%)	7 ± 1	7 ± 2	7 ± 1
801-1000 (%)	2 ± 0.9	7 ± 1	9 ± 2
1001-1500 (%)	7 ± 1	7 ± 2	7 ± 1
1501-2000 (%)	5 ± 0.9	4 ± 0.8	2 ± 0.7

¹ Técnica densidad de sólidos - Inst. Ingeniería Geotécnica

² Instituto de Geología

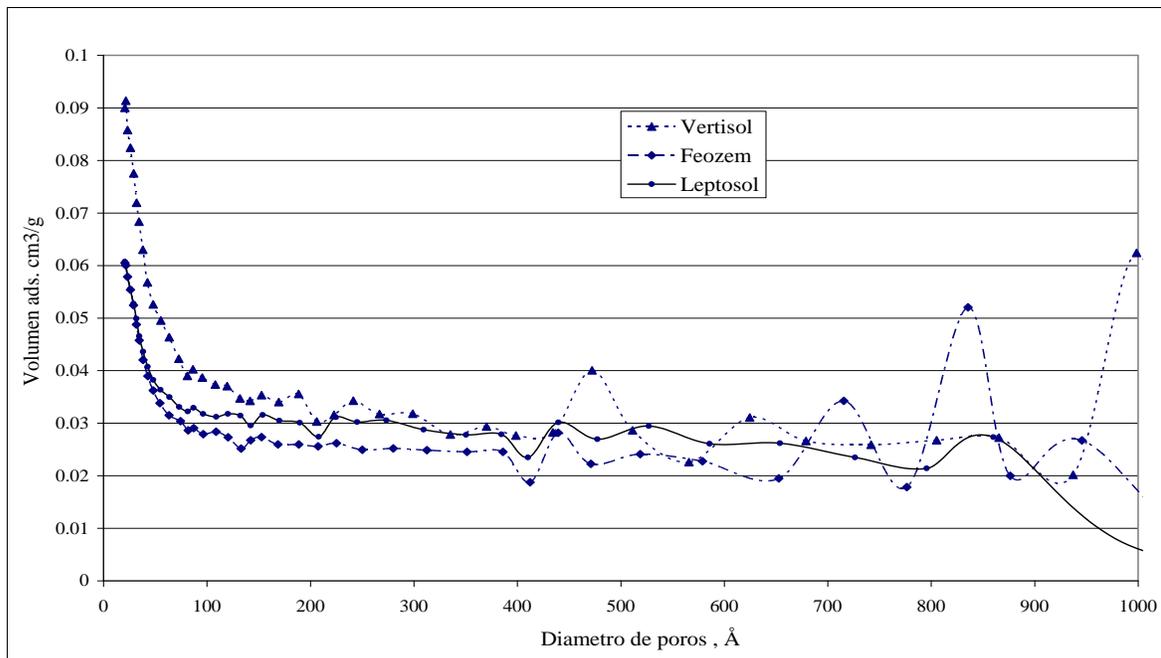


Figura 0-3. DENSIDAD DE TAMAÑO DE PORO EN LOS TRES SUELOS DEL VALLE DE TULA

ESTERILIZACIÓN DE SUELOS

La esterilización del suelo se realizó por el método de desinfección más usado para matrices sólidas: la radiación gamma (Ortiz *et al.*, 2001). Para la selección de la dosis óptima y para establecer el grado de esterilidad requerido fue necesario cuantificar la población microbiana antes y después de la irradiación en los suelos. Como puede apreciarse en la Figura 0-4 la población de microorganismos fue abundante (del orden de 10,000 UFC). Para establecer la dosis óptima de rayos gamma se realizaron pruebas con dosis de 15, 20 y 25 kGy, considerando lo señalado por Ortega (2001) quien señala que a dosis mayores de 30 kGy los sulfatos se liberan y compiten por los sitios de adsorción.

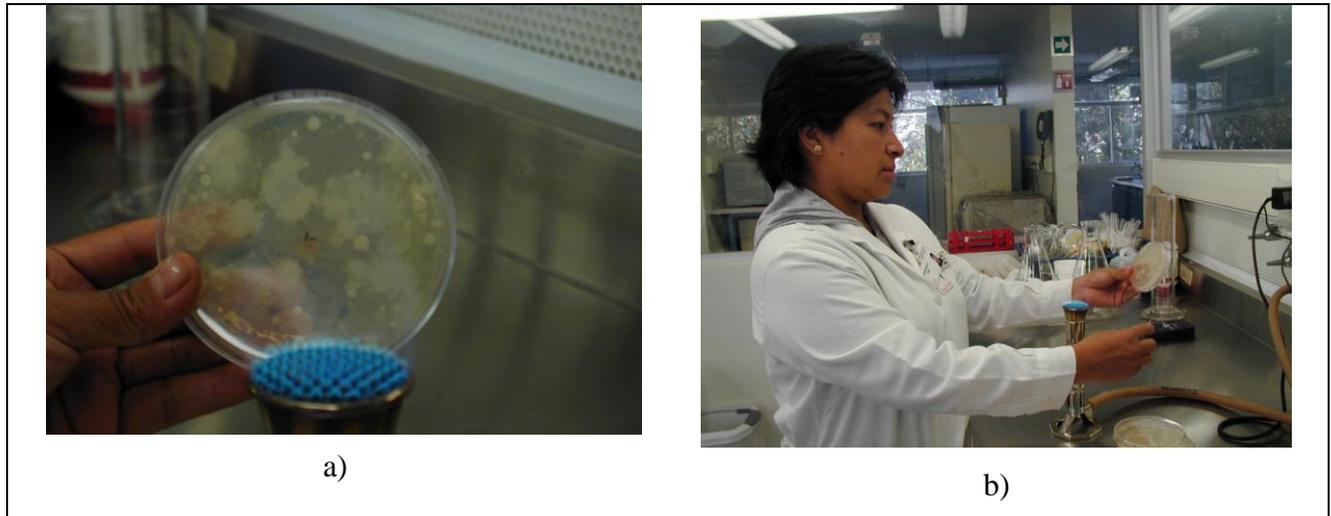


Figura 0-4. SUELOS NO ESTÉRILES (a) COLONIAS DE BACTERIAS AEROBIAS EN SUELO NO ESTÉRIL (b) CONTEO EN PLACA

En las tres clases de suelo se presentó crecimiento microbiano cuando se aplicó las dosis de 15 y 20 kGrays (Figura 0-5, Figura 0-6 y Figura 0-7) no así en la dosis de 25 kGrays que no se registró ningún tipo de crecimiento. Por ello, se decidió utilizar un suelo irradiado con una dosis de 25 kGrays.

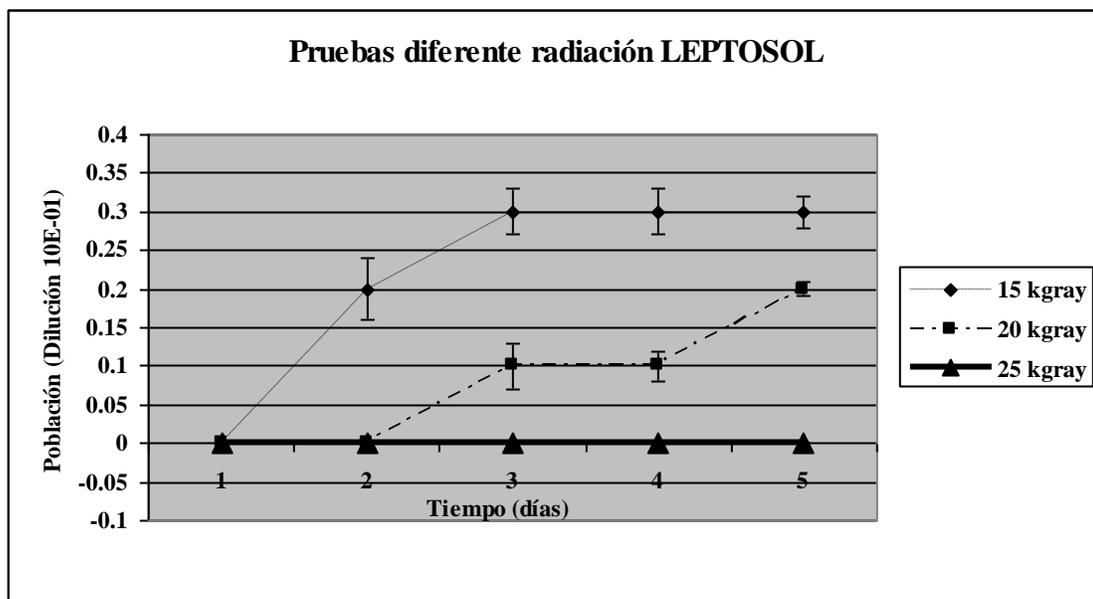


Figura 0-5. CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS EN SUELO LEPTOSOL SOMETIDOS A DIFERENTES DOSIS DE RAYOS GAMMA

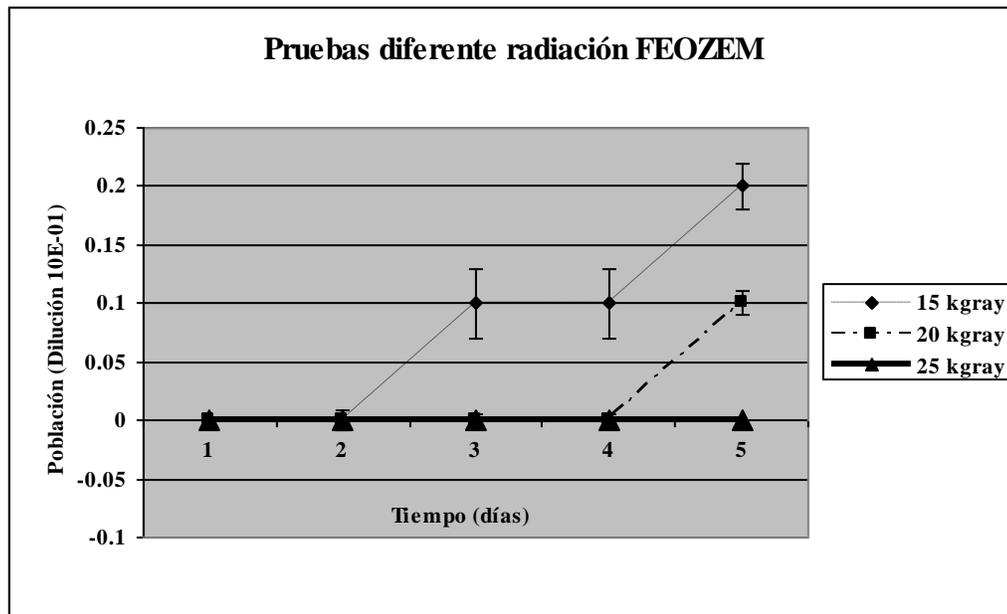


Figura 0-6. CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS EN SUELO FEOZEM SOMETIDOS A DIFERENTES DOSIS DE RAYOS GAMMA

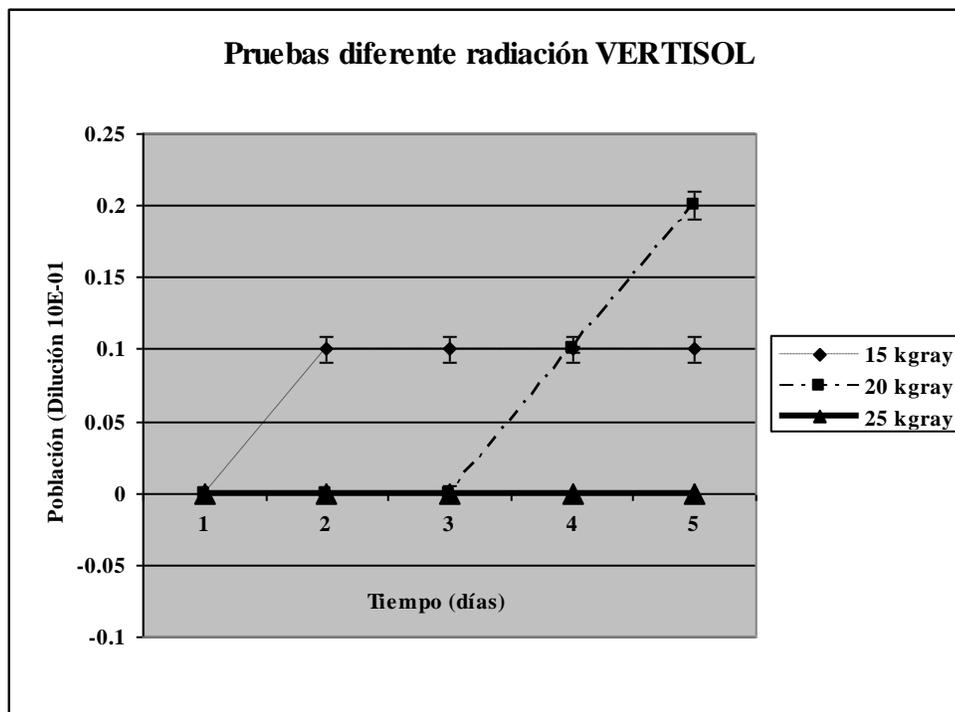


Figura 0-7. CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS EN SUELO VERTISOL SOMETIDOS A DIFERENTES DOSIS DE RAYOS GAMMA

En las Figura 0-8 se muestran la presencia de bacterias en suelo no estéril y la Figura 3.16 suelo sometido a diversas dosis de rayos gamma.

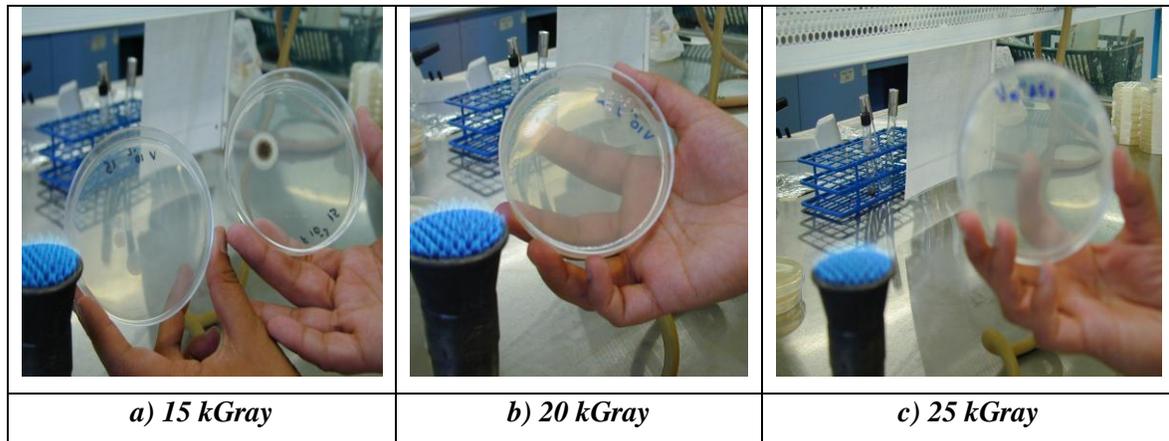


Figura 0-8 Suelo Vertisol irradiado con dosis de a) 15, b) 20 y c) 25 kGray

PRUEBAS POR LOTE

Para los tres suelos estudiados, el equilibrio de adsorción fue alcanzado para el DEHP en 4 horas y en 8 horas para el 4NP. Sólo una décima parte de la concentración inicial de ambos compuestos permaneció en el sobrenadante después de 5 días de agitación por tal razón, se decidió llevar a cabo los ensayos de adsorción con un tiempo de agitación de 24 h. Esta rápida adsorción al suelo es un comportamiento comúnmente observado entre compuestos con anillos aromáticos (como los ésteres de ácido ftálico y nonilfenoles etoxilados) y suelos ricos en materia orgánica o en coloides. Ello debido a que los compuestos hidrófobos (

Cuadro 1) se adsorben rápidamente al suelo por medio de interacciones no específicas. Para los valores de pH del suelo (6.9 a 7.3), cerca del 92 % de las moléculas de 4NP se encuentran en estado

neutro no disociado, por lo que es posible que la adsorción en las partículas del suelo haya ocurrido por medio de puentes de hidrógeno entre el grupo fenol y los radicales hidróxilo de la materia orgánica en el suelo (Aquino *et al.*, 2011). DEHP, por su parte, al no contar con grupos funcionales ionizables en su molécula no puede ser disociado. Las moléculas no ionizadas, al no contar con carga, pueden ser retenidas en el suelo por simples interacciones de tipo hidrófobo. La cantidad removida por adsorción de ambos contaminantes resultó más alta en los suelos Vertisol, por su mayor contenido de materia orgánica y de arcillas, así como por su mayor área específica, comprobando que estas son propiedades importantes para la adsorción, tal como lo señalan Maraqa *et al.* (2011). Los resultados obtenidos para el 4NP son consistentes con lo reportado por Düring *et al.* (2002), quienes compararon la adsorción de este compuesto en diferentes suelos y encontraron mayor retención en suelos con alto contenido de materia orgánica.

En este estudio, los coeficientes de adsorción (K_d) obtenidos para el DEHP resultaron ser tres órdenes de magnitud más altos que de los del 4NP en los tres suelos estudiados (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**); lo que implica que este último se adsorbe menos en el suelo.

Tabla 0-4 Coeficientes de adsorción obtenidos en experimentos en lote para el DEHP y el 4NP en los tres suelos estudiados

Compuesto	Leptosol		Feozem		Vertisol	
	K_d	$\log K_{oc}$	K_d	$\log K_{oc}$	K_d	$\log K_{oc}$
4NP	15	2.9	50	3.3	80	3.6
DEHP	1.8×10^4	5.9	2.4×10^4	6.0	4.2×10^4	6.3

K_d : coeficiente de distribución

$\log K_{oc}$: logaritmo del coeficiente de distribución normalizado al contenido de carbono orgánico

De acuerdo con Staples *et al.* (1997), el DEHP presenta una rápida partición hacia la fracción orgánica de los suelos como resultado de su elevado coeficiente de partición octanol-agua, aunado a su baja volatilidad. Al respecto, Karickhoff *et al.* (1979), señalan que la adsorción de compuestos orgánicos en el suelo es mayor conforme incrementa el valor del coeficiente de partición octanol-agua K_{ow} , y que los fenómenos de simple partición son evidentes cuando el valor de esta constante tiende al del coeficiente de distribución normalizado al carbono orgánico (K_{oc}). Por otra parte, la menor hidrofobicidad del 4NP junto a su incipiente polaridad hace que su adsorción a la materia orgánica del suelo sea menor que para DEHP. Sin embargo, otras propiedades del suelo, como la superficie específica, el contenido y tipo de arcillas y la capacidad de intercambio catiónico pueden estar asociadas con la adsorción de este compuesto al suelo (Düring *et al.*, 2002). El efecto de las arcillas en la adsorción del 4NP se puede observar al comparar los coeficientes de distribución obtenidas en los suelos Leptosol y Vertisol. En el Leptosol con 23 % de arcilla el valor de K_d es 5.3 veces menor que el obtenido en el Vertisol, con 52 % de arcilla.

En cuanto a los blancos, los resultados mostraron que no hubo liberación de los contaminantes por el suelo, ni adsorción a las paredes de los recipientes bajo las condiciones experimentales empleadas.

PRUEBAS EN COLUMNAS EMPACADAS

La densidad aparente en todas las columnas de suelo empacado resultó similar, lo que indica la reproducibilidad del método de empaque empleado. Las curvas de elución obtenidas para los dos compuestos evaluados fueron simétricas, indicando que el movimiento de los compuestos se realizó en ausencia de flujos preferenciales.

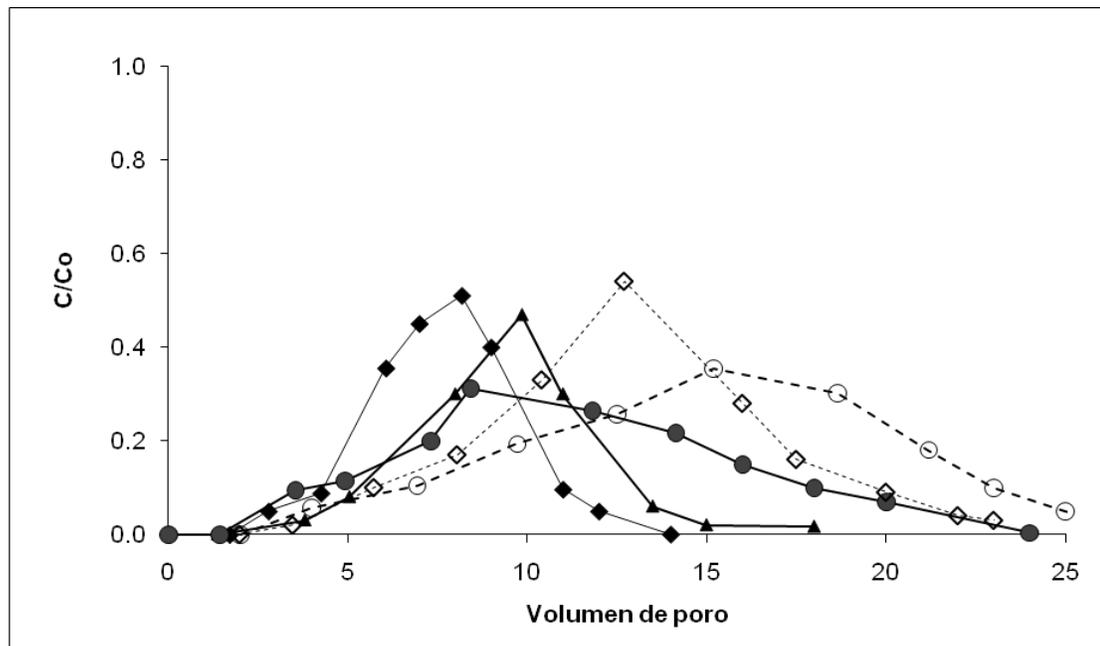


Figura 0-9 Curvas de elución de los dos compuestos en los tres suelos estudiados. Los datos señalados con círculo corresponden al suelo Vertisol, los rombos al suelo Leptosol y los triángulos al Feozem. Las líneas continuas y marcas con relleno corresponden al DEHP y las líneas segmentadas con marcas sin relleno al 4NP

Con la inexistencia de flujos preferenciales es posible asumir que el retardo en el transporte de cada compuesto a través del suelo se relaciona principalmente con las propiedades químicas del mismo.

Las dispersividades medidas en cada columna fueron calculadas a partir de las curvas de elución de los compuestos, empleando un flujo de Darcy de 0.14 mm/min. Para las seis columnas empacadas con el suelo Leptosol, los valores de dispersividad obtenidos fueron del orden de 2.2 mm; en tanto que para las de suelo Vertisol resultaron en alrededor de 13 mm. En cambio, en las columnas de suelo Feozem, se observó una variación en el valor de dicho parámetro entre 4.9 y 8.6 mm. La mayor variación de la dispersividad observada en estas columnas puede ser el resultado de una mayor variación en los tamaños de las partículas del suelo. Por otro lado, la mayor dispersividad encontrada en el suelo Vertisol se asocia con su alto contenido de arcilla (52 %), en comparación con el Leptosol y el Feozem (cerca de 26%). Estos resultados son consistentes con lo reportado por Perfect *et al.* (2002), quienes indican que la dispersividad generalmente incrementa con el contenido de arcilla.

Una alta dispersividad de los solutos en el suelo Vertisol indica también que el agua se puede estar moviendo a través de poros más pequeños que en los otros dos suelos. Ello puede llevar al confinamiento de los compuestos en los microporos del suelo e incrementar el valor de retardo o incluso aislarlos por completo del flujo principal de agua y con ello potencialmente de otros procesos de remoción/transformación.

El DEHP fue retenido más fuertemente en las columnas empacadas correspondientes a los tres suelos evaluados. Los factores de retardo R fueron de 7.15, 4.09 y 6.04, para el Vertisol, Leptosol y el Feozem, respectivamente. Los factores de retardo se relacionaron positivamente con el contenido de materia orgánica del suelo ($R^2 = 0.9755$).

En cuando al 4NP, el transporte del compuesto a través de los suelos Vertisol y Leptosol experimento un retardo igual a 11 en ambos casos; esta similitud fue inesperada, dadas las características contrastantes de los suelos probados. Ello probablemente se deba a la menor interacción entre el soluto y el suelo ocurrida en este tipo de experimentos en comparación con los experimentos de adsorción en lote. En cualquier caso, estos experimentos muestran que la retención en el suelo del 4NP es mayor a la encontrada para el DEHP para las tres clases de suelo. Sorprende que estos resultados sean opuestos a los encontrados experimentalmente en las pruebas en lote. Una explicación de ello es que el DEHP puede adsorberse en la materia orgánica disuelta liberada por el suelo, formando complejos que hacen que el contaminante pueda migrar más rápidamente a través de la columna de suelo, tal y como lo sugieren De Jonge *et al.* (2002). Debido a que en este experimento fue empleada para el riego una solución libre de materia orgánica disuelta, tales fenómenos de complejación solo pudieron ser posibles entre el DEHP y la materia orgánica disuelta liberada por el

suelo, lo cual fue visible por la presencia de una coloración amarilla en los lixiviados. En general, los factores de retardo obtenidos en los experimentos en columnas para ambos compuestos en los tres suelos (Tabla 0-5), fueron menores que los valores de retardo teórico calculados a partir de los valores de K_d , encontrados en los experimentos de adsorción en lote, usando la ecuación 5.

Tabla 0-5 Parámetros experimentales y resultados de movilidad en columnas

Suelos	DEHP					4NP				
	^a ρ_s	v		^b λ	^c θ	v		^b λ	^c θ	
	g/cm	mm/mi	^a R	mm	cm ³ /cm	mm/mi	^a R	mm	cm ³ /cm	
	3	n			3	n			3	
Vertisol	0.97	0.18	7.15	13.5	0.62	0.97	0.28	11.6	12.45	0.6
Leptosol	1.14	0.21	4.09	2.23	0.57	1.13	0.27	11	2.24	0.5
Feozem	0.98	0.23	6.04	6.80	0.62	-	-	-	-	-

^a ρ_s densidad aparente

v velocidad de poro

^aR : factor de retardo

^b λ : Dispersividad

^c θ : contenido de humedad volumétrica del suelo

Esto puede deberse a las condiciones experimentales usadas para cada prueba, como lo son la relación suelo:solución, el área superficial expuesta al compuesto y el tiempo de contacto suelo-compuesto. Los resultados obtenidos en los experimentos de columnas concuerdan con lo que ha sido observado en campo, mientras que los resultados de las pruebas en lote muestran lo opuesto. En efecto, el DEHP se ha encontrado con más frecuencia y en mayores concentraciones en el agua subterránea del Valle de Tula que el 4NP. Las concentraciones detectadas en las fuentes de agua son de 7 a 25 ng/L para el DEHP y de 1.8 a 8 ng/L para el 4NP (Gibson *et al.*, 2007). Esta situación

parece reforzar las hipótesis arriba planteadas respecto a que es posible que el DEHP se adsorba en la materia orgánica disuelta liberada por el suelo, permitiendo su movilidad a través del suelo.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

El equilibrio de adsorción para los dos compuestos en los tres suelos estudiados se alcanzó antes de las 24 horas. Para el DEHP y el 4NP, la capacidad de adsorción en cada suelo fue como sigue: Vertisol > Feozem > Leptosol. En los experimentos en lote, la mayor adsorción fue obtenida para el DEHP, siendo 5 000 veces mayor que la del 4NP. Contrario a lo obtenido en los estudios en lote, las curvas de elución del DEHP muestran que éste es más móvil que el 4NP en las columnas empacadas con suelo. Este resultado explica la situación existente en el Valle de Tula, donde el DEHP es encontrado con mayor frecuencia en aguas subterráneas y en concentraciones mayores que el 4NP. La posibilidad de contaminación del acuífero es más alta para el suelo de la clase Leptosol que para el Vertisol y el Feozem. Los bajos factores de retardo de los contaminantes en las columnas de suelo pueden explicar la presencia de ambos compuestos en el agua subterránea del sitio de estudio. Estas concentraciones, en el caso del DEHP, son 1 000 menores que los criterios internacionales para consumo humano, por lo que no deben aún preocupar. Sin embargo, y aun cuando se depure el agua residual de la Ciudad de México que se usa para riego en el Valle de Tula, es posible que las concentraciones hoy observadas incrementen en un futuro de no tomar acciones precautorias.

RECOMENDACIONES

Con el fin de tener pleno conocimiento de los procesos de depuración de contaminantes en los suelos del Valle de Tula se recomienda realizar estudios de biodegradación para los mismos compuestos, para complementar los resultados obtenidos en el presente estudio. Por otro, lado se recomienda hacer estudios de adsorción para suelos clase Leptosol con diferentes cantidades de materia orgánica y diferentes texturas para ver como se comporta la capacidad de adsorción variando estos parámetros

importantes. Se recomienda realizar estudios de adsorción en lote y en columnas para otra clase de compuestos similares para ver si tienen el mismo comportamiento en las mismas clases de suelos.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahlborg, L. Lipworth, L. Titus-Ernstoff, C.C. Hsieh, A. Hanberg, J. Baron, D. Trichopoulos and H.O. Adami (1995) Organochlorine compounds in relation to breast cancer, endometrial cancer, and endometriosis: an assessment for the biological and epidemiological evidence. *Crit Rev Toxicol* 25 6, 463–531.
- Ahmad R., Katou H., y Kookana R.S. (2005). Measuring Sorption of Hydrophilic Organic Compounds in Soils by an Unsaturated Transient Flow Method *J. Environ. Qual.* 34:1045–1054 (2005)
- Al -Subu M. M.; Haddad M.; Mizyed N. and Mizyed I. (2003) Impacts of irrigation with water containing heavy metals on soil and groundwater- a simulation study. *Water ,Air and soil Pollution* 146,pp 141-152.
- Álvarez B. J.; Bolado Rodríguez S.; Cancillo C. I. y Calvo R. C. (2003) Dinámica de adsorción – desorción de arsénico (V) en suelos de cultivo en Castilla y León. *Estudios en la Zona no Saturada del Suelo Vol. VI*; Eds. J. Álvarez-Benedí y P. Marinero; pp. 331 - 338.
- Amy y Drewes, 2007. Soil Aquifer Treatment (SAT) as a Natural and Sustainable Wastewater Reclamation/Reuse Technology: Fate of Wastewater Effluent Organic Matter (EfOM) and Trace Organic Compounds. *Environmental Monitoring and Assessment*, 129(1-3);19-26.
- Antón, D. y Delgado, C. 2000. *Sequía en un mundo de agua*. Editorial Cira. Costa Rica.
- APHA, AWWA y WPCF. (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th. Edition. U.S.A. (APHA, AWWA, WPCF, 1992. *Métodos Normalizados para el Análisis del Agua y Aguas Residuales*. 18ava. Edición. E.U.A.
- Aquino A.J.A., Tunega D., Schaumann G.E., Haberhauer G., Gerzabek M.H. y Lischka H. The functionality of cation bridges for binding polar groups in soil aggregates. *International Journal of Quantum Chemistry*. Volumen 111, 2011, pp. 1531-1542.
- Asano T. y Contruvo J.A. (2004) Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations. *Water Research* 38(2004), 1941-1951.
- ASTM Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer. *Annual Book of ASTM standards*, Philadelphia, USA, ASTM, 2000.
- ASTM. *Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1998.
- Australian Water Quality Guidelines for Fresh and Marine Waters (ANZECC, 1992); <http://www.npi.gov.au/database/substance-info/profiles/43.html>
- Barceló D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 10.
- Barceló D. y Petrovic M. (2008) Emerging Contaminants from industrial and municipal waste: occurrence, analysis and effects. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5/S/1. Berlin, Alemania, Springer Verlag.
- Bärlocher F., Guenzel K., Sridhar K. R. y Duffy S. J. (2011). Effects of 4-n-nonylphenol on aquatic hyphomycetes. *Science of the Total Environment*, Vol. 409, pp. 1651–1657.
- Barriuso E. and Koskinen W.C. (1996). Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:150-157
- Barriuso E.; Laird D.A.; Koskinen W.C. and Dowdy R.H. (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:1632-1638

- Bates B., Kundzewiicz Z., Shaohong W., Arnell N., Burkett V., Doll P., Gwary D., Hanson C., Heij B., Jiménez B., Kaser G., Kitoh A., Kovats S., Kumar P., Magadza C., Martino D., Mata J. L., Madany M., Mille K., Oti T., Osman B., Palutikof J., Prowse T., Pulwatry R., Raisanen J., Renbwick J., Tubiello F., Wood R., y Zhao Z. C. Climate Change and Water. Technical Report Intergovernmental Panel on Climate Change and UNEP, ISBN: 978-92-9169-123-4. UK. 2008.
- BGS/LSHTM/UB CNA/ (1998) IMPACT OF WASTEWATER REUSE ON GROUNDWATER IN THE MEZQUITAL VALLEY, HIDALGO STATE, MEXICO. Department for International Development. Final Report, November 1998.
- Bi E., SHMIDT T. C. y HADERLEIN S. B. Sorption of heterocyclic organic compounds to reference soils: column studies for process identification. *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, 2006, pp. 5962-5970.
- Birkett, J.W. and Lester, J.N. (2003) Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. CRC Press LLC and IWA publishing, London, UK.
- Björklund K., Cousins A.P., Strömvall A.M. and Malmqvist P.A. (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors *Science of The Total Environment* 407:4665-4672
- Blumenthal U., Mara D., Ayres R., Cifuentes E., Peasey A., Scott R., Lee D. y Riuz-Palacio. G. (1996). Evaluation of the WHO Nematode Egg. Guidelines for restricted and unrestricted irrigation. *Wat. Sci. Tech.* 33 (10-11), 277-283.
- Bodzek M y M. Dudziak. (2006). Elimination of steoidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination* 198:24-32.
- Boehme R. M., Andries T., Heinz Dötz K., Thiele B. y Guenther K. (2010). Synthesis of defined endocrine-disrupting nonylphenol isomers for biological and environmental studies. *Chemosphere*, Vol. 80, No. 7, pp. 813-821.
- Bouwer H., Fox P y Westerhoff P. (1998). Irrigation With Municipal Wastewater: How Safe Is It? *Water Environment & Technology*, 115-118.
- Brady N. C. y Raymond W. R (1996). The nature and properties of soils. Edition, USA, Prentice Hall International, 11th Edition.
- British Geological Survey, BGS (2011). Emerging contaminants in groundwater. Groundwater science programme open report OR/11/013. [En línea] acceso el 29 de Julio de 2011. <http://nora.nerc.ac.uk/14557/1/OR11013.pdf>.
- Brown S., Devin-Clarke D., Doubrava M. y O'Connor G. (2009). Fate of 4-nonylphenol in a biosolids amended soil. *Chemosphere*, Vol. 75, pp. 549-554.
- Byrns G. (2001). The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Wat. Res.* Vol. 35, No. 10, pp. 2523-2533, 2001
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompert M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T. (2007). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 3:2918-2926.
- Carballa, M., et al. (2007), Determination of the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Res.* (en prensa)
- Carr R.M., Blumenthal U.J. y Mara D.D. (2004) Guidelines for the safe use of wastewater in agriculture: revisiting WHO guidelines. *Water Science & Technology* 50(23),31-38.
- Cassiani G., Burbery L.F., Giustiniani M. (2005). A note on in situ estimates of sorption using push-pull tests. *Water Resources Research*, 41, W03005, doi:10.1029/2004WR003382, 2005

- Castillo A. E., Delfino M., Subovsky M. J., Rodríguez S. C., Fernández N. y Rojas J. (2003) Movilidad de Carbofuran (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-metilcarbamato) en columnas de suelo; XIV Reunión de Comunicaciones Científicas y Técnicas, Facultad de Ciencias Agrarias. 161. ICIA: La Laguna
- Castillo Araujo Celia (1997). Estudio de la Calidad del Agua Superficial del Valle del Mezquital, Hidalgo; en el periodo 1980-1995. Tesis; Ingeniería Civil; Clasificación 001-01121-CA-1997; Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Castillo I.M., Bárcena P.C. (1998). Pentaclorofenol: toxicología y riesgos para el ambiente. *Madera y Bosques* 4(2), 21-37
- Castillo, A., El Mabrouki, K. y Álvarez, P. (2000) Experiencia de trazado con bromuro potásico en una parcela piloto de la ZNS del acuífero de la Vega de Granada. Estudios en la Zona no Saturada del Suelo; Eds. R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón; pp. 157-
- CEPIS, HEP, OPS, IDRC (2002a) Estudio complementario del caso Mezquital, Estado de Hidalgo, México Proyecto Regional "Sistemas de tratamiento y Uso de Aguas Residuales en América Latina: Realidad y Potencial, Convenio 2000-2002
- CEPIS/OPS/HEP. (2002b). Proyecto Regional: Sistemas Integrados de Tratamiento y Uso de Aguas Residuales en América Latina: Realidad y Potencial Convenio IDRC.
- CEPIS/SEDUE (2002c) Cuenca del Río Tula zona de descarga de aguas residuales de la zona metropolitana de la ciudad de México Evaluación de impacto ambiental del desarrollo urbano del Valle de México, Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, Dirección General de Ordenamiento Ecológico e Impacto Ambiental
- Cha W.; Choi H; Kim J y Cho J. (2005). Water Quality dependence on the depth of the vadose zone in SAT – simulated soil columns. *Water Science and Technology*; Vol. 5, No.1, pp 17–24.
- Cha W; Choi H Kim I. S. and Kim J., (2004) Evaluation of wastewater effluents for soil aquifer treatment in South Korea. *Water Science and Technology*, 50(2), 315–322.
- Chávez A., Maya C., Gibson R. y Jiménez B. (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*, Vol. 159, 2011, pp. 1354-1362.
- Chefetz B., Mualem T. y Ben-Ari J. (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1335–1343.
- Cifuentes E., Blumenthal U. y Ruíz. (1999). Valle del Mezquital: Reúso de agua residual y riesgos para la salud. *Ing. Cienci.ambient.* 11(43) 23-27.
- Cifuentes García E., Downs T. and Suffer I (1997) Risk screening for human exposure to groundwater pollution in a wastewater irrigation district of the Mexico City region. *Environ Health Perspect.* 1997 Jul;107(7):553-61.
- Cirja M., Ivashechkin P., Schäffe A., Philippe y Corvini P.F.X. (2007). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*. 10.1007/s11157-007-9121-8
- Cirja M., Zuehlke S., Ivashechkin P., Schaeffer A., Corvini P.F.X. (2006). Fate of a ¹⁴C-labeled nonylphenol isomer in a laboratory-scale membrane bioreactor. *Environ Sci Technol* 40(19):6131–6136.
- Clara M., Strenn B., Kreuzinger N. (2004) Comparison of the behavior of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Sci Technol* 50(5):29–36

- Clarke B. O. y Smith S. R. (2011). Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment International*, Vol. 37, pp. 226–247.
- CNA, BGS, LSHTM y UB, (1998) EFFECTS OF WASTEWATER REUSE ON GROUNDWATER IN THE MEZQUITAL VALLEY, HIDALGO STATE, MEXICO. Final Report – November 1998. BGS Technical Report WC/98/42
- CNA, SEMARNAT. (2004). Estadísticas del Agua en México. Un producto del sistema Unificado de Información Básica del Agua (SUIBA) 142 pp. México
- Commission for European Communities. (2004). Anex 14: Summary profiles of chemicals with information on use, production, emission, monitoring and legal status.
- CONAGUA, 2002, Estadísticas del agua en México, 2002. Edición SEMARNAT 2002.
- CONAGUA, 2007, Estadísticas del agua en México, 2007. Edición SEMARNAT 2007. 259 pp.
- CONAGUA, 2010. Estadísticas del agua en México, 2010. Edición SEMARNAT 2010.
- Cortazar E, L. Bartolomé, A. Delgado, N. Etxebarria, L.A. Fernández, A. Usobiaga, O. Zuloaga (2005). Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction *Analytica Chimica Acta* 534 (2005) 247–254
- Cox P. L.; Velvarde P.; Fernández M. C.; Hermosín M. C. y Cornejo J. (2003). Cambios en la adsorción/biodisponibilidad de dos fungicidas con el tiempo de residencia en el suelo. *Estudios en la Zona no Saturada del Suelo Vol. VI*; Eds. J. Álvarez-Benedí y P. Marinero; pp. 339 - 342.
- Daughton C.G. y Ternes T.A. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change ?. *Health Perspect* 107: 907-928.
- Davies R.P. y Dobbs A. J. (1984). The prediction of bioaccumulation in fish. *Water. Res.* 18(10):1253-1262.
- De Jonge H., De Jonge L. W., Blicher B. W. y Moldrup P. Transport of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) applied with sewage sludge to undisturbed and repacked soil columns. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 31, 2002, pp. 1963–1971.
- DeSutter T. M.; Clay S. A.; Clay D.E. (2003). Atrazine sorption and desorption as affected by aggregate size, particle size, and soil type. *Weed Science*, 51:456–462. 2003
- Downs J. T.; Cifuentes G. E.; Edward R. and Suffet M. I. (2000) Effectiveness of natural treatment in a wastewater irrigation district of the Mexico City region: Asynoptic field survey. *Water Environment Research*; Vol. 72; No. 1; pp. 4-21.
- Downs J. Timothy; Cifuentes-García E. and Suffet Mel Irwin (1999). Risk Screening for Exposure to Groundwater Pollution in a Wastewater Irrigation District of the Mexico City Region. *Environmental Health Perspectives*; Vol. 107; No. 7; pp. 553-561
- Downs T. J. (1998) *Water Resources Management, Sustainability, Risk Assessment and Pollution by Wastewater in the Mexico City Region*. University of California; Los Angeles.
- Drewes J. and Fox P. (1999) Behavior and Characterization of Residual Organic Compounds in Wastewater Used for Indirect Potable Reuse. *Water Science and Technology*; Vol. 40, No. 4-5, pp. 391–398.
- Drewes J.E., Fox., Nellor M.H. (2000). Efficiency en Sustainability of Soil-Aquifer Treatment for Indirect Potable Reuse of Reclimed Water. *Water, Sanitation an Health*. London: IWA Publishing, 227-232
- Drewes J.E., Heberer T. y Reddersen K. (2002). Fate or pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Wat Sci Technol* 46: 73-80.

- Dudal Y., Samson R. and Deschênes L. (2003) Rate of Contaminant Bioavailability in Artificial Soil-Water Column Experiments. *Soil and Sediment Contamination*, Vol. 12, No. 6, pp. 835-850.
- Düring R. A., Krahe S. y Gäth S. Sorption behavior of nonylphenols in terrestrial soils. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 2002, pp. 4052-4057.
- Elizalde Mastache M. N., 2003. Desarrollo de la metodología analítica para la determinación de nonilfenoles en el acuífero del Valle del Mezquital, Hidalgo (DR-03) Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias Químicas. UNAM.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1996). Guía del ciudadano: Atenuación natural. Desechos Sólidos y Respuesta EPA 542-F-96-026 Protección del Medio Ambiente en Situaciones de Emergencia Septiembre de 1996 (Estados Unidos) (5102G).
- Erickson (2002) Analyzing the ignored Environmental Contaminants USGS Geological Survey Report. *Environmental Science & Technology*, April 1 ,2002. American Chemical Society
- Erickson B. E., (2002) Analyzing the Ignored Environmental Contaminants. *Environmental Sciences & Technology (Magazine Home)* 36 (5), 140A-145A. .
- Eriksson J., Frankki S., Shchukarev A. y Skyllberg U. (2004). Binding of 2,4,6-Trinitrotoluene, Aniline, and Nitrobenzene to Dissolved and Particulate Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38,3074-3080.
- Fent K., Weston A. A. y Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, Vol. 76, 2006, pp. 122–159.
- Foster S. y Chilton J. (1995). Wastewater Recharge of Aquifers. *Natural Environmental Research Council news*, October 1995. pp. 23-24.
- Foster S.; Garduño H.; Tuinhof A.; Kemper K y Nanni M. (2003). Urban Wastewater as Groundwater Recharge. Evaluating and managing the risk and benefits. Briefing Note 12. GW MATE Briefing Note series World Bank, Global water partnership associate program.
- Fox J.E., J. Gullledge E., Engelhaupt M.E. Burrow y J.A. McLachlan. (2007). "Pesticides reduce symbiotic efficiency of nitrogen-fixing rhizobia and host plants". *Proc. Nat. Acad. Sci.* 104: 10282-7.
- Friedel J.K.; Langer T.; Siebe G. Ch. and 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*; Vol. 31, pp. 414-421
- Fustec E., E. Chauvet and G. Gas (1989) Lignin Degradation and Humus Formation in Alluvial Soils and Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 55:922-926
- Galán H.E., Gómez JL., Bellinfante N. y Aparicio (2003) CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR COMPUESTOS ORGÁNICOS. INFORME Final. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, Enero 2003.
- Gatidou G.; Nikolaos S.; Thomaidis; Athanasios S., Stasinakis B., Themistokles D. y Lekkas. (2007). Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1138 32–41.
- Gayosso R. T. (2006) Comparación de técnicas de aislamiento de *Pseudomonas aeruginosa* utilizadas para degradar nonilfenol, di 2 etil hexil ftalato y pentaclorofenol presentes en suelos del valle de Tula. ENCB IPN
- Ghisari M., Bonfeld-Jørgensen E. (2009) Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions, *Toxicol Lett.* 189(1):67-77
- Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V y B Jiménez. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and springwaters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography* 1169: 31-39.

- Guillen G. Rosa A. (2001) Influencia de la biodegradación en la migración de herbicidas (2,4-D y atrazina) en suelos tropicales. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. Tesis de maestría
- Guo J., Zhu G., Shi J. and Sun J. (2003) Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in Chinese soils. *Water, Air and Soil Pollution*; Vol. 148, No. 1-4, pp. 77-85.
- Gustafson D. I. (1993) *Pesticides in drinking water*. Van Nostrand Reinhold. New York, USA.
- Hamilton A.J., Mebalds M., Aldaoud R., Heath M. (2005). A survey of physical, agrochemical and microbial characteristics of waste-water from the carrot washing process: implications for re-use and environmental discharge *J Vegetable Sci* 11, 57-72
- Hayakawa M. y Nonomura H. (1987). Humic acid-vitamin agar, a new medium for the selective isolation of soil actinomycetes. *Journal of Fermentation Technology*, Vol. 65, No. 5, 1987, pp. 501-509.
- Hernández S. G.; Flores D. L.; Maples V. M.; Solorio J. G. y Alcalá M. J. R (1994) Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres suelos del DR-03, Edo. de Hgo., México *Rev. Inst. Geología* Vol. 11 No. 1 pp. 53-61
- Hernández Soriano M.C.; Mingorance M.D. y Peña A. 2007. Interactions of pesticides with a surfactant-modified soil interface: Effect of soil properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 306 (2007) 49-55
- Herre A. and Siebe G. Ch. (1994) Effect of irrigation Water Quality on Organic Matter, Cd. and Cu Mobility in soils of Central Mexico. 4th International Symposium on wastewater reclamation and reuse. Nov. 12-14, 2003 Mexico City. IWA, FEMISCA, II-UNAM, GDF. <http://www.insp.mx/cisp/censa/agua/trad3.php>
- Indraratne S.P., Boon Goh T. y Shindo H., 2007. Sorption of organic compounds by hydroxy-interlayered clays through chelation and humification processes. *Geoderma* 139:(2007) 314-320.
- Jiménez B. y Asano T. *Water reclamation and reuse around the World*; Chapter 1 In: Jimenez, B and T. Asano (Eds.) *Water Reuse: An International Survey of current practice, issues and needs*; London, IWA Publishing, 2008.
- Jiménez B. y Chávez A. Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: “El Mezquital Valley” case. *Water Science & Technology*, Vol. 50, No. 2, 2004, pp. 269-273.
- Jiménez B., A. Chávez, R. Gibson, JE Becerril, C. Maya, C. Hernández y JE Becerril (2008). Complemento de la caracterización del agua de consumo humano en el valle de Tula. Convenio No. PSVM/ODA/ATE/AD13/06. Trabajos de asesoría técnica especializada para la planeación y ejecución de los estudios, proyectos, servicios y obras de infraestructura hidráulica necesarios para los proyectos de abastecimiento y saneamiento del valle de México. P 6344. CONAGUA, Fideicomiso del Valle de México. Informe final. 155 p. 15 de diciembre de 2008.
- Jiménez B., Barrios J.A. and Cruickshank C. (2003). Evaluation of wastewater recharged aquifer as a source of water supply. 11th Biennial Symposium on Groundwater Recharge. Arizona Hydrological Society; Arizona Department of Water Resources, Salt River Project, U.S. Water Conservation Laboratory of USDA-ARS (5-7 June 2003).
- Jiménez B., Chávez A., Gibson R., Maya C and Becerril JE (2008). RECLAIM WATER Work Package 4 Technical water reclamation and aquifer recharge case studies Mezquital Valley. Final Deliverable. 25 p. 5 de diciembre de 2008
- Jiménez B., Drechsel P., Kone D., Bahri A., Raschid-Sally L. y Qadir M. (2010). General wastewater, sludge and excreta use situation, Chapter 1 In: *Wastewater Irrigation and Health: Assessing and Mitigating Risks In Low-Income Countries*. Earthscan, 2010, Dreschel and Scott Editors.

- Jiménez C. B. E. y Chávez M. A. (2002). Low cost technology for reliable use of Mexico City's wastewater for agricultural irrigation. *Technology*; Vol. 9; pp. 95–102.
- Jiménez C. B. E.; Cruickshank C.; Chávez A.; Palma A.; Pérez R. y Jiménez R. (1999) Estudio de la factibilidad del empleo del agua del acuífero del Valle del Mezquital para suministro del Valle de México. Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto 8384 elaborado para la Comisión Nacional del Agua.
- Jiménez C. B. E.; López N. y Sotomayor C. (1997). Estudio de la calidad y suministro del agua para consumo doméstico en el Valle del Mezquital. Informe final. Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto 5322 elaborado para la Comisión Nacional del Agua. Febrero 1997.
- Jiménez C. B. y Chávez M. A. (2003). Quality assessment a potential use of an aquifer recharged with wastewater: “El Mezquital case” Treatment and Reuse Group, Institute of Engineering, UNAM.
- Jin Y., Chu Y. and Li Y. (2000) Virus removal and transport in saturated and unsaturated sand columns. *Journal Contaminant Hydrology*; Vol. 43, No. 2 pp.111-128.
- Karaca S., Gürses S. y Bayrak R. (2005). Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface. *Energy Conversion and Management* 46 (2005) 33–46.
- Karickhoff S. W., Brown D. S. y Scott T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, Vol. 13, No. 3, 1979, pp. 241-248.
- Krutz L J; S A Senseman; K J McInnes; D W Hoffman; D P Tierney (2004). Adsorption and Desorption of Metolachlor and Metolachlor Metabolites in Vegetated filter Strip and Cultivated Soil. *Journal of Environmental Quality*; May/Jun 2004; 33, 3; ProQuest Agriculture Journals pg. 939.
- Kumar A. y Khanna P. (2001) Techno-economic evaluation of soil- aquifer treatment using primary effluent at Ahmedabad, India. *Water Research* Vol. 35 Issue 9, June 2001. pag. 2179-2190
- Kümmerer K. (2004). *Pharmaceuticals in the Environment. Source, Fate, Effects and Risks*. 2ª edición. Editorial Springer.
- Lagana A., Bacaloni A., De Leva I., Faberi. A., Fago G. y Marino A. (2004). Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage. *Analytica Chimica Acta* 501:79-88.
- Lai K.M., Scrimshaw M.D y Lester J.N. (2002). Prediction of the bioaccumulation factors and body burden of natural and synthetic estrogens in aquatic organisms in the river systems, *Sci Total Environ*, 289,159.
- Laplanche Alain Dr. (2003) Ozonation and adsorption processes for the Treatment of Water and Wastewater, Curso Octubre 2003 Posgrado UNAM
- Lee J., Hundal L.S., Horton R., y Thompson M.L. (2002) Sorption and Transport Behavior of Naphthalene in an Aggregated Soil -Vadose Zone Processes and Chemical Transport. *J. Environ. Qual.* 31:1716–1721 (2002).
- Lee S. Y., Lee J. L., Choi H. and Kim K. W. (2004) Sorption behaviors of heavy metals in SAT (soil aquifer treatment) system. *Water Science and Technology*; Vol. 50, No. 2, pp 263–268
- Lee Ym. (2007). Estrogen receptor independent neurotoxic mechanism of bisphenol A, an environmental estrogen. (Abstract). *J Vet Sci.* 8 (1): 27-38. Retrieved on 2007-02-28.
- Li C., Berns A. E., Schäffer A., Séquaris J. M., Vereecken H. R. J. y Klumpp E. (2011). Effect of structural composition of humic acids on the sorption of a branched nonylphenol isomer. *Chemosphere*, Vol. 84, 2011, pp. 409–414.

- Li H.Q., Jiku F., Schröder H.F. (2000). Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography/mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and – tandem mass spectrometry – comparison of conventional and membrane assisted biological wastewater treatment processes. *J Chromatogr A* 889(1–2):155–176.
- Liard D.A., Barriuso E.; Dowdy R.H. and Koskinen W.C. (1992). Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:150-157
- Liard D.A., Yen P.Y.; Koskinen W.C.; Steinherimer T.R.; and Dowdy R.H. (1994). Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1054-1061
- Lindroos A. J., Kitunen V., Derome J. and Helmisaari H-S. (2002) Changes in dissolved organic carbon during artificial recharge of groundwater in forest esker in Southern Finland; *Water Research*, 36 (20), 4951-4958.
- Linn D. M. y Doran J. W. (1984). Aerobic and anaerobic microbial populations in no-till and plowed soils. *Soil Science Society of American Journal*, Vol. 48, 1984, pp. 794-799.
- Liu W. L., Shen C. F., Zhang Z., Zhang C. B (2009) Distribution of Phthalate Esters in Soil of E-Waste Recycling Sites from Taizhou City in China *Bull Environ Contam Toxicol* 82:665–667
- Liu W. L., Shen C. F., Zhang Z. y Zhang C. B. Distribution of phthalate esters in soil of e-waste recycling sites from Taizhou City in China. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, Vol. 82, 2009, pp. 665–667.
- Logan B. and Kim K. (2005) Microbial treatment of perchlorate contaminated ground waters, *Proceedings of the National Groundwater National Ground Water Association Southwest focused ground water conference*, Anaheim, CA. June 3-4, pp.87-90.
- Lucho C. A.; Poggi H. M.; Cebrián M.; Prieto G. F.; Alvarez S. and Beltrán H.R. (2003) Impact of Irrigation with raw wastewater on the accumulation and fractionation of boron and heavy metals in farming soil of central Mexico. 4th Internacional Symposium on wastewater reclamation and reuse. Nov. 12-14,2003 Mexico City. IWA, FEMISCA,II-UNAM, GDF.
- Mansell J.; Drewes J.E. and Rauch T. (2004). Removal mechanisms of endocrine disrupting compounds (steroids) during soil aquifer treatment . *Water Science & Technology.* 50(2), 229–237.
- Mansell, J. and Drewes, J. E. (2004). Fate of steroidal hormones during soil-aquifer treatment (SAT). *Ground Water Monitoring and Remediation.* 24, 2, 94-101
- Mara, D.D. y Cairncross, S. (1989). *Guidelines for the Safe Use of Wastewater and Excreta in Agriculture and Aquaculture.* WHO Geneva, 187 p.
- Maraqa M. A., Zhao X., Lee J., Allan F. y Voice T. C. Comparison of nonideal sorption formulations in modeling the transport of phthalate esters through packed soil columns. DOI:10.1016/J.JCONHYD.2011.05.001, [En Línea] [Acceso 29 de Julio 2011] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21621291>
- Metcalf y Eddy (1995) *INGENIERÍA DE AGUAS RESIDUALES.* Vol. 2: Tratamiento, vertido y reutilización, McGraw-Hill, Estados Unidos
- Migliarini B., Piccinetti C.C., Martella A., Maradonna F., Gioacchini G. y Carnevali O. (2011). Perspectives on endocrine disruptor effects on metabolic sensors. *General and Comparative Endocrinology*, Vol. 170, 2011, pp. 416–423.
- Minceva M. y Rodrigues A.E. (2004). adsorption of xylenes on faujasite-type zeolite - Equilibrium and Kinetics in Batch Adsorber. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A5): 667–681
- Montgomery B. J. ; Drewes J. E.; Fox P. and Reinhard M. (2003) Behavior of alkylphenol polythoxylate metabolites during soil aquifer treatment. *Waterr Research*, Vol.37, September, pp 3671-3681.

- Mujeriego R. (2001) La reutilización planificada del agua: criterios sanitarios, económicos y de gestión. ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Cataluña, Artículo presentado en conferencia I JORNADAS TÉCNICAS BALEARS 2015: LA GESTIÓN DEL AGUA, JUNIO DE 2001- Palma (Islas Baleares) Edificio de Servicios Centrales de "SA OSTRÁ"
- Mujeriego R.(1990). Riego con agua residual municipal regenerada. Edit. Univ. Politécnica de Cataluña, España. 481p.
- Muñoz Iniestra D.J. (1999). Estudio cartográfico y morfológico de los suelos de la porción sur del valle del Mezquital. Tesis de Maestría. Fac. Ciencias UNAM México.
- Murillo R., Jiménez B., Silva V. y Chávez A. (2006) Detección de compuestos orgánicos en el Soil Aquifer Treatment (SAT) del Valle de Tula. XV Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Guadalajara, Jal. México. 24 al 26 de Mayo de 2006 "Soluciones Ambientales para un Desarrollo Pleno, México, 2025"
- Nakada N., Shinohara H, Murata H., Kiri K., Managaki S., Sato N. y H. Takada. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* 41(19):4373-4382.
- Nema Nelson, et al. (2000). Stability and Mobility of Napropamide Complexed with Dissolved Organic Matter in Soil Columns.
- NMX-AA-021-1985, "Contenido de materia orgánica", México 1985
- NOM-127-SSA1-1994 MODIFICACION a la 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. Diario Oficial de la Federación. 20 de octubre de 2000
- Nowak et al., 2008 Nowak K. M., V. N. Kouloumbos, A. Schääffer and P. F.-X. Corvini (2008) Effect of sludge treatment on the bioaccumulation of nonylphenol in grass grown on sludge-amended soil. *Environmental Chemistry Letters*. 6:53–58
- OAKS J. L., GILBERT M., VIRANI M. Z., WATSON R. T., METEYER C. U., RIDEOUT B. A., SHIVAPRASAD H. L., AHMED S., CHAUDHRY M. J. I., ARSHAD M., MAHMOOD S., ALI A. y KHAN A.A. Diclofenac residues as the cause of population decline of vultures in Pakistan. *Nature*, Vol. 427, 2004, pp. 630–633.
- OECD. Test No. 106: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, 2000. doi:10.1787/9789264069602.
- Oron G. (2001). Management of effluent reclamation via soil-aquifer-treatment procedures WHO Expert consultation on Health risks in Aquifer Recharge by Reclaimed Water. Budapest 8-9 November.
- Oron Gideon(1996) Soil as a complementary treatment component for simultaneous wastewater disposal and reuse. *Water Science and Technology*, Vol.34,No11,pp 243-252.
- Ortega-Larrocea M. P., Siebe C., Estrada A., Bécard G. y Webster R. (2007). Mycorrhizal inoculum potential of arbuscular mycorrhizal fungi in soils irrigated with wastewater for various lengths of time, as affected by heavy metals and available P. *Applied Soil Ecology*, Vol. 37, No. 1-2, pp. 129-138.
- Ortega-Larrocea M.P., C. Siebe, G. Bécard, I. Méndez and R. Webster (2001). Impact of a century of wastewater irrigation on the abundance of arbuscular mycorrhizal spores in the soil of Mezquital Valley of Mexico, *Appl. Soil Ecol.* 16 (2001), pp. 149–157.

- Pang L., Goltz M. y Close M. (2003). Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 60, pp. 123–134.
- Pavoni B; Drusian D; Giacometti A. y Zanette M. 2006. Assesment of organic chloninated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon. *Water Science Research*. Volume 40, Issue 19, November 2006, Pages 3571-3579
- Perfect E., Sukop M. C. y Haszler G. R.(2002). Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 66, 2002, pp. 696–701.
- Planelló R., Herrero O., Martínez-Guitarte J. L. y Morcillo G. (2011). Comparative effects of butyl benzyl phthalate (BBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the aquatic larvae of *Chironomus riparius* based on gene expression assays related to the endocrine system, the stress response and ribosomes. *Aquatic Toxicology*, Vol. 105 No. 1-2, pp. 62-70.
- Polo M.; Liompart M.; García-Jares C y Cela R. (2005), Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the análisis of phthalate esters in environmental waters. *Journal Of Chromatography A*. 1072(2005)63-72
- Prado B; Duwig C; Escudey M y Esteves M. 2006. Nitrate sorption in Mexican allophanic andisol usig intact and packed columns. *Soil Science and Plant Analysis*V. 37-13pp
- Pyne D. (1994). Seasonal storage of reclaimed water and surface water in brackish aquifers using aquifer storage recovery (ASR) wells in Artificial Recharge. Pp 282
- Quanrud D. M., Arnold R. G., Wilson L. G. and Conklin M. H. (1996a) Effect of soil type on water quality improvement during soil aquifer treatment. *Water Science and Technology*; Vol. 33, No. 10-11, pp. 419–431.
- Quanrud D.M., J. Zhang, M. Thomanek, H. Dong, R.G. Arnold, W.P. Ela and Eduardo Sáez , 2007 Fate of Selected Endocrine Disruptors during Soil Aquifer Treatment. 6th International Conference on Pharmaceuticals and Enocrine Disrupting Chemicals in Water. National Groundwater Association
- Quanrud, D. M., Arnold, R. G., Wilson, L. G., Gordon, H., Graham, D. & Amy, G. L. (1996). Fate of Organics during column studies of soil aquifer treatment. *J. Environ. Eng.* 133(4),314–321.
- Quanrud, D. M., Arnold, R. G., Wilson, L. G., Gordon, H., Graham, D. & Amy, G. L. (1996). Fate of Organics during column studies of soil aquifer treatment. *J. Environ. Eng.* 133(4),314–321.
- Quinlivan P.A., Li L., Knappe D.R.U. (2005). Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research* 39 (2005) 1663–1673. *Revista de Ingeniería y Ciencias Ambientales* Julio- Agosto, No. 43; pp. 23-27.
- Rauch T. y Drewes J.E. (2004). [Assessing the removal potential of soil-aquifer treatment systems for bulk organic matter](#) *Water Science & Technology*. 50(2), 245–253.
- Reiss R., Mackay N. C., Habig J. y Griffin A. (2001). Probabilistic Ecological Risk Assessment for Triclosan. Sciences International, INC, Alexandria, Virginia, JSC International Ltd., Harrigate, United Kingdom, and Novigen Sciences, Inc., Washington, D.C. (Submitted to *Env. Toc. and Chem.* 2001).
- Rouse J.V. (1990). Dense non-aqueous liquid (DNAL). Behavior and its implications on remedial options. *Control. Proceed.* 86th Ann. Meeting Am. Wood Preserv. Assoc.
- Rovirosa M. N. F. (1999) Tratamiento de aguas residuales en zonas costeras mediante infiltración rápida en arenas, Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Colombia.
- Rüetschi D. (2000). DOC- removal in recarge water by Soil – Aquifer- Treatment. *Groundwater Research*.

- Sáenz F.R. (2003). Introducción; y uso de aguas residuales tratadas en agricultura y acuicultura. Modernización y Avances en el Uso de Aguas Negras para el Irrigación Intercambio de Aguas Uso Urbano y Riego . CEPIS. 2003.
- Samsóe-Petersen L, Winther-Nielsen M. y Torben Madsen. (2004). Fate and effects of Triclosan. Danish EPA. Denmark.
- Santos L. H., Araújo A. N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C. y Montenegro M. C. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, 2010, pp. 45–95.
- Servos M.R., Bennie DT, Burnison B.K., Jurkovic A., McInnis R., Neheli T., Schnell A., Seto P., Smyth S.A. y T.A. Ternes. (2005). Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 336:155-170.
- Siebe C y Fischer W.R. (1996): Adsorption of Pb, Cd, Cu and Zn by two soils of volcanic origin under long term irrigation with untreated sewage effluent in Central Mexico . *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 159, 357 - 364.
- Siebe C. y Fischer W.R. (1996). Effect of long-term irrigation with untreated sewage effluents on soil properties and heavy metal adsorption of Leptosols and Vertisols in Central Mexico. *Z. Pflanzenerhähr. Bodenk.*, 159, 357-364.
- Siebe G. Ch. and Cifuentes E. (1995). Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico: an overview. *International Journal of Environmental Health* 5, pp.161-173, 1995.
- Siebe G. Ch. and Cifuentes E. (1996) Health Impact evaluation of water reuse. Instituto Nacional de Salud Pública. Centro de Investigaciones en Salud Poblacional <http://www.insp.mx/water/>
- Siebe G. Ch. (1994). Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 10(1), 15-21.
- Siebe G. Ch. (1995) Heavy metals availability to plants in soils irrigated with wastewater from Mexico city. *Wat. Sci. Tech.* Vol.32, No. 12 pp. 29-34
- Siebe G. Ch. (1998) Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. *Soil Use and Management* 14, pp. 119-122.
- Siebe G. Ch. and Fisher W. R. (1996) Effect of long-term irrigation with untreated sewage effluents on soil properties and heavy metal adsorption of Leptosols and Vertisols in Central Mexico. *Z.Pflanzenernähr, Bodenk*, 159, 357-364 (1966) Weinheim.
- Siemens J., Huschek G, Siebe C. y M Kaupenjohann (2008) Concentrations and Mobility of Human Pharmaceuticals in the World's Largest Wastewater Irrigation System, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research*, 42 (2008), 2124 – 2134
- Silva C. V., 2008. Evaluación de conaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del Valle de Tula. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental (Posgrado de Ingeniería) UNAM
- Sirivithayapakorn S. y Limtrakul S. (2008). Distribution coefficient and adsorption–desorption rates of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) onto and from the surface of suspended particles in fresh water. *Water Air & Soil Pollution*, Vol. 190, pp. 45–53.
- Smith E. y Hegazy S. (2006) E. Coli transport in soil columns: implications for reuse of treated wastewater in irrigation. *Water Science & Technology*, Vol. 54, No. 11-12, pp. 175-182.
- Sotomayor G. C. (1998) Estudio de la calidad y suministro del agua para consumo doméstico en el Distrito de Riego 03 IPN- ESIA
- Sotomayor G. C.; López A. N. y Jiménez C. B. E. (1996) Suministro confiable de agua para consumo humano en el Distrito de riego 03. XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental “Consolidación para el desarrollo” 3 al 7 de noviembre sesión 01394 E 14; México, DF

- ST. JOHN T. V., COLEMAN D. C. y REID C. P. Association of vesicular-arbuscular mycorrhizal hyphae with soil organic particles. *Ecology*, Vol. 64, No. 4, 1983, pp. 957-959.
- Stackelberg P.E., Gibs J., Furlong E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D. y R. L. Lippincott. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment* 377:255-272
- Staples .(1997). The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, 35, 4, 667-749.
- Staples C.A, Peterson D. y Parkerton T.F. 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* 35(4):667-749.
- Suthersan S y F. Payne. (2005). *In Situ Remediation Engineering*. Boca Raton: CRC Press.
- Tanghe T. y Verstraete W.. 2001. Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon. *Water, Air and Soil Pollution* 131:61-72, 2001.
- Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32(11):3245-3260.
- Ternes T.A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* 20(8): 419-434
- Ternes T.A. (2001a). Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In: Daughton CGTJ-L, editor. *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues*. Washington DC: American Chemical Society. p 39-54.
- Ternes T.A. Bonerz M., Herrmann N., Teiser B. y H. R. Andersen. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* 66(5):894-904.
- Ternes T.A., Bonerz M; Herrman N. Löffler, Keller E; Bagó B y Alder A. (2005). Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC/tandem MS an GC/MS. *Journal of chromatography A*. 1067(2005) 213-223.
- Tse Ken-K.C. y Lo Shang-Lien. (2002). Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: effect of temperature. *Water Research* 36 (2002) 284–290 TU2-4, CD- Technical Program Water Reuse 2000 Conference; San Antonio, Texas; EUA.
- USDA. *Key to Soil Taxonomy*. 9th Ed. Soil Survey Staff. Washington D.C., Ed. NRCS, 2003.
- USEPA (2010) *Treating Contaminants of Emerging Concern*. A literature review database, August 2010. <http://www.epa.gov/waterscience/ppcp/studies/cecliterature.pdf>
- USEPA (2010) *Treating Contaminants of Emerging Concern*. A literature review database. <http://www.epa.gov/waterscience/ppcp/studies/cecliterature.pdf>
- USEPA, 1999 U.S. Environmental Protection Agency (1999). *Integrated Risk Information System (IRIS) on Di(2-ethylhexyl)phthalate*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.
- USEPA, 2001 USEPA (2001) *Investigation of Soil-Aquifer Treatment (SAT) for sustainable water reuse*. National Center for Sustainable Water Supply (NCSWS) <http://www.waterresearchfoundation.org/research/topicsandprojects/execSum/487.aspx>
- USEPA. *Report on Carcinogens, Twelfth Edition, 2011*. National Toxicology Program, Department of Health and Human Services, <http://ntp.niehs.nih.gov/go/roc12>. Acceso 29 Julio 2011.
- USEPA. *Treating Contaminants of Emerging Concern*. A literature review database. 2010 EPA-820-R-10-002. [En línea] Acceso 31 Julio 2011. <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/ppcp/upload/cecliterature.pdf>
- Vallejos J., Espinoza C., Mena P. M. y Moreno F. (2001) *Bases de diseño para un sistema de tratamiento suelo - acuifero (SAT) Aplicación Caso Copiapo*. Presentado en XIV Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS - Chile.

- Van Deuren J., Wang Z. y Ledbetter J. Remediation technologies screening matrix and reference guide. 3a Ed. Technology innovation office, USA, EPA, 1997.
- Verderame M., Prisco M., Andreuccetti P., Aniello F. y Limatola E. (2011). Experimentally nonylphenol-polluted diet induces the expression of silent genes VTG and ER α in the liver of male lizard *Podarcis sicula*. Environmental Pollution, Vol. 159, No. 5, pp. 1101-1107.
- Verliefde A., Emile Cornelissen, Gary Amy, Bart Van der Bruggen, Hans van Dijk (2007). Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. Environmental Pollution 146:281-289
- Villada Canela, Mariana. (2006). Estimacion del riesgo de contaminar mantos freaticos por infiltracion de herbicida atrazina en distritos de riego en Mexico. Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Facultad de Ingenieria Tesis maestría
- Vogelsang C., Grung M., Jantsch T.G., Tollefsen K. E. y H. Liltved. (2006). Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. Water Research 40:3559-3570.
- Wang J., Shim W., Yim U., Kannan N. y Donghao Li. (2010). Nonylphenol in bivalves and sediments in the northeast coast of China. Journal of Environmental Sciences, Vol. 22, No. 11, pp. 1735–1740.
- Weber J. B. (1982). Ionization and Adsorption-Desorption of Tricyclazole by Soil Organic Matter, Montmorillonite Clay, and Cape Fear Sandy Loam Soil. J. Agric. Food Chem. 1982, 30, 584-588
- Weber J.B. y Miller, C.T. (1989). Organic Chemical Movement over and through Soil, in Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soil, Sawheney, B.L. and Brown, K. (eds.) Soil Science Society of America, Madison, WI, p. 305.
- Weber S., Leuschner P., Kämpfer P., Dott W. y Hollender J (2005) Degradation of estradiol and ethinyl estradiol by activated sludge and by a defined mixed culture. Appl Microb Biotechnol 67(1):106–112.
- Weber W. J., McGinley P. M., Lynn E. y KATD A (1992) . A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. conceptual basis and equilibrium assessments. Environmental Science & Technology, Vol. 26, pp. 1955-1962.
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking-Water Quality. [En línea] WHO, 2011. Library Cataloguing-in-Publication Data. ISBN 978 92 4 154815 1. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health Guidelines for the use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture, Technical Report Series No 778. Geneva, World Health Organization, 1989.
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO (2006) Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. Vol. I: Policy and regulatory aspects. Vol. II: Wastewater use in agriculture. Geneva, 2006, World Health Organization.
- WHO/UNEP (1997) Case study VII – The Mezquital Valley, Mexico. Water Pollution Control; A guide to reuse of water quality management principles.
- Xia K. y Jeong C. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in biosolids applied to soil. Journal of Environmental Quality, Vol. 33, 2004, pp. 1568–1574.
- Xian G. y Pignatello, J.J. (2001). Detailed Sorption Isotherms of Polar and Apolar Compounds in High-Organic Soil. Environ. Sci. Technol. 2001, 35,84-94.
- Xu G., Li F. y Wang Q. Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. Science of the Total Environment, Vol. 393, 2008, pp. 333 – 340.

- Yang, Kun; Zhu, Lizhong; Lou, Baofeng; Chen, Baoliang. (2004). Significance of natural organic matter in nonlinear sorption of 2,4-dichlorophenol onto soils/sediments. *Water Resour. Res.*, Vol. 40, No. 1, W0160310.1029/2003WR002526 - 27 January 2004.
- Ying G., Kookana R.S. y P. Dillon. (2003). Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. *Water Research* 37:3785-3791.
- Zhang Z.L., Hibberd A. y J.L. Zhou. (2006). Optimisation of derivatisation for the analysis of estrogenic compounds in water by solid-phase extraction gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 577: 52-61.

ANEXO

Mobility of 4-nonylphenol and di(2-ethylhexyl) phthalate in three agricultural soils irrigated with untreated wastewater

Rosa Murillo-Torres, Juan C. Durán-Alvarez, Blanca Prado-Pano and Blanca Jiménez-Cisneros

ABSTRACT

Agricultural irrigation using raw wastewater is a popular practice in developing countries. However, as endocrine disrupting chemicals have been found in this water, the potential pollution of soil and water sources has become a source of concern. Such pollutants may be removed during the passage of wastewater through the soil by degradation and/or sorption. In this study the sorption and mobility of bis-2-ethyl(hexyl)phthalate (DEHP) and 4-nonylphenol (4-NP) in three different soils (Leptosol, Phaeozem and Vertisol) was compared. The distribution coefficients showed that DEHP is rapidly sorbed onto the three tested soils (K_d between 1.8×10^4 and 4.2×10^4 L/kg), while sorption of 4-NP (K_d between 15 and 80 L/kg) was weaker. In batch experiments the soil sorption capacity observed was as follows: Vertisol > Phaeozem > Leptosol for both compounds. However, in column experiments the retardation factor (R_f) for 4-NP was higher than for the DEHP in the three soils. This suggests the possible migration of DEHP through the soil via colloids. The column results were found consistent with those observed in the field. It was concluded that the risk of groundwater contamination is higher for Leptosol soil than for Phaeozem and Vertisol soils and that DEHP can reach the aquifer prior to 4-NP.

Key words | endocrine disrupting chemicals, organic matter, retardation factor, sorption

INTRODUCTION

In the last two decades, the occurrence of pharmaceutically active substances, personal care products, surfactants, plasticizers and other xenobiotics has been reported in aquatic systems around the world (Santos *et al.* 2010; Fatta-Kassinos *et al.* 2011). These compounds are regularly detected at levels of ng/L to µg/L, and thus they are known as micropollutants. Within this group of pollutants, the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and the surfactant metabolite 4-nonylphenol (4-NP) stand out, as they are normally found in raw and treated wastewater as well as soils, at concentrations that easily exceed those of other micropollutants (Vogelsang *et al.* 2006; Cai *et al.* 2008). The presence of both compounds has been observed in water streams and groundwater used for human consumption (Brossa *et al.* 2005; Chávez *et al.* 2011), representing a potential health risk for people who consume this water. It is well known that endocrine disruption is the major effect caused by exposure to

these compounds through the consumption of polluted water (Hausser *et al.* 2007). Although 4-NP and DEHP have a lower potential for endocrine disruption than natural and synthetic hormones (Petrovic *et al.* 2004), their ubiquity and high concentrations in water are the origin of concern with respect to their effects.

To remove the micropollutants from wastewater, membrane and advanced oxidation processes have shown efficiencies above 90% (Liu *et al.* 2009). However, in developing countries where wastewater treatment is almost non-existent, raw wastewater, containing a complex mixture of such micropollutants is frequently disposed of in the soil as irrigation water. In this context, the natural attenuation processes, such as sorption and biodegradation are responsible for the removal of these compounds. Knowing the fate of micropollutants during irrigation with non-treated wastewater is important because there are at least 500 million

Rosa Murillo-Torres
Juan C. Durán-Alvarez
Blanca Jiménez-Cisneros (corresponding author)
Instituto de Ingeniería, UNAM,
70472, Coyoacán,
CP 04510,
México, D.F.
E-mail: bjimenezc@ingen.unam.mx

Blanca Prado-Pano
Instituto de Geología, UNAM,
Coyoacán,
CP 04510,
México, D.F.

hectares irrigated in this way around the world (Jiménez & Asano 2008).

Sorption is an important removal mechanism for compounds that are slowly biodegradable (such as DEHP). In sorption, the physical and chemical properties of the micropollutants, the soil and the liquid phase determine the extent to which the compounds are retained by the soil. There are differences in the physical and chemical properties of DEHP and 4-NP that affect their environmental fate. For instance, DEHP is more hydrophobic than 4-NP (log K_{ow} of 7.5 and 4.48, respectively) and therefore it is more likely for the former to be retained by the soil organic matter (SOM), while 4-NP remains in the liquid phase and thus may potentially pollute groundwater. Furthermore, as the group of emerging pollutants is broad, it is quite possible to find compounds displaying similar physical and chemical properties. Because of this, it would be possible to extrapolate the results obtained in this study to other non-polar compounds, in the case of DEHP, and to other polyethoxylated nonylphenols in the case of 4-NP.

The aim of this work is to better understand the retention and mobility processes of 4-NP and DEHP in three different agricultural soils from an area where untreated wastewater is used for irrigation by using batch sorption and column displacement experiments.

METHODOLOGY

In order to understand the retention and mobility of DEHP and 4-NP, batch and column tests were performed and the results compared.

Soil sampling and characterization

Three soil types were selected for the study: Vertisol, Phaeozem and Leptosol. The soils were collected from the same plot in order to ensure that they had been exposed to the same agricultural practices and in this way the experimental behavior observed could be related only to the differences in the soils' physical and chemical characteristics. To collect the soils, the 3 cm organic layer was removed. Samples were taken from the Ap horizon (0–18 cm), using a stainless steel trowel. Samples were then placed in pre-cleaned glass bottles, covered with aluminum foil to avoid photodegradation, and stored at 4 °C. At the laboratory, the soil samples were air-dried and passed through a 2 mm metallic sieve. Prior to the experimental tests, the soils were sterilized using gamma radiation, at a dose of 25 kGy over 5.2 h.

Soil sterilization was confirmed by testing the total concentration of aerobic bacteria, actinomycetes and fungi after gamma irradiation. Each soil was characterized in terms of the parameters shown in Table 1 by using standardized methods (Sparks *et al.* 1996).

Batch sorption experiments

The sorption tests were conducted for DEHP and 4-NP separately, according to the OECD guideline No. 106 (OECD 2000). Ten grams of soil were accurately weighed in glass Erlenmeyer flasks, then 50 mL of 10 mmol/L CaCl₂ solution were applied (soil/solution ratio: 1:5). The flasks were then shaken at 150 rpm for 24 h at 25 °C. Next, the DEHP or the 4-NP was added to achieve the six tested concentrations (200, 500, 1,000, 1,500, 2,000 and 3,000 µg/L). The soil/water mixture was again agitated under the above mentioned conditions. After 24 h of agitation, 10 mL of solution were withdrawn and centrifuged at 1,800 rpm for 5 min. The supernatants were stored at 4 °C prior to chromatographic analysis. All the tests were carried out in triplicate. Blanks without the compounds' addition and with no soil were run in parallel to determine the possible release of the micropollutants from the soil as well as their possible sorption onto the glass walls of the flasks.

The distribution coefficient K_d (L/kg) and the distribution coefficient normalized to the soil organic carbon content, K_{oc} (L/kg) were determined using Equations (1) and (2):

$$q_{eq} = K_d C_{eq} \quad (1)$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2)$$

where C_{eq} : compound concentration (mg/L) in the liquid phase once equilibrium is reached, q_{eq} : compound

Table 1 | Physical and chemical characteristics of soils

Parameter	Vertisol	Leptosol	Phaeozem
Specific surface area (m ² /g)	71	47	47
Sand (%)	17	28	34
Loam (%)	31	48	40
Clay (%)	52	24	26
Electric conductivity (mS/cm)	402	485	399
Total organic carbon (mg/g)	25	19	22
pH	7.3	6.9	6.8

concentration (mg/kg) in the solid phase when equilibrium is reached, f_{oc} : organic carbon fraction for each soil.

Transport experiments

The tests were performed using borosilicate SR 25 AB *Pharmacia Fine Chemicals* columns with 7.07 cm² of transversal area and 15 cm in length. The compounds were studied separately. DEHP was analyzed in the three soils, while for the 4-NP only Leptosol and Vertisol soils were studied, this is because they represented the two extreme soil types in terms of clay and organic matter content (clay-loamy versus silt-loamy). All of the experiments were conducted in triplicate and a blank column test, without the addition of the compounds was carried out for each soil. Columns were packed using the procedure outlined by Smith & Hegazy (2006). This is based on packing the soil per centimetre in order to have the same bulk density in the whole packed column. The displacement experiments were performed in three stages. In the first stage the soil was moistened using 300 mL of 10 mmol/L CaCl₂ solution. In the second stage, the micropollutants were added as a 100 mL pulse using a 1,000 µg/L solution of each compound. In the third stage, in order to displace the compounds through the soil column, 300 mL of CaCl₂ solution were added. The displacement experiments lasted 32 days, which is equivalent to 20 pore volumes. The irrigation solution was introduced to the columns using a peristaltic pump at a flow rate of 0.013 mL/s. The leachates were collected by gravity at the bottom of the columns in pre-cleaned glass flasks and stored at 4 °C prior to chromatographic analysis. At the end of the transport experiments, the soil columns were divided into three parts of the same length; the soil was analyzed to determine the remaining concentration of the compounds and to perform the mass balance.

The experimental breakthrough curves were analyzed based on the method of temporal moments developed by Pang *et al.* (2003). According to this method, the retardation factor (R_F), representing the time that the transport of the compounds is delayed within the soil columns compared to the water transport, can be calculated with:

$$R_F = 1 + \frac{\rho k_d}{\theta} \quad (3)$$

where ρ : soil bulk density in g/cm³, k_d : linear sorption coefficient in cm³/g, θ : volumetric water content cm³/cm³.

The dispersion coefficient D (cm²/min), representing the extent of the dispersion and the diffusion of the

compound in the soil, was estimated with:

$$D = v\lambda \quad (4)$$

where v : pore water velocity (cm/min), λ : dispersivity factor (cm).

Analytical methods

The concentration of DEHP and 4-NP in the supernatants and leachates was determined using the method validated by Gibson *et al.* (2007). Briefly, samples were passed through Waters OASIS cartridges, 3 cm³ and 200 mg (Milford, MA, USA), previously preconditioned twice with 5 mL of acetone and twice with 5 mL of 5% acetic acid solution. Subsequently, the compounds were eluted with 5 mL of acetone. The resulting liquid phase was evaporated to dryness under a gentle flow of ultra high purity nitrogen. The silyl ester derivatives were obtained by using the derivatizing agent *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA). For the extraction and preparation of the soil samples for the chromatographic analysis, the method validated by Durán-Álvarez *et al.* (2009) was used. Chromatographic analysis was carried out using an Agilent 6890N gas chromatograph coupled to a HP-5MS fused silica column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness). The temperature program used was 100 °C for 1 min, then a ramp of 20 °C/min up to 280 and 280 °C for 10 min quantification was carried out using a selective mass detector 5973N and the internal standards [²H₄] DEHP and [²H₁₆] bisphenol-A. Further information referring to the analytical method can be found in Gibson *et al.* (2007).

RESULTS AND DISCUSSION

The physicochemical properties of the three studied soils are shown in Table 1.

Batch experiment

Table 2 shows the sorption parameters for DEHP and 4-NP. Data were analyzed by using the linear model because they fitted it better than other models, as evidenced by the linear correlation coefficient (Table 2). The sorption coefficients (K_d) obtained for DEHP and 4-NP are in the same range as those obtained by Staples *et al.* (1997) and Düring *et al.* (2002) using soils with similar chemical properties and treated with biosolids. The similarity of our results, which were

Table 2 | Sorption parameters of the two micropollutants in the three studied soils

Parameter	4-NP			DEHP		
	Vertisol	Leptosol	Phaeozem	Vertisol	Leptosol	Phaeozem
^a K_d (L/kg)	80	15	50	4.2×10^4	1.8×10^4	2.4×10^3
^b R^2	0.979	0.823	0.981	0.934	0.791	0.892
^c $\log K_{oc}$	3.6	2.9	3.3	6.3	5.9	6.1

^aDistribution coefficient.^bLinear correlation coefficient.^cLogarithm of the distribution coefficient normalized to the soil organic carbon content.

obtained using wastewater irrigated soils, to those of these authors, using biosolids amended soils suggests that soil treatment has no significant impact on its capacity for sorbing the two micropollutants. In the three soils, the K_d values obtained for DEHP were higher than those for 4-NP, which is consistent with the higher hydrophobicity of DEHP. Sorption of the DEHP in the three soils may be taking place by the simple partition of the compound into the SOM through unspecific hydrophobic interactions (Karickhoff *et al.* 1979). This is particularly notable for the Vertisol soil, displaying the higher SOM content, in which the $\log K_{oc}$ value for DEHP (Table 2) tends to the $\log K_{ow}$ value (7.73), indicating that hydrophobic interactions are occurring. For 4-NP, sorption may be occurring not only by partition into the SOM, but other soil properties, such as the specific surface area as well as the clay content and type may also be playing an important role in its retention by the soil (Düring *et al.* 2002). 4-NP is more polar and hence less hydrophobic than DEHP. At the pH value of the soils (Table 1), a fraction of 4-NP (estimated at around 8% of the total molecules) is in its dissociated state and is repelled by the negatively charged particles of the soil (i.e. organic matter and clays). This phenomenon may contribute to the decrease in the 4-NP sorption. On the other hand, the remaining 92% of the molecules are in the neutral state and thus sorption into the soil may be occurring through hydrogen bridge bonds between the phenol group in the 4-NP molecule and the hydroxyl radicals within the SOM (Aquino *et al.* 2011).

According to Friedel *et al.* (2000), the clay mineralogy of the three studied soils is dominated by smectite (80–90%). This type of clays has been shown to efficiently sorb organic micropollutants (Zhang *et al.* 2010); therefore, the higher sorption of 4-NP, in the Vertisol soil may be related not only to the SOM and clays content, but also to the clay type.

For the two micropollutants, sorption onto the soil is clearly related to the SOM content, as the higher the SOM content the greater the K_d value (Tables 1 and 2). In fact,

the K_d value for DEHP in the Vertisol soil with a SOM content of 25 mg/g is 2.3 fold higher than for the Leptosol soil, while for 4-NP this ratio is 5.2. Such ratios indicate that a small increase in the organic carbon content (of 6 mg/g between Leptosol and Vertisol soils) is sufficient to increase the sorption of both compounds. For 4-NP, the larger increase in the K_d value compared with that achieved for the DEHP confirms that the sorption of 4-NP depends not only on the SOM but also on the increase in the clay content (116% higher in the Vertisol soil than in the Leptosol soil).

The absence of the micropollutants in the blanks' supernatants indicates no release of the compounds' mass previously retained in the soil; and reveals the strong sorption of the micropollutants into the three soils.

Compound mobility

The micropollutants' dispersivity factor (Table 3) was calculated with a Darcy flow of 0.14 mm/min. As the experiments were performed on packed columns of the same size using the same pore velocity, the differences in the dispersivity values can be then attributed only to the differences in the soil textures. The high dispersivity factor value observed in the Vertisol soil suggests that the compounds diffuse into the soil particles, retarding their transport through the soil.

Retardation factors for 4-NP were higher than the ones found for DEHP (Table 3), indicating that 4-NP is retained in the soil to a greater extent than DEHP. The higher mobility of DEHP may be due to its binding to the dissolved organic matter released by the soil during the column irrigation, increasing the DEHP solubility and mobility through the soil (De Jonge *et al.* 2002). This idea is supported by the observation of a yellowish color in the column leachates.

K_d values for the soil columns were calculated using Equation (3). Sorption coefficients obtained in the column experiments are considerably lower than those obtained in batch tests. This is because of the differences between

Table 3 | Mobility parameters of the compounds in the soil columns

Compound/Soil	^a ρ_b (g/cm ³)	^b Porosity (%)	Calculated pore velocity (mm/min)	Calculated dispersivity λ (mm)	^c R_f	K_d (L/kg)
DEHP Vertisol	0.97	62	0.18	13.5	7.15	3.93
DEHP Leptosol	1.14	57	0.21	2.23	4.09	1.55
DEHP Phaeozem	0.98	63	0.23	6.80	6.04	3.19
4-NP Vertisol	0.97	62	0.28	12.45	11.6	6.56
4-NP Leptosol	1.13	57	0.27	2.24	11	4.42

^aMeasured bulk density.^bCalculated by Equation (1)-(ρ_b/ρ_s).^cCalculated retardation factor.

batch and column experimental conditions. Higher contact area and time between the compounds and the soil, as well the activation of micropores in the batch sorption tests, resulted in greater sorption of the compounds in the latter; although the conditions achieved in the batch experiments seem to be far from emulating those in the field. In batch experiments, the sorption of the compounds depends on the SOM and clay content solely. However, in the columns experiment the mobility of the compounds is also the result of the soils' physical characteristics such as water content and soil bulk density. For instance, in soils with equal SOM and clay contents, the compounds' migration velocity would be higher in the soil with higher water content, as water is the vehicle of all the compounds, while for the soil bulk density, the retention behavior would be the opposite: the higher the soil bulk density the lower the migration velocity. This is because of the occurrence of a greater number of sorption reactive sites. The important fact is that while results from batch tests are in line with what has been reported in the literature, the column test results are similar to those observed in the study zone, where DEHP has been detected in groundwater at a larger number of sites and in higher concentrations than 4-NP (Gibson *et al.* 2007). The duration of the experiment, 32 days, is 7 days longer than the duration of an irrigation cycle in the field, in which the wastewater passes through the first 15 cm of soil in approximately 6 h, and subsequently a period of 25 days passes before the next irrigation. Therefore, the results of this study actually reproduce some of the conditions observed in the field.

Mass balance showed that DEHP and 4-NP were not completely displaced through the soil columns. Remaining concentrations of the mass applied at the beginning of the experiments (70–80% for 4-NP and 90–95% for DEHP) were found in the soil after the transport experiments. The strong retention of the micropollutants by the soil implies a lower risk of groundwater contamination and explains

why the compounds' concentration in the wastewater is 1,000 fold higher than in the groundwater (Gibson *et al.* 2007). However, the micropollutants retained in the soil could be available to the crops. Herklotz *et al.* (2010) observed the uptake of small amounts of pharmaceuticals by edible plants, although studies on the uptake of 4-NP and DEHP by plants were not found reported in the literature. Losses of 4-NP were higher than those found for DEHP, being higher in the Leptosol soil (27 and 2% of the added amount, respectively) than in the Vertisol soil (15 and 1% of the added amount, respectively). These losses may be attributable to the microbial degradation. Even though the soils were sterilized before the experiments, laboratory conditions did not allow aseptic conditions to be maintained. 4-NP has been reported as readily biodegradable in aerobic soils (Hesselsøe *et al.* 2001), and as the experiments were performed using aerobic conditions (the applied Darcy flow was smaller than the saturated hydraulic conductivity in columns for all tested soils), biodegradation of 4-NP was possible. Another explanation for the losses could be the irreversible sorption of the compounds into the soil by strong binding with the SOM and clays. This phenomenon would be greater for DEHP than for 4-NP due to the higher hydrophobicity of the former.

CONCLUSIONS

Batch and column sorption experiments were carried out in order to better understand the transport of two micropollutants in three agricultural soils. The results obtained in the two types of tests contrasted. In the batch tests, high retention of the two compounds by the three soils was found. The sorption capacity of the soils was as follows: Vertisol > Phaeozem > Leptosol, with the sorption of DEHP higher than that of 4-NP. In contrast, in the column tests, DEHP was more mobile than 4-NP. The

results obtained in the column study are in agreement with the observations made in the field, where DEHP incidence and concentration is higher than for 4-NP in the ground-water of the irrigated zone. One explanation for the higher mobility of DEHP in the column experiments could be the formation of complexes of this compound with the dissolved organic matter released from the soil during the irrigation event. The present study was useful to describe the sorption behavior of these two micropollutants in the soil surface layer (15 cm depth) and its relation to the soils' chemical properties. Further studies should aim to understand the impact of the soils' physical properties on the sorption of micropollutants; this may be achieved through undisturbed soil column experiments. One aspect still to be investigated is the possible uptake of these compounds by plants.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT through the project 27770-T, as well as by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA, UNAM) through project IN101610.

REFERENCES

- Aquino, A. J. A., Tunega, D., Schaumann, G. E., Haberhauer, G., Gerzabek, M. H. & Lischka, H. 2011 The functionality of cation bridges for binding polar groups in soil aggregates. *International Journal of Quantum Chemistry* **111** (7–8), 1531–1542.
- Brossa, L., Marcé, R. M., Borrull, F. & Pocurull, E. 2005 Occurrence of twenty-six endocrine-disrupting compounds in environmental water samples from Catalonia, Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry* **24** (2), 261–267.
- Cai, Q. Y., Mo, C., Wu, Q. T. & Zeng, Q. Y. 2008 Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil–radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application. *Bioresource Technology* **99** (6), 1830–1836.
- Chávez, A., Maya, C., Gibson, R. & Jiménez, B. 2011 The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution* **159** (5), 1354–1362.
- De Jonge, H., De Jonge, L. W., Blicher, B. W. & Moldrup, P. 2002 Transport of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) applied with sewage sludge to undisturbed and repacked soil columns. *Journal of Environmental Quality* **31** (6), 1963–1971.
- Durán-Álvarez, J. C., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V., Jiménez, B. & 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), 1159–1166.
- Düring, R. A., Krahe, S. & Gäth, S. 2002 Sorption behavior of nonylphenols in terrestrial soils. *Environmental Science and Technology* **36** (19), 4052–4057.
- Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I. K., Koukoulakis, P. H. & Vazquez, M. I. 2011 The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Science of the Total Environment* **409** (19), 3555–3563.
- Friedel, J. K., Langer, T., Siebe, C. & Stahr, K. 2000 Effect of long-term irrigation with untreated sewage effluents on soil properties and heavy metal adsorption of Leptosols and Vertisols in Central Mexico. *Biology and Fertility of Soils* **31** (5), 414–421.
- Gibson, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V. & Jiménez, B. 2007 Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1169** (1–2), 31–39.
- Hausser, R., Barthold, J. S. & Meeker, J. D. 2007 Epidemiologic evidence on the relationship between environmental endocrine disruptors and male reproductive and developmental health. In: *Endocrine-Disrupting Chemicals: From Basic Research to Clinical Practice* (A. C. Gore, ed.), Humana Press Inc., Totowa, NJ, USA, pp. 225–251.
- Herklotz, P. A., Gurung, P., Heuvel, B. V. & Kinney, C. A. 2010 Uptake of human pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions. *Chemosphere* **78** (11), 1416–1421.
- Hesselsøe, M., Jensen, D., Skals, K., Olesen, T., Moldrup, P., Roslev, P., Mortensen, G. & Henriksen, K. 2001 Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and non homogeneous mixtures of soil and sewage sludge. *Environmental Science and Technology* **35** (18), 3695–3700.
- Jiménez, B. & Asano, T. 2008 Water reclamation and reuse around the world. In: *Water Reuse: An International Survey of Current Practice, Issues and Needs* (B. Jiménez & T. Asano, eds). IWA Publishing, London, pp. 3–26.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A. 1979 Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* **13** (3), 241–248.
- Liu, Z., Kanjo, Y. & Mizutani, S. 2009 Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. *Science of the Total Environment* **407** (2), 731–748.
- OECD 2000 Test No. 106: Sorption-desorption using a batch equilibrium method. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals.
- Pang, L., Goltz, M. & Close, M. 2003 Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *Journal of Contaminant Hydrology* **60** (1–2), 123–134.
- Petrovic, M., Eljarrat, E., Lopez de Alda, M. J. & Barceló, D. 2004 Endocrine disrupting compounds and other emerging

- contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378** (3), 549–562.
- Santos, L., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Deleure-Matos, C. & Montenegro, M. 2010 Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* **175** (1–3), 45–95.
- Smith, E. & Hegazy, S. 2006 *E. coli* transport in soil columns: implications for reuse of treated wastewater in irrigation. *Water Science and Technology* **54** (11–12), 175–182.
- Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., Loeppert, R. H., Soltanpour, P. N., Tabatabai, M. A., Johnston, C. T. & Sumner, M. E. 1996 *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America Inc., Madison, WI, USA.
- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. & Adams, W. J. 1997 The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere* **35** (4), 667–749.
- Vogelsang, C., Grung, M., Jantsch, T. G., Tollefsen, K. E. & Liltved, H. 2006 Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Research* **40** (19), 3559–3570.
- Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S. A., Tappen, B. J. & Li, H. 2010 Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere* **81** (7), 954–960.

First received 2 November 2011; accepted in revised form 23 February 2012