



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DETERMINACIÓN DE ÉSTERES DE FTALATO EN SEDIMENTOS DE  
LA LAGUNA DE SONTECOMAPAN, VERACRUZ, MÉXICO.**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**MARCO ANTONIO MARTÍNEZ ARROYO**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Allan Noé Domínguez Romero

**VOCAL:** Luis Alejandro Díaz Flores

**SECRETARIO:** María Guadalupe Ponce Vélez

**1er. SUPLENTE:** Juan Rolando Vázquez Miranda

**2° SUPLENTE:** Tania Rojo Portillo

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Contaminación Marina, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología,  
UNAM, Ciudad Universitaria.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dra. María Guadalupe Ponce Vélez**

**SUSTENTANTE:**

---

**Marco Antonio Martínez Arroyo**

# AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por permitirme seguir adelante con mi desarrollo profesional y personal.

Esta investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, bajo el proyecto IN206720. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida y a la Dra. Laura Sanvicente Añore como responsable del proyecto.

A mi núcleo familiar, padre, madre y hermana, por todo el apoyo, consejos recibidos a lo largo la vida y estar siempre conmigo.

A la Dra. Guadalupe Ponce por permitirme trabajar bajo su asesoramiento en este estudio, pero sobre todo por su apoyo, paciencia, consejos y enseñanzas.

Al Dr. Alfonso Vázquez Botello por brindarme la oportunidad de trabajar dentro del Laboratorio de Contaminación Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

A mis mejores amigos Miguel Salazar, Felipe Lara, Alberto Hernández, Daniel Cabrera por estar presente en buenos y malos momentos.

A mis compañeros de laboratorio: la M. en C. Laura Salazar, el Biól. Víctor Elías y a la M. en C. Aura Briones por su apoyo brindado en este estudio.

A la M. en C. Mitzi Sánchez por su asesoría en la elaboración de los mapas presentados en este trabajo.



---

---

## ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS .....	I
ÍNDICE DE FIGURAS .....	III
LISTA DE ABREVIATURAS .....	IV
RESUMEN .....	VII
ABSTRACT .....	IX
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. MARCO TEÓRICO .....	3
2.1 Contaminantes emergentes .....	3
2.2 Ftalatos .....	4
2.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los ftalatos .....	5
2.2.2 Aplicaciones de los ftalatos .....	7
2.2.3 Producción industrial de los ftalatos .....	8
2.2.4 Fuentes de contaminación por ftalatos .....	8
2.2.5 Efectos de los ftalatos en el ambiente y en la salud humana .....	11
2.2.5.1 Ambiente .....	11
2.2.5.2 Salud humana .....	14
2.2.6 Legislación .....	16
2.3 Laguna de Sontecomapan, Veracruz .....	17
2.3.1 Localización y descripción .....	17
2.3.2 Actividad económica .....	19
2.3.3 Flora y Fauna .....	19
2.3.4 Trabajos recientes .....	20
2.4 Determinación de ftalatos .....	20



---

---

2.4.1	Técnicas de preparación de muestras.....	21
2.4.1.1	Extracción asistida con ultrasonido (UAE) .....	22
2.4.1.2	Extracción en fase sólida (SPE).....	24
2.4.2	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas .....	25
3.	ANTECEDENTES.....	27
4.	JUSTIFICACIÓN .....	28
5.	OBJETIVOS .....	29
6.	HIPÓTESIS .....	30
7.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	31
7.1	Reactivos .....	31
7.2	Estándares.....	31
7.3	Material .....	32
7.4	Instrumentación y equipo .....	32
7.5	Trabajo de campo .....	33
7.6	Preparación de los sedimentos superficiales para los análisis.....	36
7.7	Materia Orgánica (MO).....	37
7.7.1	Preparación del material.....	37
7.7.2	Análisis de MO.....	37
7.8	Ftalatos .....	40
7.8.1	Preparación del material nuevo y volumétrico .....	40
7.8.2	Preparación del material usado .....	40
7.8.3	Preparación del material después del análisis.....	41
7.8.4	Análisis de ftalatos.....	41
7.8.4.1	Tratamiento de la muestra de sedimento superficial .....	41
7.8.4.2	Análisis instrumental .....	43



---

---

7.8.5	Control de calidad.....	46
7.8.5.1	Analista .....	46
7.8.5.2	Ambiente del laboratorio .....	46
7.8.5.3	Limpieza del material .....	46
7.8.5.4	Blancos .....	47
7.8.6	Validación parcial.....	48
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	50
8.1	Materia orgánica .....	50
8.2	Determinación de ftalatos.....	56
8.2.1	Validación parcial.....	56
8.2.1.1	Linealidad y repetibilidad del sistema.....	57
8.2.1.2	Límite de detección (LD) y cuantificación (LC).....	64
8.2.1.3	Exactitud y repetibilidad del método.....	65
8.2.2	Sedimentos lagunares .....	68
8.2.2.1	Gráficos de la distribución de los ftalatos en las diferentes estaciones de monitoreo ambiental en la laguna de Sontecomapan, Ver., establecidas en octubre de 2019.....	73
8.2.3	Correlación entre materia orgánica y ftalatos .....	80
8.2.4	Comparación de trabajos realizados en sedimentos para determinar la presencia de ftalatos. ....	83
9.	CONCLUSIONES .....	89
10.	PERSPECTIVAS .....	91
11.	REFERENCIAS .....	92
12.	ANEXOS.....	105
12.1	Comparación entre curvas de calibración.....	105



---

---

12.1.1	Curva de calibración original .....	105
12.1.2	Curva de calibración ajustada a seis puntos .....	107
12.1.3	Curva de calibración logarítmica .....	109
12.2	Regresión lineal .....	111
12.2.1	Curva de calibración original .....	111
12.2.2	Curva de calibración ajustada a seis puntos .....	112
12.3	Coeficientes de correlación para cada modificación a la curva de calibración.....	113
12.4	Gráfico de los residuales.....	114
12.4.1	Residuales para la curva de calibración original .....	114
12.4.2	Residuales para la curva de calibración ajustada a seis puntos ..	115
12.4.3	Residuales para la curva de calibración logarítmica .....	116
12.5	Resultados experimentales.....	118
12.5.1	Respuesta experimental corregida .....	118
12.5.2	Concentración experimental ( $\mu\text{g/g}$ ) .....	119
12.6	Pruebas de contraste .....	120
12.6.1	Contraste de Dixon.....	120
12.6.2	Contraste de Grubbs .....	121
12.7	Prueba de Levene.....	122



---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los ftalatos de interés en esta investigación (Mackintosh <i>et al.</i> , 2004; Huang <i>et al.</i> , 2008; Lu, 2009, PubChem). .....	5
Tabla 2. Producción de ftalatos (PubChem). .....	8
Tabla 3. Efectos de los ftalatos en organismos acuáticos (Burgos-Aceves <i>et al.</i> , 2021; Zhang <i>et al.</i> , 2021). .....	13
Tabla 4. Efectos asociados a los ftalatos en infantes (Wen <i>et al.</i> , 2020). .....	15
Tabla 5. Identificación y localización de las estaciones de muestreo en la laguna de Sontecomapan, Ver., para octubre 2019. ....	34
Tabla 6. Parámetros instrumentales para el instrumento de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para el análisis de ftalatos en sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Ver. ....	43
Tabla 7. Identificación de los ftalatos a través de los iones por modo dMRM en el espectrómetro de masas. ....	45
Tabla 8. Volumen gastado de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ para los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	50
Tabla 9. Resultados de la estandarización de dextrosa. ....	52
Tabla 10. Materia orgánica presente en los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	53
Tabla 11. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk (evaluado a un valor $p < 0.05$ ) para los datos de MO en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	53
Tabla 12. Tiempos de retención para cada ftalato en modo SCAN en el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. ....	57
Tabla 13. Resultados de la prueba distancia de Cook. ....	58
Tabla 14. Comparación entre las curvas de calibración para DMF con siete y seis puntos. ....	60



---

---

Tabla 15. Resultados de las pruebas de linealidad y repetibilidad del sistema ( $\mu\text{g/mL}$ ) para la determinación de ftalatos en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas evaluado con soluciones estándar. ....	62
Tabla 16. Límites de detección y cuantificación para los 12 ftalatos de interés expresados en $\mu\text{g/g}$ evaluados con soluciones estándar. ....	65
Tabla 17. Respuesta corregida, porcentaje de recobro, desviación estándar y CV para la prueba de exactitud y repetibilidad para cada ftalato evaluado en blancos fortificados. ....	66
Tabla 18. Resultados para el efecto matriz y aportación de la bolsa para las muestras de sedimento superficial correspondientes a las estaciones 1 y 11. ....	68
Tabla 19. Resultados de la concentración corregida en $\mu\text{g/g}$ de ftalatos en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	72
Tabla 20. Resultados de la prueba de Shapiro Wilk (evaluado a un valor $p < 0.05$ ) para la concentración estimada de ftalatos y la suma de las concentraciones de los ftalatos para cada estación en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	77
Tabla 21. Correlación de Pearson ( $r$ ) entre materia orgánica, concentración estimada de ftalatos y la suma de la concentración de ftalatos para cada estación (evaluado a un valor $p < 0.05$ ) para los sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	80
Tabla 22. Correlación de Pearson (evaluado a un valor de $p < 0.05$ ) entre textura sedimentaria, concentración de ftalatos y suma de la concentración de ftalatos para cada estación para los sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	82
Tabla 23. Recopilación de resultados obtenidos de ftalatos en sedimentos en concentraciones de $\mu\text{g/g}$ de diversos autores. ....	84



---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del éster de ftalato. ....	4
Figura 2. Posibles fuentes de contaminación. Modificado de Naidu <i>et al.</i> (2016). 10	
Figura 3. Interacción de los ftalatos en diferentes medios. ....	10
Figura 4. Laguna de Sontecomapan, Veracruz. Modificado de Sánchez (2021). . 18	
Figura 5. Fenómeno de cavitación. Modificado de Pilli <i>et al.</i> (2011). ....	23
Figura 6. Fragmentación de un sólido. Modificado de Bendicho <i>et al.</i> (2012). ....	23
Figura 7. Proceso de extracción usando cartuchos SPE. Modificado de Žwir-Ferenc, (2006). ....	25
Figura 8. Esquema de un sistema de GC-MS. Modificado de Principios de análisis instrumental (p. 799), por Skoog D. A. 2008, CENGAGE Learning. ....	26
Figura 9. Localización de las estaciones de muestreo de sedimentos superficiales en la laguna de Sontecomapan, Ver., para octubre de 2019 .....	35
Figura 10. Proceso de secado (imagen izquierda), molienda (imagen central) y tamizado (imagen derecha). ....	36
Figura 11. Secuencia de vire para la determinación de MO en muestra de sedimento superficial de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectada en octubre 2019. ....	38
Figura 12. Distribución del porcentaje de la materia orgánica en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan recolectados en octubre de 2019. ....	54
Figura 13. Cromatograma de la mezcla de estándares de ftalato a una concentración de 1.0 µg/mL en modo SCAN. ....	56
Figura 14. Curva de calibración para DMF con siete puntos. ....	59
Figura 15. Curva de calibración para DMF ajustada a seis puntos. ....	59
Figura 16. Curva de calibración logarítmica del DMF. ....	61
Figura 17. Distribución de los ftalatos identificados en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019. ....	76



---

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

4-NP	4nonylphenol/4-nonilfenol
BBF	Butilbencil ftalato
CWA	The Clean Water Act/Acto de Agua Limpia
CV	Coeficiente de variación
CE	Contaminantes emergentes
DBF	Dibutil ftalato
DcHF	Diciclohexil ftalato
DEF	Dietil ftalato
DEHF	Dietilhexil ftalato
DHF	Dihexil ftalato
DiBF	Diisobutil ftalato
DMF	Dimetil ftalato
DMPF	Dimetilpentil ftalato
DNF	Dinonil ftalato
DnOF	Di-n-octil ftalato
DPF	Dipentil ftalato
dMRM	Dynamic Multiple Reaction Monitoring/Monitoreo dinámico de reacciones múltiples
EDSTAC	Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee/Comité Consultivo de Detección y Prueba de Perturbadores Endócrinos
EQSD	Environmental Quality Standards/Directiva de Estándares de Calidad Ambientales
FEP	Fluorinatedethylenepropylene/Propileno-etileno fluorado
FDA	Food and Drug Administration/Agencia de Medicamentos y Alimentos
GC	Gas Chromatography/Cromatografía de gases
GPS	Global Positioning System/Sistema de posicionamiento global



---

---

HPLC	High Performance Liquid Chromatography/Cromatografía líquida de alta eficiencia
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de distribución octanol/agua
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
LLE	Liquid-Liquid Extraction/Extracción líquido-líquido
LPME	Liquid Phase Microextraction/Microextracción en fase líquida
MO	Materia orgánica
MRM	Multiple Reaction Monitoring/Monitoreo de reacciones múltiples
MS	Mass Spectrometry/Espectrometría de masas
NIH	National Institutes of Health/Instituto Nacional de Salud
NOM	Norma Oficial Mexicana
NORMAN	European Monitoring Network/Red de Monitoreo Europeo
PE	Perturbador endócrino
PVC	Polyvinyl chloride/Cloruro de polivinilo
PSU	Practical Salinity Unit/Unidades Prácticas de Salinidad
REACH	Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals/Reglamento de Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas
r	Coeficiente de correlación lineal
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinación
SCAN	Barrido total de iones
SCCP	Scientific Committee on Consumer Products/Comité Científico de Productos de Consumo
SCHEER	Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks/Comité Científico de Salud, Ambiente y Riesgos Emergentes
STPS	Secretaría de Trabajo y Prevención Social
SIM	Single Ion Monitoring/Monitoreo selectivo de iones
SBSE	Stir Bair Sorptive Extraction/Extracción por sorción con barra de agitación



SPE	Solid Phase Extraction/Extracción en fase sólida
SPME	Solid Phase Microextraction/Microextracción en fase sólida
Tm	Toneladas métricas
UAE	Ultrasond Assisted Extraction/Extracción asistida con ultrasonido
UE	Unión Europea
USEPA	United States Environmental Protection Agency/Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unido de Norteamérica
WHO	Wordl Health Organization/Organización Mundial de la Salud



---

---

## RESUMEN

Esta investigación tuvo como objetivo la identificación de 12 ésteres de ftalato (DMF, DEF, DiBF, DBF, DMPF, DPF, DHF, BBF, DcHF, DEHF, DnOF y DNF) en 11 muestras de sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Veracruz recolectados en octubre 2019. Los sedimentos fueron tratados y los contaminantes de interés identificados con las técnicas de: extracción asistida con ultrasonido, extracción en fase sólida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (UAE-SPE-GC-MS). De forma complementaria, se determinó el contenido de materia orgánica con la finalidad de conocer alguna relación existente entre la concentración estimada de ftalatos y este componente sedimentario.

El contenido de materia orgánica presentó valores entre 0.1 y 7.4 %; se identificaron un mínimo de nueve ftalatos en todos los sedimentos superficiales con una concentración estimada entre 0.010 y 73.9 µg/g, de los cuales el DEHF fue el que presentó la concentración estimada más elevada en todos los sitios, teniendo valores entre 19 y 6000 veces más grandes que el resto de los ftalatos; por otra parte, el DMF fue el analito que obtuvo los mejores resultados en la validación parcial y fue identificado en todas las muestras, por lo que se propuso a este compuesto como un marcador geoquímico de la contaminación de ftalatos en la laguna de Sontecomapan, Veracruz.

En este estudio no se obtuvo evidencia significativa entre el contenido de materia orgánica y la concentración estimada de los ftalatos; sin embargo, se observó una correlación pobre entre el contenido de ftalatos y las arenas ( $r > 0.5$ ) para el 42% de los compuestos de interés.

La metodología implementada (UAE-SPE-GC-MS) permitió la identificación de: DMF, DEF, DiBF, DBF, DMPF, DPF, DHF, BBF, DcHF, DEHF, DnOF y DNF, así como, la determinación de la proporción estimada de los analitos de interés en los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Veracruz., evidenciando la ubicuidad de los ftalatos, al estar presentes en los sedimentos de un sitio



protegido (catalogado como sitio Ramsar), lo que representa un alto riesgo de exposición ecosistémico.



## ABSTRACT

This investigation had aimed the identification of 12 phthalates esters (DMP, DEP, DiBP, DBP, DMPP, DPP, DHP, BBP, DcHP, DEHP, DOP and DNP) in 11 samples of surface sediments from the Sontecomapan lagoon, Veracruz carried out in October 2019. The samples were treated and the pollutants of interest were identified with the following techniques: ultrasound-assisted extraction-solid phase extraction-gas chromatography coupled with a mass spectrometry (UAE-SPE-GC-MS). In a complementary way, the percentage of organic matter was determined with the purpose of knowing if there is any existing relationship between estimated concentration and this sedimentary component.

The content of organic matter showed values between 0.1 and 7.4 %; they were identified; a minimum of nine phthalates were identified in all surface sediments with a estimated concentration between 0.010 and 73.9  $\mu\text{g/g}$ , of which the DEHP presented the biggest estimated concentration in all sites, with values between 19 and 6000 times higher than the rest of the phthalates. On the other hand, the DMP was the analyte that got the best results in the partial validation and was identified in all samples, so that it was proposed as a *geochemical marker* for the phthalates contamination in the Sontecomapan lagoon, Veracruz.

In this study, a significant evidence between the content of organic matter and estimated concentration of phthalates, was not shown. However, a poor correlation between the content of the phthalates and the sands was observed for the 42 % of the compounds of interest.

Methodology implemented here (UAE-SPE-GC-MS) allowed the identification of: DMP, DEP, DiBP, DBP, DMPP, DPP, DHP, BBP, DcHP, DEHP, DOP and DNP, as well as the determination of the estimated proportion of the analytes of interest in the surface sediments of the Sontecomapan lagoon, Veracruz, evidencing the



---

---

ubiquity of phthalates, as they are present in the sediments of a protected site (listed like a Ramsar site), which represents a high risk of ecosystem exposure.



---

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Desafortunadamente en la actualidad los sistemas acuáticos siguen siendo destino final de las descargas provenientes de la industria, hogares y zonas rurales, las cuales transportan inimaginables cantidades de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Naidu *et al.*, 2016), dentro de este último grupo hay un subgrupo que ha tomado más relevancia en estos años, los contaminantes emergentes, estos compuestos reciben este nombre porque se encuentran en niveles traza ( $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{ng/L}$ ,  $\mu\text{g/g}$ ,  $\mu\text{g/kg}$ ,  $\text{ng/kg}$ ), tienen pocas normas que regulen su presencia en diversos entornos, tienen afectaciones en el medio ambiente y en la salud humana. Dentro de los contaminantes emergentes se encuentran los plaguicidas, plastificantes, productos de la industria cosmética y farmacéutica, por mencionar unos ejemplos (Barrios Estrada *et al.*, 2018; Mearns *et al.*, 2016).

En el caso particular de los plastificantes, la familia de los ftalatos es considerada una de las más relevantes porque son encontrados en una alta variedad de productos (Chen *et al.*, 2017; Martínez *et al.*, 2018) y debido a esto, los hace ser uno de los grupos más contaminantes que entra en continua interacción con el medio ambiente, ya sea a través del aire, agua, sedimentos y en organismos vivos, esto último ocurre principalmente en animales acuáticos.

Las razones por las que se atribuye el ingreso de los ftalatos en la cadena alimenticia son principalmente por sus propiedades fisicoquímicas, ya que poseen una muy baja solubilidad en el agua y valores del coeficiente de distribución octanol/agua,  $K_{ow}$ , considerablemente altos (Lu, 2009), lo que los hace ser moléculas hidrofóbicas que tienen un mayor vínculo con matrices que comparten estas características como son los tejidos de la biota o los sedimentos; la incorporación de los ftalatos en estas dos matrices ambientales, se hace por una adsorción en las partículas suspendidas en el agua las cuales pueden ser ingeridas o entrar en contacto con los organismos, o también pueden depositarse en los sedimentos que al ser perturbados se resuspenden y nuevamente pueden estar disponibles para los seres acuáticos (Hassanzadeh *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014).



Al considerar la alta demanda de los ftalatos, diversas investigaciones han evidenciado los efectos que tienen como perturbadores endócrinos en los seres humanos; entre los más comúnmente estudiados están: infertilidad, malformaciones genitales, problemas en el estrés oxidativo, obesidad y cáncer en los órganos reproductivos masculino y femenino; por otra parte, alteraciones antioxidantes, genotóxicas, inmunológicas, endócrinas, metabólicas y disminución en la esperanza de vida han sido observadas en organismos acuáticos como la carpa común (*Cyprinus carpio*) y la pulga de agua (*Daphnia magna*) (Wen *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2021).

En la literatura científica, hay trabajos que han demostrado la existencia de problemas ocasionados por los ftalatos, en contraste con la legislación que se tiene actualmente la cual es escasa para el control de los mismos ya que sólo se enfoca a los productos que entran en contacto con los alimentos, dispositivos médicos y juguetes, dejando desprotegido al medio ambiente (Deblonde *et al.*, 2011).



## 2. MARCO TEÓRICO

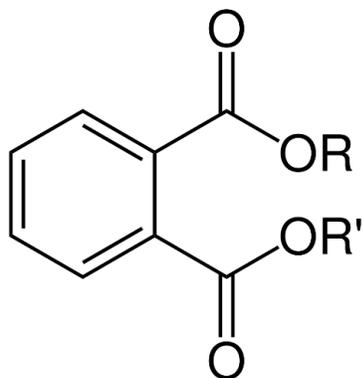
### 2.1 Contaminantes emergentes

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) ha clasificado a los contaminantes emergentes (CE) como un grupo de compuestos xenobióticos que carecen de una legislación, son bioacumulables, tienen la capacidad de afectar el medio ambiente y la salud humana (Vargas-Berrones *et al.*, 2020; USEPA, 2021); además, tienen una introducción continua al ambiente, y regularmente su concentración se reporta a nivel de trazas en agua ( $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{ng/L}$ ) y en sedimentos ( $\mu\text{g/g}$ ,  $\mu\text{g/kg}$ ,  $\text{ng/kg}$ ). En esta categoría de contaminantes, se encuentra una enorme cantidad de sustancias como son: plaguicidas, surfactantes, medicamentos, aditivos para la gasolina, plastificantes (ftalatos), productos de uso cosmético y sus respectivos productos de degradación de todos ellos (Barrios-Estrada *et al.*, 2018; Vargas-Berrones *et al.*, 2020). Pese a que los estudios referentes a los CE han aumentado considerablemente en los últimos años y que contribuyen con información sobre sus efectos nocivos y su presencia en los ecosistemas, principalmente en los acuáticos (Mearns *et al.*, 2016), todavía se carecen de trabajos que permitan esclarecer completamente el comportamiento que tienen en el entorno natural o en la salud humana (Fairbairn *et al.*, 2015; Naidu *et al.*, 2016; Arlos *et al.*, 2018).



## 2.2 Ftalatos

Los ésteres de ftalato o comúnmente conocidos como ftalatos (Fig. 1), son un grupo de ésteres que provienen del ácido ftálico y tienen como uso principal ser plastificantes.



Donde: R y R' son sustituyentes arílicos o alquílicos.

**Figura 1. Estructura del éster de ftalato.**

Para distintos productos, actualmente hay registrados más de 15 ftalatos diferentes; pese a ello, en esta tesis sólo se abarcará a doce de ellos:

- Dimetil ftalato (DMF).
- Dietil ftalato (DEF).
- Diisobutil ftalato (DiBF).
- Dibutil ftalato (DBF).
- Dimetilpentil ftalato (DMPF).
- Dipentil ftalato (DPF).
- Dihexil ftalato (DHF).
- Butilbencil ftalato (BBF).
- Diciclohexil ftalato (DCHF).
- Dietilhexil ftalato (DEHF).
- Di-n-octil ftalato (DnOF).
- Dinonil ftalato (DNF).

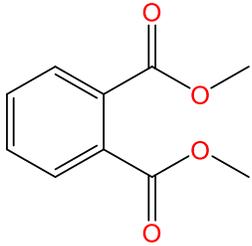
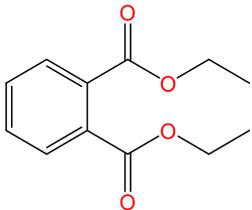


En las siguientes secciones, serán descritas sus propiedades fisicoquímicas, aplicaciones y producción industrial para dar a conocer un panorama de la problemática que genera este grupo de contaminantes.

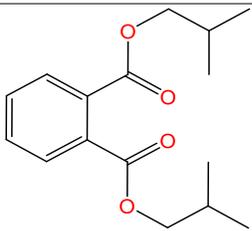
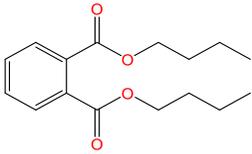
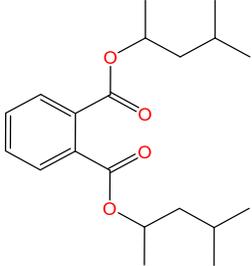
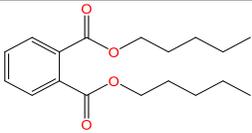
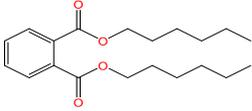
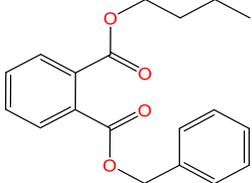
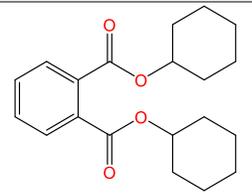
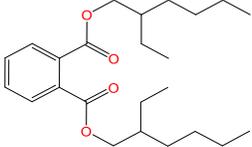
### 2.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los ftalatos

A continuación, algunas propiedades fisicoquímicas relevantes de los ftalatos considerados en este estudio fueron recopiladas y resumidas en la Tabla 1 tomando como referencia a varios autores que han reportado los valores de interés (Mackintosh *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2008; Lu, 2009), así como en la base de datos PubChem.

**Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los ftalatos de interés en esta investigación (Mackintosh *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2008; Lu, 2009, PubChem).**

NOMBRE	ESTRUCTURA	MASA MOLECULAR (g/mol)	SOLUBILIDAD		PRESIÓN DE VAPOR 25 °C (mmHg)
			Agua 25 °C (mg/L)	log K <sub>ow</sub>	
DMF		194.18	4000	1.6	1 (100 °C)
DEF		222.24	1000	2.5	1.65x10 <sup>-3</sup>

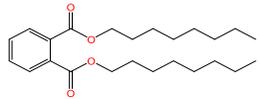
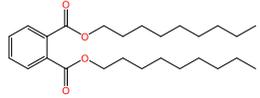


DiBF		278.35	6.2 (24 °C)	4.1	$4.76 \times 10^{-5}$
DBF		278.35	13	4.5	$2.7 \times 10^{-5}$
DMPF		334.4	< 1	> 5	< 1.0
DPF		306.4	0.8	5.6	$1.96 \times 10^{-4}$
DHF		334.4	0.05	6.8	$1.4 \times 10^{-5}$
BBF		312.35	0.7	4.9	$6 \times 10^{-7}$
DcHF		330.4	4 (24 °C)	6.2	$8.69 \times 10^{-7}$
DEHF		390.6	0.27	7.5	$1.42 \times 10^{-7}$



---

---

DnOF		390.6	0.022	8.1	$1 \times 10^{-7}$
DNF		418.6	$1.73 \times 10^{-5}$	9.5	$5.14 \times 10^{-7}$

---

### 2.2.2 Aplicaciones de los ftalatos

De manera general los ftalatos son empleados en su mayoría como plastificantes, esto quiere decir que son sustancias que tienen la capacidad de modificar las propiedades de un plástico como la flexibilidad y la resistencia (Deblonde *et al.*, 2011; Borges *et al.*, 2019) y dado esta particularidad se encuentran en una infinidad de productos (Chen *et al.*, 2017), por ejemplo ftalatos como el DMF o DBF que son de cadena corta se emplean en cosméticos tales como: cremas, desodorantes, shampoo y fragancias (Scientific Committee on Consumer Products [SCCP], 2007; Dhanirama *et al.*, 2012; Martínez *et al.*, 2018); los ftalatos de cadena más larga como el DEHF o BBF son utilizados en la elaboración de plásticos de cloruro de polivinilo (PVC) (Martínez *et al.*, 2018), materiales de construcción, muebles, entre otros (Vilela *et al.*, 2018); sin embargo, estos no son los únicos usos, también están presentes en pegamentos, juguetes, empaques para alimentos (Yousefi *et al.*, 2019), insecticidas, repelentes, pinturas, lubricantes, adhesivos y dispositivos médicos (bolsas de sangre, implantes, material de diálisis) (Hauser *et al.*, 2004; Benjamin *et al.*, 2017; Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks [SCHEER], 2019).



### 2.2.3 Producción industrial de los ftalatos

Para ejemplificar el tamaño de la producción de algunos de los ésteres de ftalato, la Tabla 2 muestra una recopilación del volumen de producción agregado para el año 2016 en los Estados Unidos ocupando la página web PubChem.

**Tabla 2. Producción de ftalatos (PubChem).**

<b>FTALATO</b>	<b>PRODUCCIÓN (TONELADAS)</b>
DEHF	45,000-113,000
BBF	4,500-22,000
DMF	450-4,500
DEF	450-4,500
DBF	450-4,500
DHF	220-450
DcHF	45-220
DNF	45-220

### 2.2.4 Fuentes de contaminación por ftalatos

El aumento continuo en la población humana ha provocado una serie de cambios al estilo de vida, buscando facilitar y mejorar el mismo; con esto último, el incremento de productos ha sido enorme, desafortunadamente este comportamiento trae consigo una gran fuente de contaminación incluyendo los procesos de elaboración



de productos, la generación de residuos durante la manufactura y las mismas materias primas empleadas, lo que propicia el aumento del efecto contaminante.

Al estar presentes los ftalatos en una gran variedad de productos hace que el contacto con estos sea de manera fácil y constante, provocando una introducción continua de estos a los hogares o industrias y posteriormente llegar a la acción de deshacerse de ellos por diferentes rutas, siendo el principal medio de desecho la descarga de aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas (Gavrilescu *et al.*, 2015; Naidu *et al.*, 2016; Barrios-Estrada *et al.*, 2018); de igual forma, el desecho de los productos como envases plásticos directamente en algún medio, por ejemplo, cuerpos de agua, también es una fuente de contaminación ya que los ftalatos al ser usados como plastificantes no están enlazados con la cadena polimérica de los plásticos, permitiendo con ello un fácil desprendimiento de los materiales que los contienen, contaminando aquello que entre en contacto con el plástico (Malem *et al.*, 2019).

Para dar un panorama de las posibles fuentes de contaminación en el medio ambiente, la Figura 2 detalla en concreto las vías de contaminación hacia los sistemas acuáticos, mientras que la Figura 3 muestra el comportamiento de los ftalatos en los diferentes medios (aire, agua y sedimentos).

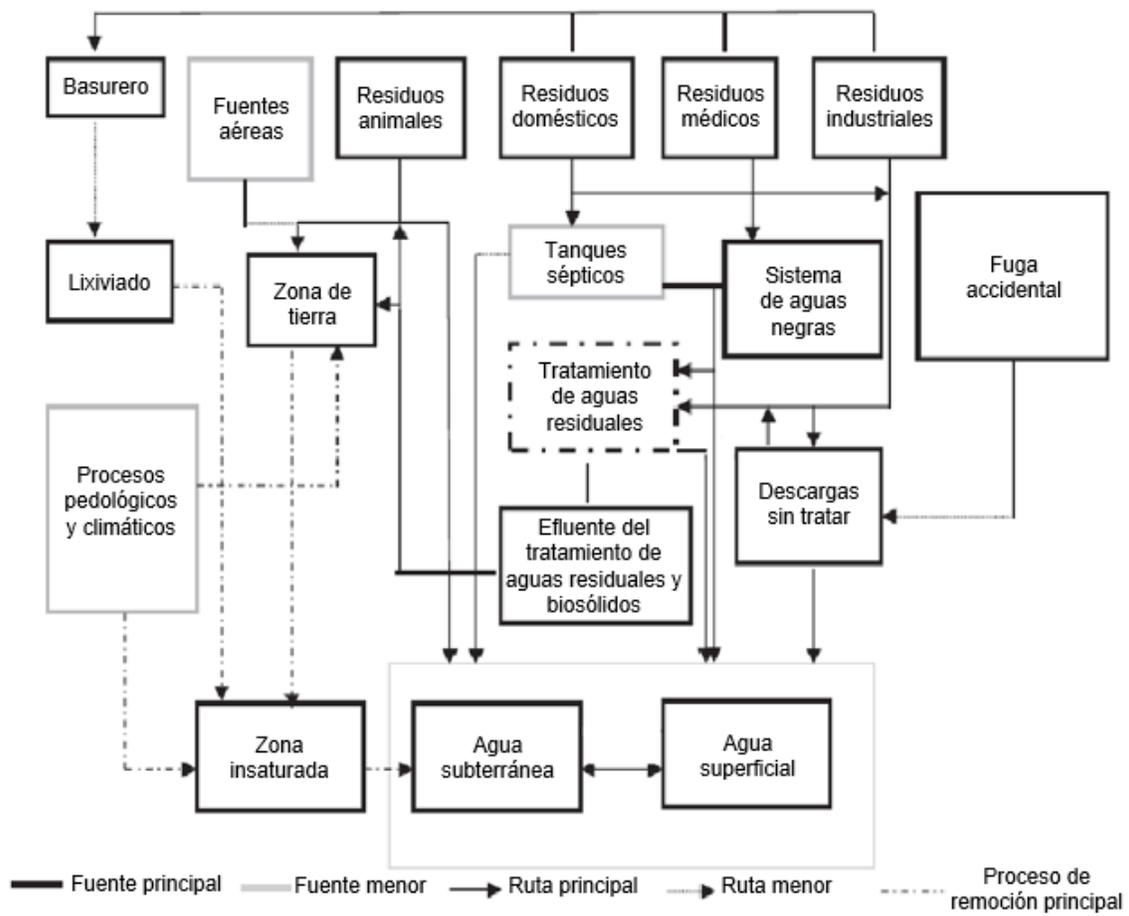


Figura 2. Posibles fuentes de contaminación. Modificado de Naidu *et al.* (2016).

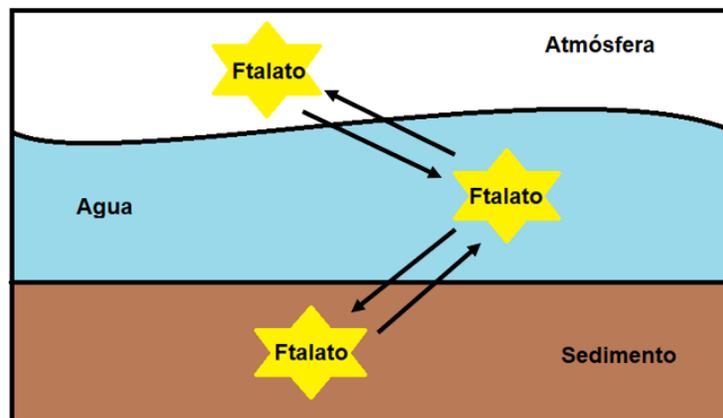


Figura 3. Interacción de los ftalatos en diferentes medios.



### **2.2.5 Efectos de los ftalatos en el ambiente y en la salud humana**

Los conceptos de contaminante emergente y perturbador endócrino (PE) han sido vinculados desde hace años para dar a conocer las afectaciones de diversos CE, entre ellos los que se tienen interés en este trabajo de tesis. De acuerdo a diversas organizaciones, un perturbador endócrino es aquella sustancia o mezcla de sustancias que tienen la capacidad de mimetizar o intervenir en las funciones del sistema endócrino por medio de la interferencia en la síntesis, secreción, transporte, acción o eliminación de hormonas dentro del cuerpo que son responsables del mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo y comportamiento de un organismo (Crisp *et al.*, 1998; Monneret, 2017; Godfray *et al.*, 2019), generando consigo una serie de efectos en la salud del organismo, así como en su descendencia o bien en la población (Damstra, 2002).

En los últimos años los ésteres de ftalato han sido blanco de estudio debido a su relación con los diferentes efectos asociados de un PE en el cuerpo humano y en el medio ambiente; estos dos últimos aspectos son un riesgo considerable debido a la producción de estos compuestos, así como, al amplio uso que se tiene, puesto que son utilizados en una gran gama de productos, lo que genera que los seres humanos y el ambiente estén en constante exposición (Vilela *et al.*, 2018).

#### **2.2.5.1 Ambiente**

El principal destino de los desechos que contienen CE, son los ecosistemas acuáticos y por esta razón, desde hace algunos años se han realizado estudios referentes a los efectos de compuestos con una actividad endócrina; por ejemplo, Crisp *et al.* (1998) y Kanda (2019) mencionan que existen afectaciones en el desarrollo y comportamiento de invertebrados, peces, reptiles, aves y mamíferos al estar interactuando con PE.

Un depósito de contaminantes que se encuentra dentro de los ambientes acuáticos son los sedimentos, compartimento que es considerado una mezcla de compuestos



orgánicos e inorgánicos al cual se le considera sitio de depósito del material sólido particulado y juega un papel importante en la disponibilidad y captura de nutrientes, lo cual lo hace un reservorio de materiales y energía; de la misma forma, también tienen un rol en la acumulación de materia orgánica la cual se define como el material originado de organismos y de composición compleja puesto que está formada de diversas sustancias y para caracterizarla es necesario medir diferentes parámetros como: carbono orgánico, nitrógeno orgánico y el contenido de proteínas y carbohidratos; en general, se ha considerado que la materia orgánica tiene la particularidad de ser un gran componente sedimentario que favorece el almacenamiento de los contaminantes, especialmente los de tipo orgánico (Loring y Rantala, 1992; Calva y Torres, 2000; de la Lanza-Espino y Gutiérrez-Mendieta, 2017).

Dada la baja solubilidad que presentan los ftalatos, estos son adsorbidos por partículas orgánicas o inorgánicas suspendidas o bien sobre los productores primarios de los ambientes acuáticos, el fitoplancton, para luego pasar a ser depositados en los sedimentos, sin embargo, estos no son el destino final de los contaminantes; ya que el sedimento toma un papel intermediario en la interacción entre el medio ambiente y los organismos en sistemas acuáticos, puesto que al ser resuspendido puede ser ingerido o adsorbido por la biota y con ello entrar directamente a la cadena alimenticia. Por estos motivos los sedimentos son una fuente potencial de compuestos nocivos y por ende un indicador para la evaluación de la contaminación dentro de un ecosistema acuático (Huang *et al.*, 2008; Hassanzadeh *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2020; Mbusnum *et al.*, 2020).

Teniendo en consideración la constante interacción entre los ftalatos-sedimentos y sedimentos-biota, investigaciones han demostrado un serie de afectaciones en animales marinos como lo son: efectos en el estrés oxidativo, metabólicos, inmunológicos, neurotóxicos, reproductivos, endócrinos y en el desarrollo, aunque también se debe considerar que para poder analizar la toxicidad de los ftalatos, en algunos ensayos han empleado concentraciones altas de los contaminantes (Li *et*



*al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2021), para ejemplificar esto último, la Tabla 3 recopila algunas alteraciones reportadas en ciertas especies de animales marinos.

**Tabla 3. Efectos de los ftalatos en organismos acuáticos (Burgos-Aceves *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021).**

ORGANISMO	FTALATOS	EFEECTO
Carpa común ( <i>Cyprinus carpio</i> )	DEHF, DBF, DEF,	Antioxidante, genotóxico, inmunológico, endócrino, metabólico
Pez dorado ( <i>Carassius auratus</i> )	DcHF, DiBF, BBF, DEHF, DMF, DPF, DHF, DnOF, DNF, DBF, DEF	Antioxidante, genotóxico, metabólico
Pez cebra ( <i>Danio rerio</i> )	DBF, DMF, BBF, DEHF, DEF, DMF, DnOF, DIBF, BBF	Antioxidante, genotóxico, inmunológico, endócrino, metabólico
Pulga de agua ( <i>Daphnia magna</i> )	DEHF, DBF, BBF, DEP	Metabólico, endócrino, disminución en la esperanza de vida
Larva de pez arroz japonés ( <i>Oryzias latipes</i> )	DEHF	Apoptosis
Arenque ( <i>Clupea harengus</i> )	DMF	Antioxidante, genotóxico



### 2.2.5.2 Salud humana

Existen diversas maneras en como los PE están en constante contacto con los seres humanos, tales como: la ingestión de alimentos o bebidas, contacto con la piel, inhalación, intravenosa y de forma biológica como lo es por medio de la placenta o leche materna (Kabir *et al.*, 2015).

De forma resumida algunas alteraciones que se han visto asociadas con los PE en los seres humanos por diferentes autores (Kabir *et al.*, 2015; Vilela *et al.*, 2018; Yilmaz *et al.*, 2019) son:

- Infertilidad
- Reducción en la producción de espermias
- Malformaciones genitales
- Afectaciones en el estrés oxidativo
- Alteraciones en la tiroides
- Problemas en el embarazo
- Obesidad
- Diabetes
- Algunos tipos de cáncer (próstata, testicular y vaginal)

En el caso particular de los ftalatos, este grupo de contaminantes no se acumula en el cuerpo debido a que son metabolizados en el intestino y el hígado mediante esterasas y lipasas (Hannon y Flaws, 2015), para posteriormente ser secretados por la orina en cuestión de horas o algunos días; sin embargo, la exposición constante puede desencadenar los diferentes efectos que se les tienen asociados (Hauser y Calafat, 2005; Hlisníková, *et al.*, 2020), mencionando que también hay análisis que ligan a los metabolitos (mono ésteres respectivos a cada ftalato como: monoetil ftalato, monobutil ftalato y monoetilhexil ftalato) generados de los ftalatos como posibles causantes de las alteraciones en la salud (Boas *et al.*, 2012; Kratochvil *et al.*, 2019).

Algo que es sumamente relevante es que los infantes son más vulnerables a la exposición por contaminantes a diferencia de los adultos o adolescentes; esto



puede ser debido a que los niños tienen un rápido desarrollo en sus diversos sistemas, por ello en la Tabla 4 se recopilan algunas posibles alteraciones que se han atribuido a los ftalatos y de la misma manera, se mencionan los ftalatos que pueden ser causa de dicha afectación en el cuerpo de un infante.

**Tabla 4. Efectos asociados a los ftalatos en infantes (Wen et al., 2020).**

<b>EFEECTO</b>	<b>FTALATOS ASOCIADOS</b>
Desarrollo de hormonas sexuales y reproductivas	DMF, DEF, BBF y DEHF
Desarrollo genital	DEF, DBF, DiBF y DEHF
Función de la tiroides	DEF y DEHF
Desarrollo neurocognitivo	DEF, DBF, DiBF y DEHF
Alergias	DEF, DBF, BBF, DiBF y DEHF
Obesidad	DEF, DBF, DiBF y DEHF
Función renal	DEF, DBF, DiBF y DEHF
Cáncer	DEF, DBF, BBF, DiBF y DEHF



### 2.2.6 Legislación

Dentro de las agencias internacionales que regulan los contaminantes, están: la USEPA, Agencia de Medicamentos y Alimentos de los Estados Unidos de Norteamérica (FDA), Comité Consultivo de Detección y Prueba de Perturbadores Endócrinos (EDSTAC) por parte de los Estados Unidos; por otro lado se tienen a: Directiva de Estándares de Calidad Ambientales (EQSD), Red de Monitoreo Europeo (NORMAN), Reglamento de Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH) en la Unión Europea (Vargas-Berrones *et al.*, 2020).

A principios del nuevo milenio ya se habían observado las afectaciones de varios contaminantes, sin embargo, todavía se carecía de normativas que regularan la presencia de dichos compuestos porque no se contaba con un monitoreo constante para comprender el comportamiento y el impacto ya sea en la salud humana o en la naturaleza; muchos de estos compuestos como los ftalatos se han ganado un lugar en las listas de diferentes instituciones como contaminantes prioritarios e incluso ya se han legislado algunos de ellos (Sousa *et al.*, 2018). Por ejemplo en el año 2007 la Unión Europea (UE) comenzó a restringir y/o prohibir el uso de ciertos ftalatos en productos de cuidado personal y en juguetes para niños; para el 2014 la USEPA enlistó 6 ftalatos (DMF, DEF, DBF, BBF, DEHF y DnOF) como contaminantes prioritarios, mismos que fueron nombrados por países de la UE y China; también la misma USEPA clasificó al DEHF como un posible carcinógeno clase C, es decir, esta categoría está soportada por pruebas limitadas de carcinogenicidad en animales y ausencia de información en humanos, con estas menciones el uso de los ftalatos se fue restringiendo especialmente en los productos que estén en contacto con alimentos (Sardiña *et al.*, 2019; Mukhopadhyay *et al.*, 2020). Otro ejemplo de regulación de ftalatos recae en la ley de Acta de Agua Limpia (CWA) de los Estados Unidos de Norteamérica, la cual se encarga de regular los ftalatos en algunas industrias, también dicha dependencia nombró a los ftalatos previamente mencionados como contaminantes tóxicos prioritarios, mientras que el



DEHF, BBF y DBF fueron enlistados en la regulación de REACH y finalmente la Organización Mundial de la Salud (WHO) estableció una guía para que el límite máximo de DEHF presente en agua de consumo humano sea de 8 ng/mL, el cual es similar al límite establecido por la USEPA, de 6 ng/mL (Deblonde *et al.*, 2011; Fernández *et al.*, 2011).

La evidencia que se tiene en la actualidad con respecto a las propiedades de los ftalatos como perturbadores endócrinos y todo lo que conlleva ya sea en un ecosistema o en humanos, sumado a la escasa legislación que se tiene no sólo en nuestro país sino a lo largo del mundo, hace que investigaciones que abordan el tema de la determinación de estos contaminantes en diversas matrices tomen relevancia y aporten datos que muestren un problema que puede ser atendido antes de que este se convierta en una problemática mayor, teniendo en consideración lo anterior, el presente trabajo se desarrolló en una zona conservada que no tiene tanta influencia humana como otras, por lo que la hace un área vistosa en el aspecto de contaminación y puede ser tomada como un punto de referencia sobre la presencia de los analitos de interés.

## **2.3 Laguna de Sontecomapan, Veracruz**

### **2.3.1 Localización y descripción**

La laguna de Sontecomapan (Fig. 4) se encuentra en el estado de Veracruz dentro de las siguientes coordenadas: 18°30' y 18°34' N y 94°47' y 95°11' O, tiene alrededor de un área de 8921 hectáreas ubicada en la región de Los Tuxtlas y pertenece a la Reserva de la Biosfera Los Tuxtlas. El área se sitúa en la cuenca que forman el Volcán San Martín Tuxtla y la Sierra de Santa Martha; colinda con varios ríos y arroyos como: Basura, Chuniapan, Coxcoapan, Palma, Sumidero, Sontecomapan, río Viejo Coxcoapan, del Fraile, Sábalo, Yahualtajapan, de los Pollos y de la Boya.



**Figura 4. Laguna de Sontecomapan, Veracruz. Modificado de Sánchez (2021).**

En el año 2004 fue declarada sitio Ramsar por la presencia de manglares muy bien conservados que sirven de refugio tanto para la fauna local, como para otras especies migratorias, los humedales y manglares de Sontecomapan se encuentran en las partes bajas costeras entre los puntos de la Sierra de Los Tuxtlas: por el este-sur, la Sierra de Santa Martha, por el oeste, el Volcán San Martín Tuxtla, por el suroeste los cerros que separan las cuencas hidrográficas del Lago Catemaco de la cuenca costera y la propia de la laguna de Sontecomapan y al Norte con el Golfo de México.

La laguna de Sontecomapan tiene un clima cálido, en donde la temperatura promedio ronda entre los 22-26 °C y su salinidad varía de 5 a 18 Unidades Prácticas de Salinidad (PSU) en la parte baja de la laguna, 25 a 30 PSU en la zona central y



de 30 a 40 PSU en el área superior (Gómez, 2003; Herrera y Soto, 2018; Ramsar, 2021).

### **2.3.2 Actividad económica**

La pesca representa un recurso importante con un promedio de 671 toneladas métricas (Tm) de captura para especies principales, usando comúnmente la pesca artesanal como: las atarrayas, los tendales, la nanza y los aros. La producción pesquera equivale al 0.5 % de la producción acuícola de peces en Veracruz, por esta razón los humedales en la laguna de Sontecomapan dan alimento y trabajo a muchas familias del lugar, no obstante, la pesca no es la única fuente de ingresos ya que los humedales son uno de los destinos turísticos en la región debido a la visita a los canales de los ríos y los manglares por medio de lanchas que llevan a los turistas y el recorrido en lancha puede finalizar con la visita a diferentes playas como: la Playa de La Barra de Sontecomapan, Playa de Jicacal y la Playa Escondida (Gómez, 2003).

### **2.3.3 Flora y Fauna**

Dentro de la laguna de Sontecomapan se han registrado un total de 403 especies de fitoplancton, cuatro de macroalgas, una especie de pasto marino, tres de mangles, siete especies de vegetación costera, una de helecho, dos legumbres, una de liana, dos de bromelias y siete de orquídeas.

Por otra parte, la fauna está compuesta por 201 especies de invertebrados, en las que se encuentran, cinco gusanos planos (platelmintos), seis tremátodos, dos nemátodos, 69 rotíferos, ocho acantocéfalos, 69 moluscos, 39 crustáceos y tres insectos (odonatos); mientras que los vertebrados los conforman, 159 aves, 115 especies de peces, un anfibio, ocho reptiles y tres mamíferos. (Gómez, 2003; Castellanos-Páez, 2018).



### 2.3.4 Trabajos recientes

La información que se tiene respecto a contaminantes en la laguna de Sontecomapan es muy reducida, siendo el estudio más reciente el elaborado por Sánchez (2021) donde evaluó la presencia de microplásticos en agua superficial, fauna planctónica y sedimento superficial; dentro de su mismo trabajo aplicó diferentes métodos para obtener ciertos parámetros físicos y químicos propios de la laguna como lo son, granulometría para clasificar la textura de los sedimentos y el porcentaje de materia orgánica como una fuente potencial de almacenamiento de contaminación.

Los resultados del ensayo de Sánchez (2021) aportaron información sobre el tipo de sedimento lagunar, registrando que al sur de la laguna son predominantes las arcillas, arcillo arenoso y limo arcillas, mientras que al acercarse al Golfo de México el tipo areno limoso y arenoso fueron los que sobresalieron; por otra parte, los datos obtenidos en este trabajo para materia orgánica, mostraron un incremento de este parámetro sedimentológico al situarse al sur de la laguna, teniendo una distribución entre 0 y 7.1 % a lo largo de la zona de estudio; finalmente en el caso de los microplásticos describió que en las muestras de agua se encontraron entre 7 y 26 items/L, el número de ítems/500 g en sedimento osciló entre 0 y 11 y por último en zooplancton fueron determinados entre 0 y 0.036 items/ind.

### 2.4 Determinación de ftalatos

Para la determinación y cuantificación de especies que se encuentran a niveles traza se han desarrollado y adoptado numerosos métodos y dispositivos que tienen como objetivo la preparación de muestras provenientes de diferentes matrices para obtener a las sustancias de interés; dentro de estas metodologías se hallan las indirectas, estas se presentan cuando el compuesto está a nivel traza o ultratrazo y no son detectados directamente en la matriz de origen sino que, es necesario una preparación y un aislamiento para llegar a ellos; los procedimientos que se realizan



a la muestra tienen el fin de incrementar la concentración del analito, definir la composición de la muestra y disponer de la molécula por prolongados intervalos de tiempo en un medio independiente (gas o líquido), debido a que la concentración del analito es usualmente más estable en un medio diferente que en la muestra de origen.

Por otra parte, se presentan grandes retos al momento de analizar componentes a nivel traza como lo son: la amplia variedad de matrices (ambientales, por ejemplo), estado de agregación, tipo de analito, entre otros más. Todos estos factores deben contemplarse al momento de elegir la metodología que permita la identificación y cuantificación de lo que se va a estudiar. También un aspecto que se toma en cuenta son los errores sistemáticos como son, la contaminación causada por el contacto con el aire dentro y fuera del laboratorio, material sucio, un cambio en la composición generado por la adición de sustancias químicas y el factor humano (Namieśnik y Górecki, 2001).

#### **2.4.1 Técnicas de preparación de muestras**

En los procedimientos empleados en la determinación de contaminantes emergentes siempre deben estar presentes consideraciones al momento de analizar cualquier sustancia (Tadeo *et al.*, 2012; Giebułtowicz *et al.*, 2021), por ejemplo:

- Muestreo: tipo de muestra, herramientas del muestreo, método, tamaño de muestra, algún tratamiento, etc.
- Transporte: material que contiene a la muestra, duración del transporte, temperatura de almacenamiento, etc.
- Pretratamiento: secado, tamizado, etc.
- Aislamiento del analito: tipo de extracción, disolvente(s) para el aislamiento, volumen para cada disolvente, limpieza para la remoción de interferencias, preconcentración, etc.



- Análisis: cromatografía de gases, líquidos, derivatización, tipo de columna, tipo de detector, etc.

Dentro de las diferentes técnicas para el tratamiento de la muestra se emplea la extracción líquido-líquido (LLE), microextracción en fase líquida (LPME), microextracción sencilla, extracción en fase sólida (SPE), microextracción en fase sólida (SPME), extracción por sorción con barra de agitación (SBSE) y extracción sólido-líquido. El uso de estas técnicas requieren el apoyo de diferentes equipos como, baños ultrasónicos, cámaras de vacío para SPE, agitadores, vórtex, microondas, entre otros más, mientras que para el análisis instrumental en la determinación de contaminantes a nivel traza se encuentran las herramientas como: la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) siendo estas las más utilizadas, sumando la aplicación de la espectrometría de masas (MS) como detector lo que ha incrementado su empleo para la identificación de los analitos en diferentes matrices (leche, orina, aguas residuales, sedimento, entre otras más) (Pérez-Feás, 2010; Bataineh *et al.*, 2021; Giebułtowicz *et al.*, 2021).

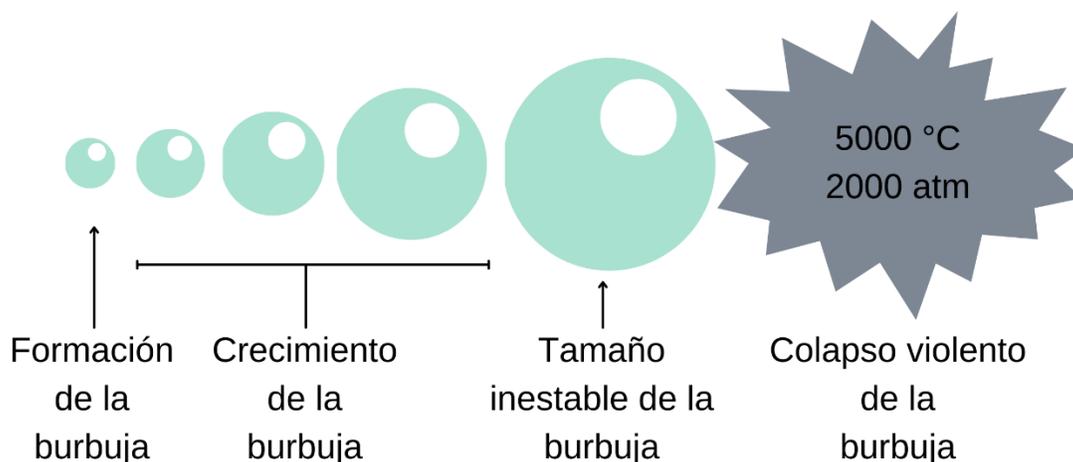
#### **2.4.1.1 Extracción asistida con ultrasonido (UAE)**

La UAE se emplea como una técnica de tratamiento de muestra para la extracción sólido-líquido de compuestos a nivel traza en matrices como: comida, ambientales, medicina e industriales, el uso de esta técnica se ha convertido en una herramienta común en la etapa previa a la determinación de contaminantes orgánicos ya que puede dirigir procesos como extracción, digestión y/o de disolución y debido a su bajo consumo de energía y disolventes, disminución de la contaminación y/o pérdida del analito y un acortamiento en el tiempo de operación (tres minutos a una hora) hace de esta técnica, una técnica “verde”, factible y eficiente (Priego-Capote, 2004; Albero *et al.*, 2015).

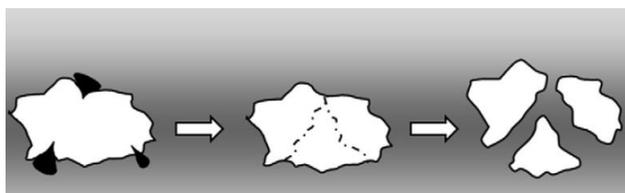


El mecanismo en el cual se basa el ultrasonido es la cavitación mostrado en la Figura 5; este proceso se lleva a cabo cuando se emplean ondas acústicas de 20-40 kHz, las cuales generan ciclos de compresión y rarefacción dando origen a burbujas que van aumentando su tamaño hasta el grado de implosionar resultando en altos gradientes de temperatura y presión (puntos calientes) permitiendo la disgregación de sólidos en un medio líquido (Fig. 6) a través de la penetración del disolvente dentro de la matriz y a su vez promoviendo el aumento del contacto entre los analitos presentes en la superficie de las partículas fragmentadas y el disolvente (Tobiszewski *et al*, 2009; Bendicho *et al.*, 2012).

La UAE tiene dos maneras de aplicarse: una es el uso de baños de ultrasonido que es una manera indirecta y la otra es mediante sondas ultrasónicas la cuales están en contacto directo con la muestra.



**Figura 5. Fenómeno de cavitación. Modificado de Pilli *et al.* (2011).**



**Figura 6. Fragmentación de un sólido. Modificado de Bendicho *et al.* (2012).**

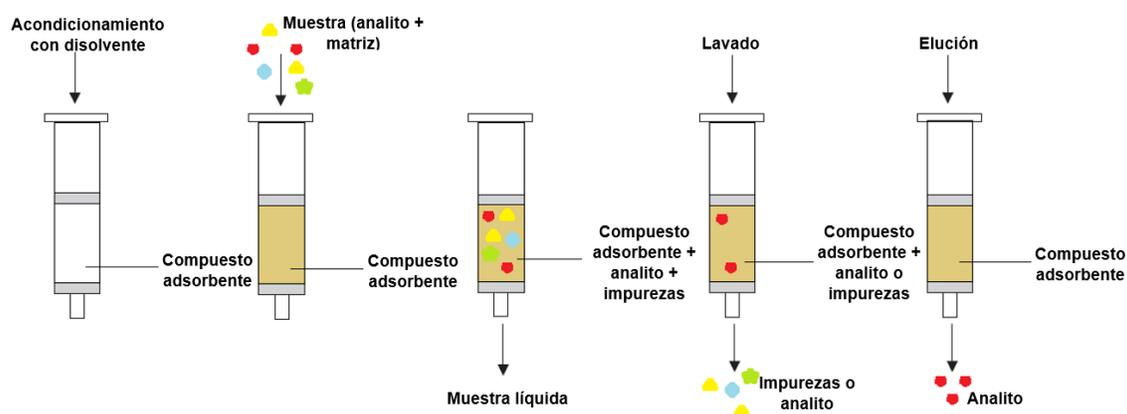


### 2.4.1.2 Extracción en fase sólida (SPE)

La complejidad de las matrices y la baja concentración requiere una preconcentración y remoción de interferencias presentes en las muestras antes de un análisis instrumental; para ello, la técnica de SPE es una de las más empleadas gracias a su alto grado de recobro, así como la reducción de interferencias y los efectos de matriz de forma eficiente (Mirnaghi *et al.*, 2013; Pintado-Herrera *et al.*, 2016; Sousa *et al.*, 2018).

La SPE es una técnica exhaustiva que tiene como objetivos, purificar, fraccionar y enriquecer trazas, al mismo tiempo es ampliamente usada en muestras ambientales, clínicas, alimentos, industriales y de botánica (Andrade-Eiroa, 2016). Hay dos diferentes presentaciones para la SPE que se ocupan principalmente, jeringa-barril y los cartuchos, estos últimos son pequeños cartuchos de plástico o vidrio que contiene partículas de adsorción y características diferentes (Žwir-Ferenc, 2006). Para el uso de cartuchos el procedimiento general se resume en cuatro pasos (Fig. 7):

- Acondicionamiento de los cartuchos: activa a la columna de adsorción usando un disolvente adecuado.
- Aplicación de la muestra: la muestra pasa a través del cartucho, generando que los analitos de interés se adsorban en la columna junto con las impurezas.
- Lavado: tiene la función de eliminar la mayor cantidad de impurezas presentes con disolventes que no sean afines al analito para conservarlo dentro de la columna, aunque existe el riesgo de que los analitos sean acarreados por el disolvente elegido fuera de la columna.
- Elución: provoca la separación de los analitos de la columna para ser extraídos.



**Figura 7. Proceso de extracción usando cartuchos SPE. Modificado de Žwir-Ferenc, (2006).**

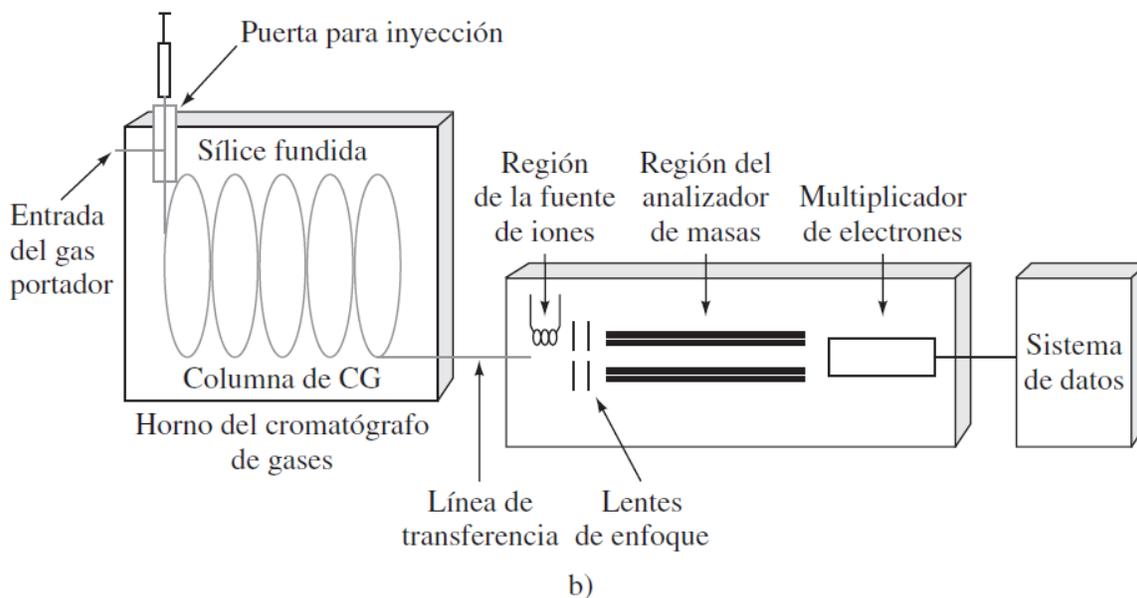
#### 2.4.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

El desarrollo e incremento en la sensibilidad de los instrumentos analíticos ha permitido encontrar la presencia de compuestos en matrices complejas como las ambientales, la cuales aportan una gran diversidad en las propiedades de los analitos, amplia gama de interferencias y una baja concentración; para lograr la determinación de compuestos, los dos instrumentos que son usados ampliamente en matrices de tipo ecológico principalmente son: la cromatografía de líquidos y la cromatografía de gases, esto dependerá de las características de los compuestos de interés. Junto a estos dos instrumentos, la espectrometría de masas que en años recientes revolucionó el estudio analítico en el medio ambiente por su sensibilidad y especificidad, permite la identificación y cuantificación de contaminantes (Dévier, 2011; Sousa, 2018).

La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas se utiliza comúnmente en el análisis de contaminantes orgánicos presentes en muestras ambientales, esto da como resultado obtención de análisis rápidos, uso mínimo de volúmenes de muestra y la alta eficiencia en la separación proporcionada por la cromatografía de gases, junto a la alta sensibilidad para cuantificar y determinar



compuestos por parte de la espectrometría de masas (Santos, 2003; Pérez-Feás, 2010),



**Figura 8. Esquema de un sistema de GC-MS. Modificado de Principios de análisis instrumental (p. 799), por Skoog D. A. 2008, CENGAGE Learning.**



### 3. ANTECEDENTES

Las investigaciones referentes a contaminantes emergentes en México van aumentando considerablemente, a pesar de ello no todos los grupos de contaminantes han sido estudiados de la misma forma; en este aspecto la literatura tiene en su mayoría relación con la contaminación generada por fármacos y productos de cuidado personal, mientras que en el grupo de plastificantes presenta carencia en información; son pocos los trabajos en los que se puede encontrar una diversidad de grupos de CE, por ejemplo, Díaz (2019) desarrolló y aplicó seis métodos para la determinación de ibuprofeno, clorofeno, naproxeno, triclosán, ketoprofeno, diclofenaco, bisfenol A y estrona en muestras de agua, pescado y sedimento. Durán (2009), presentó la cuantificación de ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, carbamazepina, 4-nonilfenol (4-NP), triclosán, bisfenol A, DBF, BBF, DEHF, estrona y  $17\beta$  estradiol en muestras de agua residual empleadas para riego de suelos y Hernández-Quiroz *et al.* (2019) estudiaron la presencia de ibuprofeno, almizcle cetona, triclosán y  $\beta$ -estradiol en muestras de agua intersticial.

Dentro de los estudios que tienen a los ftalatos como analitos principales se hayan, las alteraciones que se les tienen asociadas, la presencia tanto de ftalatos como sus metabolitos en muestras biológicas humanas, la disposición en agua embotellada (Vázquez *et al.*, 2017), leche y sus derivados (Luna, 2004). El trabajo elaborado por Borges *et al.* (2019) pertenece a la escasa información referente a la presencia de ftalatos en sedimentos, en dicho trabajo se abordó la determinación de DMF, DnOF, DEF, DBF, BBF y DEHF en el canal urbano de Ria y la costa de Campeche teniendo como resultados la presencia de DEHF en todas las muestras tratadas y también siendo la abundancia más alta de todos los ftalatos investigados.



## 4. JUSTIFICACIÓN

La gran cantidad de productos que contienen ftalatos, así como la constante interacción que se tiene con ellos por los diferentes medios, ha provocado que este grupo de contaminantes se introduzca en los ecosistemas costeros, principalmente por medio del descargue de aguas residuales o bien por el desecho directo de los productos en el sistema, sumado a la evidencia de que estos contaminantes tiene la capacidad de actuar como perturbadores endócrinos teniendo posibles afectaciones tanto a los seres humanos como a la fauna silvestre, razón por la cual varias organizaciones como la Unión Europea y la USEPA comenzaron su restricción.

Es por ello que al ser un trabajo precursor en abordar el tema de contaminación por ftalatos en una zona natural costera como lo es el sistema lagunar de Sontecomapan, Veracruz, la cual es un área protegida catalogada como sitio Ramsar que tiene como principal actividad económica la pesca y el turismo; servirá como un punto de referencia al evidenciar una problemática que se está suscitando en todo el mundo en el ámbito de contaminación ambiental por un grupo particular de contaminantes emergentes.



---

---

## 5. OBJETIVOS

### GENERAL

- ✓ Identificar ésteres de ftalato en sedimentos provenientes de la laguna de Sontecomapan Veracruz, por extracción asistida con ultrasonido-extracción en fase sólida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (UAE-SPE-GC-MS).

### PARTICULARES

- ✓ Obtener extractos purificados de los sedimentos para caracterizar y conocer la proporción aproximada de los ftalatos: DMF, DEF, DiBF, DBF, DMPF, DPF, DHF, BBF, DcHF, DEHF, DnOF y DNF.
- ✓ Registrar el perfil de ftalatos para documentar una base de datos sobre la presencia de estos contaminantes en la laguna de Sontecomapan, Veracruz.



## 6. HIPÓTESIS

El uso de la extracción asistida por ultrasonido, extracción en fase sólida empleando cartuchos como técnicas de tratamiento de muestra previo al análisis instrumental por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, permitirá la determinación de los ftalatos: DMF, DEF, DiBF, DBF, DHF, BBF, DMPF, DPF, DcHF, DEHF, DnOF y DNF a nivel traza ( $\mu\text{g/g}$ ) en sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Veracruz.



## 7. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 7.1 Reactivos

- Jabón HYCLIN marca HYCEL, México
- Acetona marca TEDIA, USA grado HPLC
- Hexano marca TEDIA, USA grado HPLC
- Diclorometano marca Honeywell, USA grado HPLC
- Metanol marca Honeywell, USA grado HPLC
- Agua destilada marca QUÍMICA RIQUE, México
- Dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$  marca J.T. Baker, USA
- Ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  marca J. T. Baker, México
- Agua tridestilada marca MEYER, México
- Ácido fosfórico al 85 %  $H_3PO_4$  MEYER, México
- Fluoruro de sodio NaF marca MEYER, México
- Difenilamina marca MEYER, México
- Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \bullet 6H_2O$  marca J. T. Baker, USA

### 7.2 Estándares

- Una ampolleta que contenía a los analitos de interés a una concentración de 1000  $\mu g/mL$  en hexano marca AccuStandard, USA > 98 %



### 7.3 Material

- Espátulas
- Tamiz modelo MONT-INOX No. 60 con un tamaño de poro en la malla de 0.250 mm
- Probetas de vidrio de 10 y 50 mL
- Vasos de precipitado de 50, 250 y 500 mL
- Bureta de 50.0 mL
- Pipetas volumétricas de 1.0, 2.0, 4.0, 5.0 y 10.0 mL
- Matraces volumétricos de 50.0, 100.0, 500.0 y 1000.0 mL
- Matraces bola de 50 mL
- Matraces Erlenmeyer de 125 y 250 mL
- Pipetas Pasteur
- Viales de vidrio de 20 mL
- Jeringas para cromatografía de 50, 100, 250 y 500  $\mu$ L marca Hamilton
- Tubo de politetrafluoroetileno etileno-propileno fluorado (teflón-FEP) de 30 mL marca Thermo Scientific Nalgene Oak Ridge
- Cartuchos de Florisil marca CHROMABOND, Alemania, 6 mL, 1000 mg
- Una columna capilar DB-5 MS 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m dividida en dos secciones de 15 m cada una marca Agilent

### 7.4 Instrumentación y equipo

- Horno de secado marca Thermo SCIENTIFIC modelo HERATHERM
- Sonda multiparamétrica marca HANNA modelo HI 9828
- Balanza semianalítica marca SCIENTECH modelo SP 1000
- Balanza analítica marca OHAUS EXPLORER modelo EX124
- Baño ultrasónico marca BRANSON modelo 3800
- Ultracentrífuga marca HERMLE modelo Z 446



- Rotaevaporador marca Heidolph modelo LABORTA 4010
- Cámara de extracción en fase sólida CHROMABOND marca MACHEREY-NAGEL, Alemania
- Cromatógrafo de gases marca Agilent, modelo 8890
- Espectrómetro de masas con triple cuadrupolo marca Agilent, modelo 7000D

## 7.5 Trabajo de campo

El muestreo se realizó en el mes de octubre del año 2019, obteniendo un total de 11 muestras de sedimento superficial distribuidas a lo largo de la laguna; el proceso de recolección de los sedimentos superficiales se llevó a cabo mediante el uso de una draga tipo Van Veen, donde los sedimentos superficiales fueron almacenados en bolsas de plástico a una temperatura de 4 °C hasta su arribo al laboratorio y respectivo análisis.

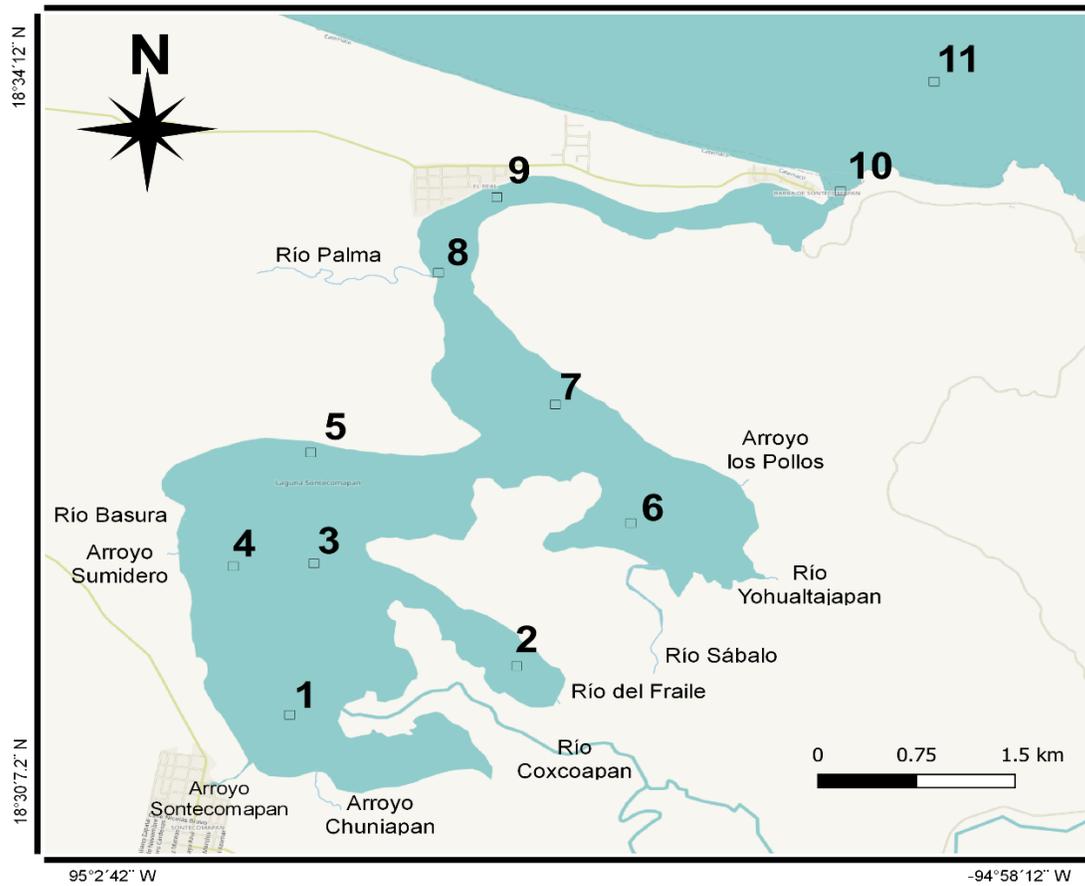
Para determinar la localización de cada una de las estaciones se utilizó una sonda multiparamétrica con sistema de posicionamiento global (GPS) integrado.

Cabe mencionar que en primera instancia se tenían contempladas un total de 12 estaciones, no obstante, por la adversidad de las condiciones climáticas al momento del muestreo, no fue posible obtener la muestra de la doceava estación; por otra parte, la estación que se encuentra más alejada a la costa la cual llevaba originalmente el título de estación cero, por practicidad se hará mención a este lugar como estación 11; teniendo en consideración lo anterior, la Tabla 5 muestra las coordenadas de cada uno de los 11 sitios de muestreo lagunar y su identificación que se empleó en este trabajo, mientras que la Figura 9 ilustra la ubicación de cada estación dentro de la laguna de Sontecomapan.



**Tabla 5. Identificación y localización de las estaciones de muestreo en la laguna de Sontecomapan, Ver., para octubre 2019.**

NO. ESTACIÓN	IDENTIFICACIÓN DE LA ESTACIÓN	LOCALIZACIÓN	
		LATITUD (N)	LONGITUD (E)
1	E.S. 1	18°30.791´	95°1.643´
2	E.S. 2	18°31.029´	95°00.662´
3	E.S. 3	18°31.529´	95°01.538´
4	E.S. 4	18°31.515´	95°01.886´
5	E.S. 5	18°32.069´	95°01.552´
6	E.S. 6	18°31.585´	95°00.075´
7	E.S. 7	18°32.303´	95°00.410´
8	E.S. 8	18°32.945´	95°1.000´
9	E.S. 9	18°33.313´	95°00.748´
10	E.S. 10	18°33.342´	94°59.264´
11	E.S. 11	18°33.876´	94°58.883´



**Figura 9. Localización de las estaciones de muestreo de sedimentos superficiales en la laguna de Sontecomapan, Ver., para octubre de 2019**



## 7.6 Preparación de los sedimentos superficiales para los análisis

Previo a realizar cualquier tipo de análisis, todos los sedimentos superficiales tuvieron un proceso de preparación el cual consistió en: un descongelamiento debido a que estaban almacenadas a una temperatura menor a 5 °C, seguido de una homogenización, posteriormente una porción considerable de la muestra fue tomada, colocada en una charola de aluminio y puesta en una cámara de secado a una temperatura de 40 °C durante 18 horas, esto último tiene la finalidad de eliminar el agua presente en los sedimentos para dar paso a la molienda con mortero y pistilo de porcelana para finalmente pasar la muestra al proceso de tamizado ocupando un tamiz con un tamaño de poro en la malla de 0.250 mm de diámetro; la muestra seca y tamizada fue recolectada en un frasco de vidrio y almacenada en un lugar donde no tuvo incidencia de la luz natural.

El proceso de secado, molienda y tamizado puede apreciarse en la Figura 10.



**Figura 10. Proceso de secado (imagen izquierda), molienda (imagen central) y tamizado (imagen derecha).**



## 7.7 Materia Orgánica (MO)

### 7.7.1 Preparación del material

Para los vasos de precipitado, espátulas, matraces Erlenmeyer, probetas de vidrio, pipetas Pasteur y bureta el procedimiento de lavado consistió en el uso de jabón HYCLIN enjuagado con abundante agua y seguido por un enjuague con acetona, finalizado el lavado, el material a excepción de la bureta, se calentó en el horno de secado Thermo a una temperatura de 100 °C durante toda la noche previa a su uso en el análisis.

Por otra parte, el material volumétrico se enjuagó con abundante agua del grifo, seguido con un enjuague con agua destilada, proseguido de un lavado con hexano y acetona.

### 7.7.2 Análisis de MO

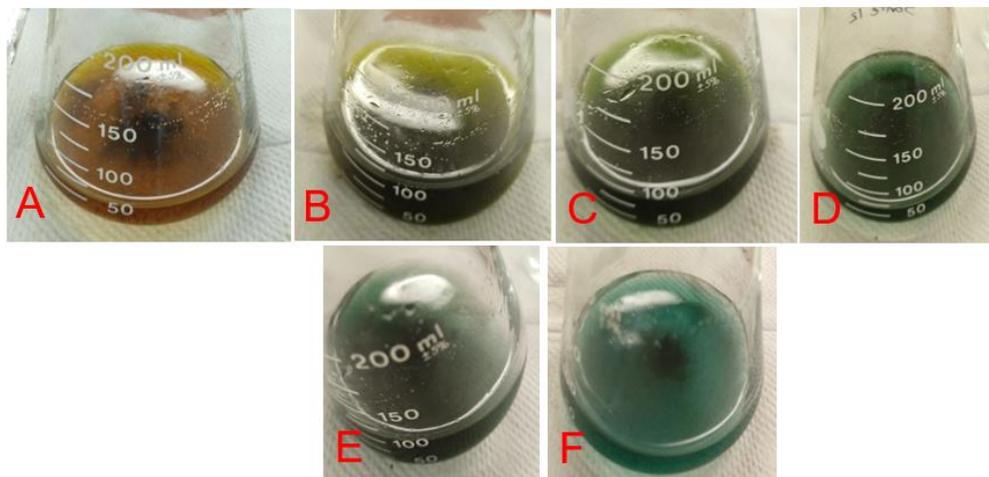
La determinación de materia orgánica se basó en el procedimiento descrito por Gaudette *et al.* (1974), modificado por Ortíz *et al.* (1993) y aplicado por Briones (2020) que tienen como fundamento la oxidación de la materia orgánica con ácido sulfúrico concentrado y dicromato de potasio, posteriormente el exceso de dicromato es titulado con sulfato ferroso amoniacal hexahidratado.

Experimentalmente la determinación de materia orgánica en los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., se realizó por duplicado siguiendo los pasos que a continuación se mencionan:

- Se pesaron 0.2 g de la muestra de sedimento seco y tamizado y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer de 125 mL.
- Al matraz se le adicionaron cinco mL de una solución de  $K_2Cr_2O_7$  preparada a una concentración nominal de 1 eq/L, seguido de 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y se agitó la mezcla.



- La muestra se dejó reposar durante 30 minutos.
- Transcurrido el tiempo de reposo se añadieron 25 mL de agua tridestilada seguido de cinco mL de ácido fosfórico al 85 % y nuevamente se agitó la mezcla.
- Se prosiguió con la adición de NaF con la punta de la espátula y se disolvió, posteriormente se incorporaron cinco gotas de difenilamina preparada a una concentración nominal de 1 % en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- El contenido del matraz fue titulado con una solución de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O preparada a una concentración nominal de 0.5 eq/L registrando el volumen gastado de sulfato ferroso amoniacal.
- La secuencia del vire durante la titulación puede observarse en la Figura 11, donde el proceso fue el siguiente: la imagen A es la muestra con la adición de todos los reactivos previo a la titulación, la imagen B muestra una tonalidad amarillenta, la imagen C da una tonalidad amarillo-verdoso, la imagen D da un color verde bandera que puede llegar a confundirse con el color final del vire (verde esmeralda), en la imagen E se aprecia una tonalidad azul-grisáceo y finalmente la imagen F muestra el vire final de la titulación, un verde esmeralda.



**Figura 11. Secuencia de vire para la determinación de MO en muestra de sedimento superficial de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectada en octubre 2019.**



Para la estandarización de este método se empleó dextrosa como estándar de carbono orgánico, este proceso se realizó para un total de 10 réplicas de 10 mg de dextrosa para cada una de ellas.



## 7.8 Ftalatos

### 7.8.1 Preparación del material nuevo y volumétrico

Dada la naturaleza de los analitos de interés, toda la cristalería nueva (vasos de precipitado, pipetas Pasteur y viales), material nuevo (tubos para ultracentrífuga) y el material volumétrico fue lavado con los siguientes disolventes orgánicos: hexano, acetona, diclorometano y metanol bajo un gradiente de polaridad observando la siguiente ruta:

Hexano → Diclorometano → Acetona → Metanol → gradiente inverso hasta el disolvente de trabajo

Donde el disolvente de trabajo es aquel con el que va a estar en contacto el material; por cada disolvente el material fue lavado tres veces.

A excepción del material volumétrico y los tubos para centrífuga el resto del material se dispuso en el horno de secado Thermo SCIENTIFIC a una temperatura de 250 °C durante 6 horas previas al uso del material.

### 7.8.2 Preparación del material usado

En el caso de material de laboratorio que no fuera nuevo (probetas de vidrio, matraces bola de fondo plano y espátulas) antes del primer uso en el análisis todo el material fue lavado con jabón HYCLIN y abundante agua, posteriormente se realizó el mismo lavado que en el apartado 7.8.1.

Después del lavado con disolventes, el material se dispuso en el horno de secado Thermo SCIENTIFIC a una temperatura de 250 °C durante 6 horas previas al uso del mismo.



### 7.8.3 Preparación del material después del análisis

Finalizado el análisis para determinar ftalatos, los vasos de precipitado y las probetas se lavaron con su disolvente de trabajo por triplicado, mientras que el material que entró en contacto directo con la muestra: espátula, matraces bola, tubos para centrifuga, viales y pipetas Pasteur tuvieron el siguiente tratamiento:

Primeramente, se lavaron con jabón HYCLIN y abundante agua, prosiguiendo con el lavado con disolventes empleando sólo diclorometano y acetona, por cada disolvente se lavó por triplicado y para finalizar, todo el material a excepción de los tubos para centrifuga se calentó en el horno bajo las mismas condiciones que en los dos apartados anteriores.

### 7.8.4 Análisis de ftalatos

Tanto el tratamiento de los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., como los parámetros para el análisis instrumental en el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo (GC-MS/MS) fueron basados en la publicación de Lee *et al.* (2019).

#### 7.8.4.1 Tratamiento de la muestra de sedimento superficial

Lee *et al.* (2019) mencionan el siguiente tratamiento de las muestras de sedimento: mezclar 1.0 g de la muestra de sedimento seco junto con 10  $\mu$ L de una solución estándar interno a una concentración de 10  $\mu$ g/mL, posteriormente adicionar 20 mL de diclorometano para seguir con una sonicación por 20 minutos, terminado este tiempo, la muestra se centrifuga a 3000 rpm durante cinco minutos, el sobrenadante se evapora en un rotaevaporador hasta un volumen de 2 mL, este concentrado se pasa por un cartucho de Florisil-silica, 1 g 6 cc acondicionado con 5 mL de hexano,



la muestra se eluye con 10 mL de una mezcla hexano:acetona 4:1 v/v, el volumen recolectado se seca para finalmente ser resuspendido en 1 mL de acetona.

Para el tratamiento experimental de cada uno de los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., se realizaron cambios con respecto a la metodología previamente descrita, los cuales se muestran dentro de la siguiente ruta metodológica:

- I. De la muestra seca y tamizada se pesó 1.0 g y se transfirió a un tubo de teflón-FEP.
- II. Seguidamente 20 mL de diclorometano fueron añadidos a la muestra.
- III. La muestra fue puesta en el baño ultrasónico durante 20 minutos.
- IV. Posteriormente la muestra se centrifugó a 5000 rpm por un periodo de tres minutos.
- V. El sobrenadante se retiró del tubo y se dispuso en un matraz bola fondo plano de 50 mL para evaporar el disolvente en el rotaevaporador hasta un volumen aproximado de 2 mL.
- VI. Para la extracción en fase sólida se empleó la cámara de extracción en fase sólida y un cartucho de Florisil siguiendo los siguientes pasos:
  1. Acondicionamiento del cartucho con 5 mL de hexano
  2. Paso de la muestra concentrada ( $\approx$  2 mL)
  3. Elución con 10 mL de una mezcla de hexano:acetona a una concentración 4:1 v/v.
- VII. El volumen recolectado fue secado con nitrógeno.
- VIII. La muestra seca fue resuspendida en 1 mL de hexano para su análisis instrumental.

Cabe mencionar que desde el punto II hasta el punto V se realizó por duplicado con la variante de adicionar 10 mL de diclorometano en lugar de 20 para el duplicado, dando un volumen total de 30 mL previo a la evaporación en el rotaevaporador, así como, un lavado con diclorometano del matraz bola y pipeta Pasteur de cada muestra y la adición de este lavado al proceso respectivo de SPE con el objetivo de evitar la pérdida de los analitos por adhesión a la pared del material



#### 7.8.4.2 Análisis instrumental

Los parámetros instrumentales reportados en Lee *et al.* (2019) se muestran en la segunda columna de la Tabla 6, mientras que los parámetros experimentales se detallan en la tercera columna de dicha tabla.

**Tabla 6. Parámetros instrumentales para el instrumento de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para el análisis de ftalatos en sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Ver.**

PARÁMETRO	Lee <i>et al.</i> (2019)	EXPERIMENTAL
Columna cromatográfica capilar	DB-5 MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm	Una columna DB-5 MS de 0.32 mm x 0.25 µm dividida en dos secciones de 15 m cada una
Volumen de inyección	1 µL	1 µL
Modo de inyección	Split	Splitless
Temperatura del puerto de inyección	300 °C	300 °C
Flujo del gas acarreador	1.2 mL/min	1ª sección: 1.2 mL/min 2ª sección: 1.4 mL/min
Programa de temperatura	80 °C por un min. 80-170 °C a 10 °C/min. 170-260 °C a 10 °C/min. 260-300 °C a 20 °C/min. 300 °C por 15 min.	80 °C por un min. 80-170 °C a 10 °C/min. 170-260 °C a 10 °C/min. 260-300 °C a 20 °C/min. 300 °C por cinco min.



---

---

Temperatura de la línea de transferencia	280 °C	300 °C
Temperatura de la fuente	280 °C	280 °C
Modo de detección	SIM	dMRM

---

Monitoreo Selectivo de Iones (SIM), Monitoreo Dinámico de Reacciones Múltiples (dMRM)

El programa que se utilizó para la adquisición de los datos fue MassHunter Workstation GC/MS Data Acquisition, para el análisis cualitativo fue empleando el programa Qualitative Analysis 10.0, mientras que para el análisis cuantitativo se ocupó el programa QQQ Quantitative Analysis.

Para la identificación de los analitos, primeramente se realizó el análisis por barrido total de iones (SCAN), con esto se obtuvieron los tiempos de retención y el espectro de masas para cada compuesto, seguidamente se llevó a cabo el análisis con el modo Ion precursor-Ion producto donde permitió ver a partir de un ion particular los fragmentos que este genera; después se optimizó esta identificación a través del modo monitoreo de reacciones múltiples (MRM) el cual permitió monitorear un ion precursor y un ion producto; finalmente el modo MRM fue optimizado a un modo dMRM el cual mejoró la cuantificación ya que agrupó las transiciones MRM a través del tiempo de retención y no por segmentos temporales. En la Tabla 7 se muestran los tiempos de retención y los iones que se emplearon para la identificación de cada analito utilizando el modo de adquisición dMRM.



**Tabla 7. Identificación de los ftalatos a través de los iones por modo dMRM en el espectrómetro de masas.**

FTALATO	ION PRECURSOR	ION PRODUCTO	FTALATO	ION PRECURSOR	ION PRODUCTO
DMF	163	77	DMPF	167	149
	163	92		149	65
	77	51		149	121
DEF	149	65	DPF	149	93
	149	93		149	121
	177	149		149	65
DiBF	149	65	DHF	149	93
	149	93		237	149
	149	121		149	65
DBF	149	65	DnOF	149	121
	149	121		149	93
	149	93		251	149
BBF	149	65	DNF	149	65
	149	93		149	93
	206	149		149	121
DCHF	91	65	ION CUANTITATIVO	167	149
	167	149		149	65
	149	65		149	93
DEHF	149	121	IONES CUALITATIVOS	149	121
	149	93		293	149
	149	121			
	167	149			



### **7.8.5 Control de calidad**

La literatura hace énfasis en que los falatos se encuentran en el laboratorio, reactivos, etcétera (Malem *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020; Jebara *et al.*, 2021), lo que hace que las fuentes de contaminación incrementen de forma considerable; es por ello que, se diseñó un control de calidad que abarcó al analista, el ambiente del laboratorio, la limpieza del material de laboratorio, así como, variaciones de blancos que sirvieron para correcciones en este trabajo.

#### **7.8.5.1 Analista**

Durante el trabajo experimental el analista no se aplicó una serie de productos de cuidado personal como: desodorante, gel para cabello, filtro solar y cremas.

#### **7.8.5.2 Ambiente del laboratorio**

Previo al trabajo de laboratorio, este se limpió con agua y jabón sin aroma, una vez comenzado el experimento, el ingreso de personas al laboratorio fue controlado para evitar posibles exposiciones.

#### **7.8.5.3 Limpieza del material**

La limpieza es fundamental para garantizar un buen trabajo en el laboratorio, es por ello que, en los apartados 7.8.1 al 7.8.3 se describe de forma más detallada esta etapa del control de calidad.



#### 7.8.5.4 Blancos

En el trabajo que se realizó en el laboratorio antes de la determinación de los ftalatos en las muestras de sedimento superficial se observó la presencia de estos contaminantes en los disolventes, tubos de teflón-FEP, cartuchos, sin olvidar el factor ambiental.

Pese a los esfuerzos por disminuir en lo posible la presencia de ftalatos en el laboratorio, los resultados no favorecieron la eliminación de estos, por lo que se destinaron diferentes blancos que tienen la finalidad de registrar estos aportes de contaminación:

- Blanco de disolvente: se corrió el disolvente con el que se prepararon las soluciones de la curva de calibración y el disolvente en el que estuvieron resuspendidas las muestras.
- Blanco de bolsa: es cierto que durante el muestreo se emplearon bolsas como medio de almacenamiento, cuestión que se recomienda eliminar para futuros trabajos y teniendo contemplado este posible factor, se destinó una porción de muestra para almacenarse intencionalmente en una bolsa durante un tiempo prolongado bajo las mismas condiciones de las muestras originales cuando ingresaron al laboratorio para finalmente ser tratada de la misma forma que las demás muestras.
- Blanco de método: tiene la función de mostrar los aportes provenientes durante todo el protocolo de determinación, es decir, este blanco tuvo el mismo proceso que la muestra, sólo que carece de ella, por lo que en los resultados se puede apreciar la posible contaminación generada por el diclorometano al momento de realizar la extracción, los tubos para centrífuga, los cartuchos, la mezcla hexano:acetona empleada para la elución, el hexano usado para resuspender la muestra seca, sin olvidar el factor ambiental.
- Blanco fortificado: es un blanco que llevó el mismo tratamiento que el blanco de método con la adición de 1 mL de una solución a 1 µg/mL al inicio del



tratamiento y sirvió para obtener el porcentaje de recobro que se utilizó para hacer la corrección de la concentración experimental.

- Blanco de efecto matriz: este blanco contuvo 1 g del sedimento superficial junto a 1 mL de una solución a 1  $\mu\text{g/mL}$  mezclados y tratados como cualquier muestra teniendo como objetivo la estimación del porcentaje de recobro con el efecto matriz sedimentaria y con ello hacer una posible corrección a la concentración experimental obteniendo una aproximación real de la concentración en los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver.

#### **7.8.6 Validación parcial**

Es importante tener en consideración que, desde el inicio de este trabajo, no se estableció como parte del objetivo principal realizar un desarrollo ni una validación de un método, sino, la aplicación de un método modificado basado en otro previamente descrito; sin embargo, se llevaron a cabo algunas pruebas de validación para sustentar y dar confianza a los datos obtenidos tras realizar el análisis semi-cuantitativo de las muestras sedimentarias. Para ello, las pruebas que se tomaron en cuenta, basándose en las guías de validación de Eurachem y por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México fueron:

- Linealidad del sistema. Proporcionada por el coeficiente de correlación  $r$  obtenido de la regresión lineal, se busca que sea lo más cercano a uno.
- Repetibilidad del sistema y del método. Ambos son proporcionados por el coeficiente de variación CV; este se obtiene de la ecuación 1, se busca que sea lo más cercano a cero.
- Exactitud del método. Se obtiene a partir del porcentaje de recobro y del CV; los criterios de aceptación son lo más cercano al 100 % para el porcentaje de recobro y lo más cercano a cero para el CV.



- Límite de detección y cuantificación. Ambos son proporcionados a partir de la pendiente y la desviación estándar de la ordenada que se obtienen de la regresión lineal.

$$\text{Coeficiente de Variación} = \frac{\text{Desviación estándar de la medición}}{\text{Valor promedio de la medición}} \times 100$$

Ecuación 1



## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1 Materia orgánica

En la Tabla 8 se muestran los volúmenes obtenidos durante la titulación con sulfato ferroso amoniacal hexahidratado para cada una de las muestras de sedimentos superficiales lagunares.

**Tabla 8. Volumen gastado de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

MUESTRA	VOLUMEN GASTADO DE $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mL)
Blanco 1	10
Blanco 2	10
E.S. 1	4.3
E.S. 1 duplicado	4.5
E.S. 2	6.6
E.S. 2 duplicado	6.6
E.S. 3	7.7
E.S. 3 duplicado	7.8
E.S. 4	6.8
E.S. 4 duplicado	6.9
E.S. 5	9.3
E.S. 5 duplicado	9.2
E.S. 6	7.9
E.S. 6 duplicado	8
E.S. 7	7.8



E.S. 7 duplicado	7.7
E.S. 8	9.3
E.S. 8 duplicado	9.3
E.S. 9	8.5
E.S. 9 duplicado	8.6
E.S. 10	9.8
E.S. 10 duplicado	9.8
E.S. 11	9.9
E.S. 11 duplicado	9.9

Para el cálculo del % de materia orgánica se empleó la siguiente ecuación (Loring y Rantala, 1992):

$$\text{Materia Orgánica} = 5 \left( 1 - \frac{V_m}{V_B} \right) \left( \frac{(1 \text{ eq/L})(0.003)(100)}{M} \right) (1.73)$$

Ecuación 2

Donde:

$V_m$  = volumen gastado para la muestra

$V_B$  = volumen gastado para el blanco

$M$  = masa experimental de la muestra (g)

1.73 = factor de conversión para la materia orgánica a partir del carbono orgánico

0.003 = peso miliequivalente del carbono (12/4000)

5 = volumen de  $K_2Cr_2O_7$  agregado

1 eq/L = normalidad del  $K_2Cr_2O_7$

La Tabla 9 muestra un resumen de los resultados obtenidos para la estandarización de la dextrosa:

**Tabla 9. Resultados de la estandarización de dextrosa.**

Promedio de MO	67.6
Desviación estándar	1.8
Coefficiente de Variación	2.6
Porcentaje de recuperación	97.7 %

En este punto es importante mencionar que el porcentaje de recuperación se calculó conforme a la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de recuperación} = \frac{\text{Valor experimental de carbono orgánico}}{\text{Valor teórico de carbono orgánico}} \times 100$$

Ecuación 3

Donde el valor de carbono orgánico proviene de la ecuación que a continuación se muestra:

$$\text{Carbono orgánico} = \frac{\text{Valor del porcentaje de materia orgánica}}{1.73}$$

Ecuación 4

Mientras que el valor del carbono teórico está basado en la publicación de Loring y Rantala (1992): 39.99 %

Al tomar en consideración el % de recuperación para una corrección en el valor experimental y tras realizar los cálculos pertinentes, la Tabla 10 muestra los resultados promedios de MO obtenidos a partir de la medición de cada muestra y su duplicado, mientras que la Figura 12 se refiere al comportamiento del porcentaje de la MO en las estaciones de la laguna de Sontecomapan.



**Tabla 10. Materia orgánica presente en los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

ESTACIÓN	% MO	Desviación estándar
E.S. 1	7.4	0.18
E.S. 2	4.5	$3.1 \times 10^{-4}$
E.S. 3	3.0	0.092
E.S. 4	4.2	0.092
E.S. 5	1.0	0.092
E.S. 6	2.8	0.093
E.S. 7	3.0	0.091
E.S. 8	0.9	$6.4 \times 10^{-5}$
E.S. 9	1.9	0.091
E.S. 10	0.3	$9.2 \times 10^{-6}$
E.S. 11	0.1	$1.8 \times 10^{-5}$
Mínimo		0.1
Máximo		7.4

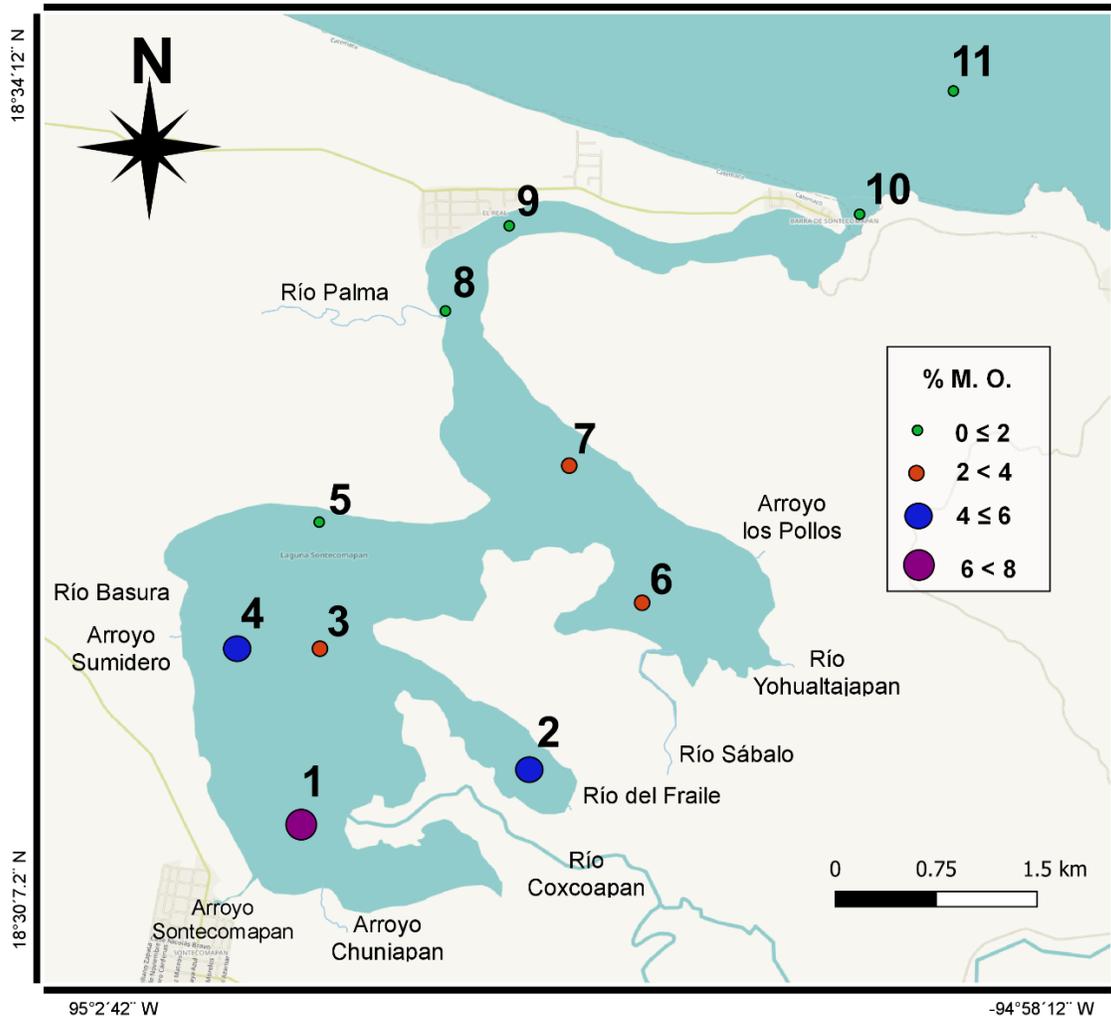
Se realizó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk con el programa StatSoft STATISTICA con el propósito de conocer si los resultados obtenidos fueron paramétricos o no, los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 11:

**Tabla 11. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk (evaluado a un valor  $p < 0.05$ ) para los datos de MO en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

PRUEBA	PARÁMETRO
	% MO
S W. <sub>p</sub>	0.348



Los resultados mostrados en la Tabla 11 indican que el parámetro de MO presenta datos normales al obtener un valor de  $S.W._p$  mayor a 0.05.



**Figura 12. Distribución del porcentaje de la materia orgánica en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan recolectados en octubre de 2019.**

Los valores que se determinaron para MO oscilaron entre 0.1 % y 7.4 % siendo este último atribuido a la estación uno (E.S. 1) la cual tiene una interacción con los arroyos Chuniapan y Sontecomapan y con el río Coxcoapan por lo que su alto nivel



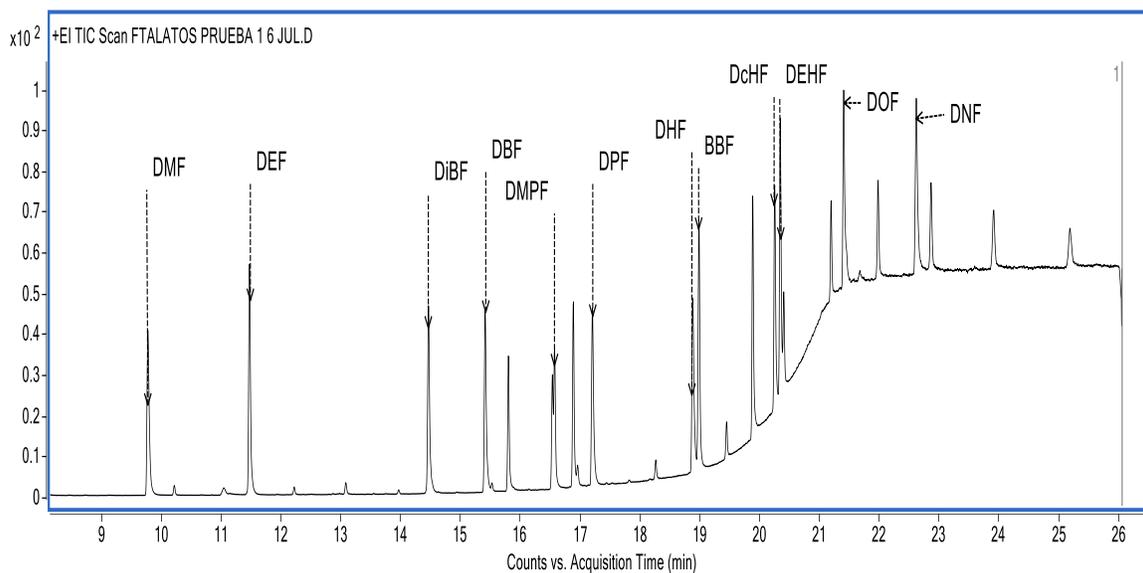
en comparación con las otras estaciones pudo ser debido a un aporte continental; en la Figura 12 se observa un aumento del porcentaje de la MO conforme se acerca al territorio continental, este comportamiento también fue consistente y similar a diversos estudios por ejemplo, González-Fierro *et al.* (1994) obtuvieron datos entre 1.76-3.17 % para un ciclo de estudios realizado entre 1991-1992, Guerra-Martínez y Lara-Villa (1996) mencionan que para la parte central y sur de la laguna hay una concentración de materia orgánica entre 1.28 y 1.88 %, Sánchez (2021) reportó valores entre 0-7.1 %; con estas investigaciones se puede notar dos cuestiones, la primera es que la zona sur es la que tiene una mayor concentración de MO y la segunda va relacionada al incremento en la concentración al paso de los años, puesto que al pasar más de 20 años la cantidad de materia orgánica aumentó en poco más del doble, este efecto no solo es atribuido a procesos naturales como el deterioro vegetal y animal, sino también al crecimiento poblacional, ya que hay asentamientos en zonas aledañas a la laguna las cuales son una fuente de contribución de MO bastante considerable.



## 8.2 Determinación de ftalatos

### 8.2.1 Validación parcial

Como primera instancia, la Figura 13 muestra el cromatograma de los ftalatos estudiados en modo SCAN a una concentración de 1.0  $\mu\text{g/mL}$  y en la Tabla 12 se presentan los tiempos de retención para cada compuesto; cabe mencionar que estos tiempos de retención fueron los mismos que se emplearon para el modo dMRRM.



**Figura 13. Cromatograma de la mezcla de estándares de ftalato a una concentración de 1.0  $\mu\text{g/mL}$  en modo SCAN.**



**Tabla 12. Tiempos de retención para cada ftalato en modo SCAN en el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.**

FTALATO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	FTALATO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
DMF	9.799	DHF	18.909
DEF	11.473	BBF	19.003
DiBF	14.466	DcHF	20.266
DBF	15.406	DEHF	20.415
DMPF	16.557	DnOF	21.432
DPF	17.232	DNF	22.617

Retomando lo mencionado en el apartado 7.8.5, el trabajo previo que se realizó en el laboratorio mostró la presencia de estos contaminantes en el área de trabajo, disolventes y cartuchos, por lo que los resultados que se presentan en los apartados siguientes ya cuentan con la corrección dada por el blanco de disolvente, siguiendo la ecuación 5:

$$\text{Respuesta corregida} = RSE - RBD$$

Ecuación 5.

Donde:

RSE: es la respuesta de la solución estándar

RBD: es la respuesta del blanco de disolvente

### 8.2.1.1 Linealidad y repetibilidad del sistema

Se inyectó por triplicado una curva de calibración conformada por siete niveles distribuidos en concentraciones de 0.02 hasta 1.0 µg/mL; sin embargo, en todos los analitos se observó que el punto asociado a la concentración de 0.4 µg/mL fue el que se encontró más alejado de la línea de tendencia, es por ello que se tomó la



iniciativa de obtener la evidencia que justifique la permanencia de todos los niveles de la curva de calibración original basándose en tres pruebas estadísticas que tienen la función de descartar datos anómalos (Miller y Miller, 2002), las cuales fueron: la prueba de distancia de Cook, realizada en el programa Jamovi, el contraste de Dixon y el contraste de Grubbs, ambas pruebas fueron hechas en el programa Excel.

Los resultados para la prueba de distancia de Cook se presentan en la Tabla 13, mientras que los de las pruebas del contraste de Dixon y de Grubbs se encuentran en la sección 12.6 dentro del anexo:

**Tabla 13. Resultados de la prueba distancia de Cook.**

<b>Ftalato</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
DMF	$7.86 \times 10^{-5}$	0.294
DEF	$3.27 \times 10^{-4}$	0.306
DiBF	$9.80 \times 10^{-4}$	0.353
DBF	$9.82 \times 10^{-4}$	0.383
DMPF	$1.47 \times 10^{-4}$	0.338
DPF	$1.11 \times 10^{-3}$	0.408
DHF	$3.81 \times 10^{-4}$	0.367
BBF	$5.63 \times 10^{-4}$	0.368
DcHF	$5.72 \times 10^{-5}$	0.324
DEHF	$7.80 \times 10^{-4}$	0.418
DnOF	$7.71 \times 10^{-5}$	0.336
DNF	$2.91 \times 10^{-4}$	0.298

Como se puede observar, los resultados se encuentran presentados como mínimos y máximos, estos intervalos engloban a todos los datos de cada punto de la curva de calibración asociado a cada analito; el criterio de la distancia de Cook menciona que si un valor es mayor a 1 ese dato puede ser discriminado y con base en esto



se puede concluir que no hay evidencia para descartar algún punto, debido a que todos los resultados tuvieron valores  $< 1$ .

Se demostró que no hubo necesidad de realizar una remoción de algún punto de la curva de calibración, dado los resultados obtenidos por las tres pruebas estadísticas; sin embargo, con el fin de ejemplificar el cambio que resultaría tras retirar el punto correspondiente a la concentración de  $0.4 \mu\text{g/mL}$ , el cual fue el más alejado de la línea de tendencia, las Figuras 14 y 15 describen este comportamiento para el DMF y la Tabla 14 muestra la comparación entre ambas curvas obtenidas para este compuesto en particular. Las curvas de calibración, tanto para este analito como para el resto de los ftalatos, así como los parámetros de la regresión lineal y los coeficientes de correlación respectivos, se pueden ver en el anexo específicamente en los apartados 12.1, 12.2 y 12.3.

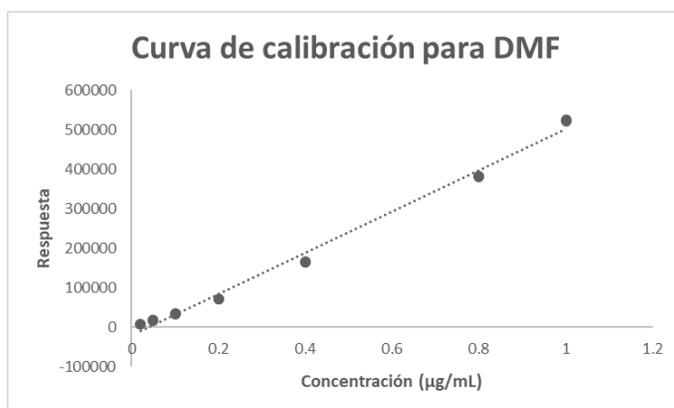


Figura 14. Curva de calibración para DMF con siete puntos.

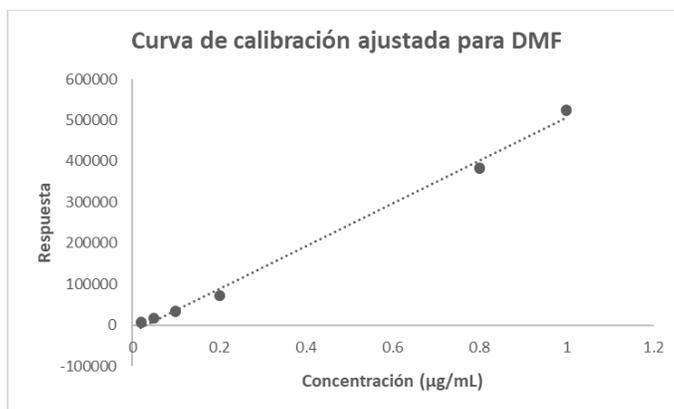


Figura 15. Curva de calibración para DMF ajustada a seis puntos.

**Tabla 14. Comparación entre las curvas de calibración para DMF con siete y seis puntos.**

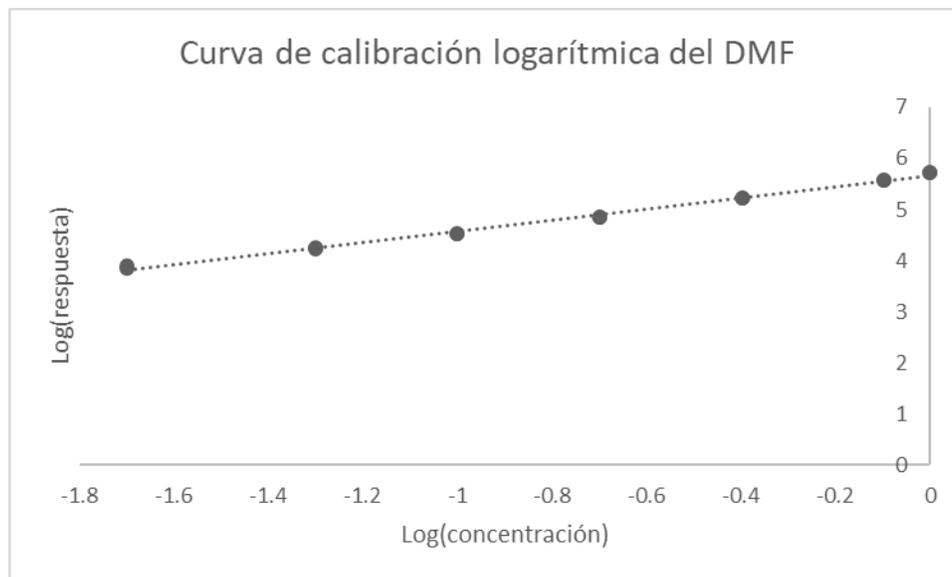
<b>VARIABLE</b>	<b>CURVA DE CALIBRACIÓN CON SIETE PUNTOS</b>	<b>CURVA DE CALIBRACIÓN CON SEIS PUNTOS</b>
Pendiente	520775.4	521787.4
Ordenada	-19678.4	-16048.8
r	0.996	0.997

Como se observó, la eliminación de la concentración de 0.4 µg/mL en la curva de calibración generó un incremento en el coeficiente de correlación, al pasar de un valor de 0.996 a 0.997, mientras que las variables, pendiente y ordenada al origen tienen valores bastante similares, este comportamiento se repite para todos los compuestos de interés. El valor del coeficiente de correlación fue mayor a 0.99 para 10 de los 12 ftalatos, siendo el DPF y el BBF los que tuvieron un coeficiente de correlación ligeramente menor a 0.99 ( $> 0.98$ ), esto para la curva ajustada a seis puntos. Por otra parte, los coeficientes de correlación para la curva original de siete niveles tuvieron valores mayores a 0.99 sólo para el DMF, DEF y DMPF; los ftalatos DiBF, DBF, DHF, DcHF, DEHF, DnOF y DNF obtuvieron resultados de r mayores a 0.98 y nuevamente el DPF y BBF fueron los que presentaron los datos más bajos de r ( $> 0.97$ ).

Sin embargo, algo que se observa en todas las curvas de calibración es una ligera curvatura al pasar de una concentración de 0.2 µg/mL a 0.8 µg/mL, adicionado el comportamiento del gráfico de residuales (ver anexo 12 sección 12.4 dentro del anexo) en donde se observó una tendencia parabólica para ambas curvas vinculadas a cada analito. Con esto en mente y de forma demostrativa, se planteó la transformación de los datos de la curva original (siete puntos) a valores de logaritmo base 10 tanto para los datos de concentración como los de respuesta, dando como resultado que todas las curvas de calibración dejaran de presentar la



curvatura previamente descrita y el coeficiente de correlación se incrementó para todos los ftalatos, como ejemplo, la Figura 16 muestra el comportamiento de la curva para el DMF, mientras que el valor de  $r$  para todos los analitos de interés fue mayor a 0.99; el resto de las curvas, así como los valores de los parámetros de la regresión lineal, el valor de  $r$  y los gráficos de residuales se encuentran en las secciones 12.1, 12.2, 12.3 y 12.4 del anexo de esta tesis.



**Figura 16. Curva de calibración logarítmica del DMF.**

Como una última prueba estadística para la curva de calibración original (siete puntos), los datos fueron sometidos a la prueba de Levene en el software Minitab para conocer si presentaban homocedasticidad o de lo contrario, se realizaría una curva de calibración ponderada. Se tuvo como resultado, que el valor experimental fue mayor a 0.05 por lo que no fue necesario realizar un ajuste a una curva de calibración ponderada (los resultados de la prueba se pueden observar en el apartado 12.7 del anexo).

De forma resumida, la Tabla 15 recopila los resultados para las pruebas de linealidad y repetibilidad para cada ftalato empleando la curva de calibración con siete niveles.



Tabla 15. Resultados de las pruebas de linealidad y repetibilidad del sistema ( $\mu\text{g/mL}$ ) para la determinación de ftalatos en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas evaluado con soluciones estándar.

CONCENTRACIÓN				CONCENTRACIÓN				CONCENTRACIÓN			
NOMINAL		CV		NOMINAL		CV		NOMINAL		CV	
<b>DMF</b>	0.02	8.8	r	<b>DEF</b>	0.02	7.7	r	<b>DiBF</b>	0.02	5.9	r
	0.05	2.6	0.996		0.05	3.0	0.994		0.05	3.4	0.989
	0.1	1.3			0.1	1.2			0.1	1.2	
	0.2	0.72	R <sup>2</sup>		0.2	1.1	R <sup>2</sup>		0.2	1.3	R <sup>2</sup>
	0.4	0.67			0.4	0.58			0.4	0.23	
	0.8	0.27	0.992		0.8	0.41	0.988		0.8	1.2	0.978
	1.0	0.29			1.0	0.46			1.0	0.55	
CONCENTRACIÓN		CV		CONCENTRACIÓN		CV		CONCENTRACIÓN		CV	
NOMINAL		CV		NOMINAL		CV		NOMINAL		CV	
<b>DBF</b>	0.02	6.9	r	<b>DMPF</b>	0.02	11.0	r	<b>DPF</b>	0.02	2.9	r
	0.05	3.5	0.987		0.05	8.3	0.991		0.05	4.3	0.979
	0.1	2.7			0.1	3.7			0.1	2.7	
	0.2	0.93	R <sup>2</sup>		0.2	0.64	R <sup>2</sup>		0.2	1.1	R <sup>2</sup>
	0.4	0.54			0.4	0.90			0.4	0.21	
	0.8	1.4	0.974		0.8	1.9	0.983		0.8	1.7	0.959
	1.0	1.1			1.0	0.58			1.0	1.3	



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCENTRACIÓN				CONCENTRACIÓN				CONCENTRACIÓN			
NOMINAL		CV		NOMINAL		CV		NOMINAL		CV	
<b>DHF</b>	0.02	6.5	r	<b>BBF</b>	0.02	17.6	r	<b>DcHF</b>	0.02	11.7	r
	0.05	4.2	0.989		0.05	7.1	0.976		0.05	7.7	0.989
	0.1	5.0			0.1	9.9			0.1	8.7	
	0.2	1.2	R <sup>2</sup>		0.2	1.2	R <sup>2</sup>		0.2	0.46	R <sup>2</sup>
	0.4	0.59			0.4	2.8			0.4	3.4	
	0.8	1.5			0.8	2.7			0.8	4.5	
	1.0	0.65	0.979		1.0	1.2	0.954		1.0	1.0	0.979
<b>DEHF</b>	0.02	12.0	r	<b>DnOF</b>	0.02	10.4	r	<b>DNF</b>	0.02	12.7	r
	0.05	7.0	0.986		0.05	0.97	0.989		0.05	4.5	0.988
	0.1	3.9			0.1	12.2			0.1	11.1	
	0.2	4.9	R <sup>2</sup>		0.2	2.5	R <sup>2</sup>		0.2	2.7	R <sup>2</sup>
	0.4	1.5			0.4	2.3			0.4	3.9	
	0.8	1.2			0.8	1.0			0.8	1.9	
	1.0	1.2	0.972		1.0	0.74	0.978		1.0	0.83	0.975

La linealidad está dada por el valor de r, mientras que el CV evalúa a la repetibilidad



Observando la Tabla 15, los resultados obtenidos fueron aceptables, teniendo un CV menor al 15 % para 11 de los 12 analitos, siendo el BBF el que está fuera de este intervalo a una concentración nominal de 0.02 µg/mL. A pesar de que es recomendable obtener, para un coeficiente de variación valores menores a 10 o incluso menores a 5, de acuerdo con las guías de validación empleadas el método que se realizó mostró ser un proceso preciso en el sistema.

### 8.2.1.2 Límite de detección (LD) y cuantificación (LC)

Para la determinación de estos parámetros nuevamente se hizo uso de los datos obtenidos de la inyección por triplicado de la curva de calibración, sólo se tomaron en consideración los primeros tres puntos de la curva ya que son los de menor concentración, también fue tomada en consideración la corrección mediante la ecuación número cinco para obtener las curvas corregidas de la cuales se empleó la desviación estándar de la ordenada y la pendiente junto con las ecuaciones seis y siete para obtener los parámetros mencionados en este apartado.

$$\text{Límite de detección} = \frac{3.3 \times S_b}{m}$$

Ecuación 6

Donde:

$S_b$ : es desviación estándar de la ordenada de la curva

$m$ : es la pendiente de la curva de calibración

$$\text{Límite de cuantificación} = \frac{10 \times S_b}{m}$$

Ecuación 7

Donde:

$S_b$ : es desviación estándar de la ordenada de la curva

$m$ : es la pendiente de la curva de calibración

Se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 16:



**Tabla 16. Límites de detección y cuantificación para los 12 ftalatos de interés expresados en  $\mu\text{g/g}$  evaluados con soluciones estándar.**

<b>FTALATO</b>	<b>LD</b>	<b>LC</b>
DMF	0.0050	0.015
DEF	0.0047	0.014
DiBF	0.0049	0.015
DBF	0.0065	0.020
DMPF	0.016	0.048
DPF	0.0060	0.018
DHF	0.0095	0.029
BBF	0.017	0.051
DcHF	0.018	0.054
DEHF	0.0095	0.029
DnOF	0.021	0.062
DNF	0.021	0.062

Como se puede observar, los límites de detección varían entre  $0.0047 \mu\text{g/g}$  que es el nivel más bajo asociado al DEF y  $0.021 \mu\text{g/g}$  ligado al DnOF y DNF, mientras que los límites de cuantificación oscilaron entre  $0.0014$  y  $0.062 \mu\text{g/g}$  siendo nuevamente el DEF el compuesto con más bajo límite de cuantificación y el DnOF y DNF los ftalatos con el LC más elevado

### **8.2.1.3 Exactitud y repetibilidad del método**

Para evaluar dichos parámetros se optó por emplear el blanco fortificado realizando todo el método por triplicado ocupando  $1 \text{ mL}$  de la solución de  $1.0 \mu\text{g/mL}$ ; nuevamente se hace la aclaración que la presencia de los analitos es algo que no se pudo eliminar, por lo que el resultado obtenido para los blancos fortificados lleva una corrección, la cual se expresa con la ecuación ocho:



$$RCBF = \text{Respuesta blanco fortificado} - \text{Respuesta del blanco del método}$$

Ecuación 8

Donde:

RCBF: es la respuesta corregida del blanco fortificado

Mientras que para el % de recobro la ecuación nueve explica su obtención:

$$\% \text{ Recorbro} = \frac{RCBF}{\text{Respuesta del estándar en la concentración de } 1.0 \mu\text{g/mL}} \times 100$$

Ecuación 9

La respuesta promedio se aprecia en la Tabla 17 junto al porcentaje de recobro, desviación estándar y CV para cada ftalato.

**Tabla 17. Respuesta corregida, porcentaje de recobro, desviación estándar y CV para la prueba de exactitud y repetibilidad para cada ftalato evaluado en blancos fortificados.**

FTALATO	RESPUESTA CORREGIDA PROMEDIO	% RECOBRO PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	CV
DMF	516781	98.6	7.5	7.7
DEF	452186	132.1	10.9	8.3
DiBF	684984	273.1	5.5	2.0
DBF	872207	328.6	9.4	2.8
DMPF	170510	535.3	4.4	0.83
DPF	109343	280.1	5.8	2.1
DHF	633281	603.5	18.3	3.0
BBF	309195	686.5	8.8	1.3
DcHF	356950	1141	36.9	3.2
DEHF	8012865	10861	251.0	2.3



---

---

DnOF	556051	811.2	21.9	2.7
DNF	511994	1141	66.1	5.8

---

En la determinación de estos parámetros es en donde se observaron inconsistencias abrumadoras. El porcentaje de recobro es aceptable para el DMF y DEF de acuerdo a diversos autores como, Malem *et al.* (2019) quienes reportaron un recobro entre 106-119 %, Kim *et al.* (2020) obtuvieron un recobro entre 54-77 % para estándares internos de los ftalatos deuterados en sus muestras; por otro lado, Zhao *et al.* (2020) tuvieron un rango de recobro entre 70 hasta 140 %, sin embargo, el resto de los contaminantes supera el 250 %; dentro de las posibles afectaciones implicadas para estos resultados está en primera instancia la contaminación ambiental, un aporte de contaminación extra durante el método de extracción, aunque el blanco del método tiene la finalidad de corregir el resultado tomando en cuenta todos estos factores, no hay que olvidar que en el método se emplean tubos que si bien son de teflón-FEP no elimina totalmente el hecho que son plásticos, además del aporte exógeno del cual no se tiene control, además el uso de cartuchos de plástico, agrupándose como las principales fuentes de contaminación; con estas consideraciones junto a los resultados que se tuvieron, se puede afirmar que el método modificado empleado en este trabajo es repetible dado su CV menor al 10 % para todos los contaminantes; no obstante, por el alto nivel de recobro el método no es exacto para 10 de los 12 ftalatos estudiados, con base en ello se tuvo que hacer un ajuste en los cálculos finales para obtener una estimación de las concentraciones reales en los sedimentos lagunares mediante un análisis semi-cuantitativo teniendo como criterio de confianza las pruebas de validación que se realizaron.



### 8.2.2 Sedimentos lagunares

Dentro del control de calidad se mencionó la incorporación de blancos, los cuales permitieron realizar ajustes en la estimación de la concentración. El primero es el efecto matriz y el segundo es que las muestras de sedimentos superficiales fueron almacenadas en bolsas de plástico desde su obtención en el ecosistema natural hasta su pretratamiento de secado y tamizado; para estos blancos se consideró que, para valorar el efecto matriz, el sedimento superficial correspondiente a la estación 1 (E.S. 1) se procesó adicionándole 1 mL de la solución de 1.0 µg/mL, y para estimar la posible aportación de la bolsa de plástico, se eligió la estación 11 (E.S. 11); cabe mencionar que en ambos casos se hicieron determinaciones por triplicado y los resultados se muestran en la Tabla 18.

**Tabla 18. Resultados para el efecto matriz y aportación de la bolsa para las muestras de sedimento superficial correspondientes a las estaciones 1 y 11.**

FTALATO	EFEECTO MATRIZ	CONTAMINACIÓN POR
	PORCENTAJE DE RECOBRO	BOLSA
	(%)	RELACIÓN DE ÁREAS
	E.S. 1	E.S. 11
DMF	144	0.95
DEF	196	0.82
DiBF	322	0.97
DBF	395	1.0
DMPF	605	N.D.
DPF	330	0.95
DHF	691	n.d.
BBF	813	1.05
DcHF	1291	0.99
DEHF	8195	0.94



---

---

DnOF	896	1.02
DNF	1225	1.05

---

N.D. No Determinado, n.d. no detectado (<0.0095 µg/g)

Como se puede apreciar en la Tabla 18, para todos los ftalatos no hubo una disminución en el porcentaje de recobro por lo que no hay evidencia de un efecto matriz que haga que los sedimentos retengan a los contaminantes; por otra parte, los resultados para la contaminación por la bolsa son producto de la relación entre la respuesta experimental corregida para cada analito de la estación 11 (E.S. 11) y la respuesta experimental corregida de los ensayos para el blanco de bolsa, obteniendo que la bolsa no contribuyó de forma significativa a la contaminación de las muestras al tener valores de relación entre 0.82 y 1.05; esto pudo ser debido a que la posible transferencia de contaminantes no se realiza de forma dinámica como puede estar sucediendo en el ambiente, dado que las muestras, una vez obtenidas se pusieron en congelación hasta el momento en que se realizó su pretratamiento. Otros resultados a destacar son los observados para el DMPF y DHF; en el caso del DMPF se obtuvo que el aporte del blanco del método fue mayor que la respuesta obtenida para la estación 11 (E.S. 11), mientras que para el DHF no fue detectado una respuesta experimental, por ende, no hay una comparación. En resumen, no hay evidencia de un efecto matriz, tampoco se muestra un aporte de contaminación por parte de la bolsa, estos datos no se tomaron en cuenta para un ajuste de la concentración estimada de las muestras de sedimento lagunar.

Los sedimentos fueron tratados como se menciona en el apartado 7.8.4.1; cabe mencionar que por cada seis muestras se incorporó un blanco del método que se tomó en cuenta para los ajustes pertinentes; de la misma manera, el análisis instrumental se realizó conforme a la sección 7.8.4.2 y en los resultados finales se hizo una corrección tomando en consideración el blanco del método y el porcentaje de recobro del blanco fortificado para cada compuesto y con estos valores se corrigió la concentración experimental para todos los contaminantes obtenidos de los sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver.



El análisis semi-cuantitativo no presentó un impedimento, ya que las concentraciones experimentales que se obtuvieron, sin considerar la corrección por efecto del blanco del método, fueron superiores a la concentración correspondiente al límite de detección y al límite de cuantificación asociado a cada ftalato.

La corrección de la respuesta experimental que se realizó para cada muestra se describe con la ecuación 10:

$$\text{Respuesta corregida} = RE - RBM$$

Ecuación 10

Donde:

RE: es la respuesta experimental de las muestras

RBM: es la respuesta del blanco del método

Al tratarse de un método lineal el cálculo para la concentración experimental viene dada por la ecuación de la recta (ecuación 11), también es importante mencionar que para el cálculo de la concentración se empleó la curva de calibración con siete niveles.

$$y = mx + b$$

Ecuación 11

Donde

y: es la respuesta analítica

m: es la pendiente de la curva de calibración correspondiente a cada analito

b: es la ordenada de la curva de calibración correspondiente a cada analito

Recapitulando, lo que se mencionó al inicio de esta sección, para obtener un ajuste de la concentración real en las muestras se empleó el porcentaje de recobro obtenido de la prueba de exactitud del método para cada analito, por lo tanto, la ecuación 12 muestra el cálculo que se llevó a cabo.

$$\text{Concentración real estimada} = \frac{\text{Concentración experimental} \times 100}{\% \text{ Recobro}}$$

Ecuación 12



Donde

% Recobro: es el valor promedio obtenido para cada ftalato en la prueba de exactitud del método.

Con todo lo anterior mencionado, la Tabla 19 muestra los resultados correspondientes para cada estación de monitoreo en la laguna; la Figura 17 detalla el comportamiento de la distribución del número de ftalatos presentes en cada muestra de sedimentos superficiales; los gráficos correspondientes al apartado 8.2.2.1 muestran el porcentaje atribuido a cada ftalato por cada sitio de muestreo; de igual forma, el Gráfico 1 describe el porcentaje de cada analito en la suma total de la concentración de los contaminantes presentes en el muestreo realizado en octubre de 2019; estos gráficos no consideran al DPF, DcHF y DEHF ya que su concentración es por mucho, mayor al resto. Finalmente, los resultados correspondientes a la respuesta obtenida del equipo (respuesta experimental) y la concentración experimental se encuentran en el anexo de este trabajo.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

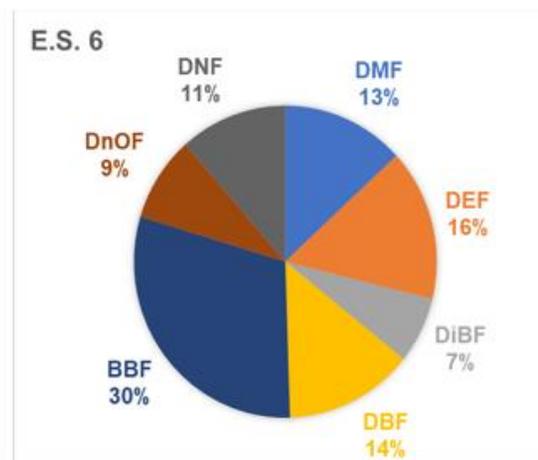
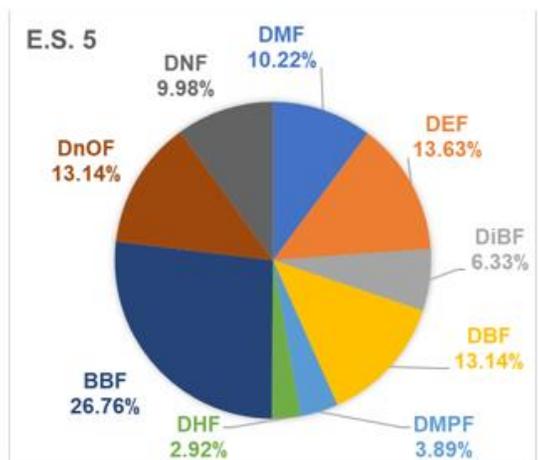
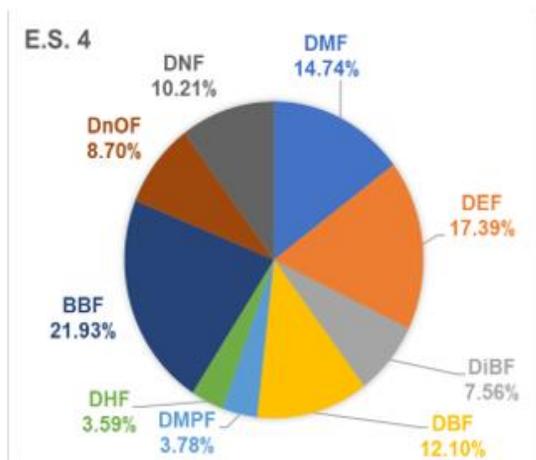
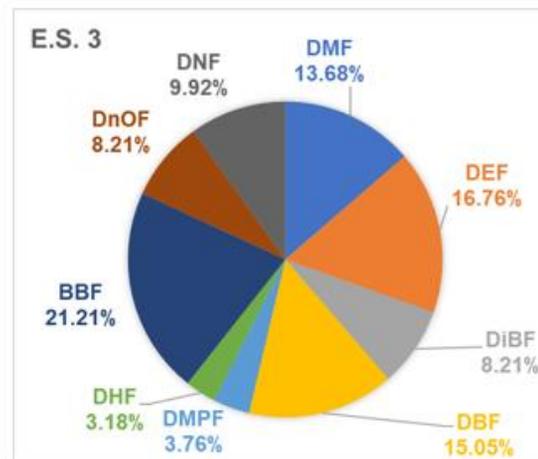
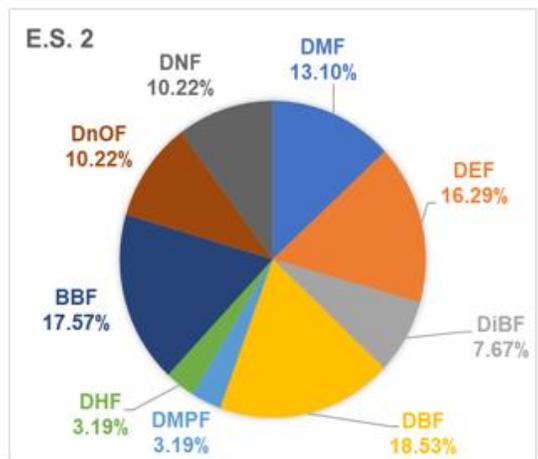
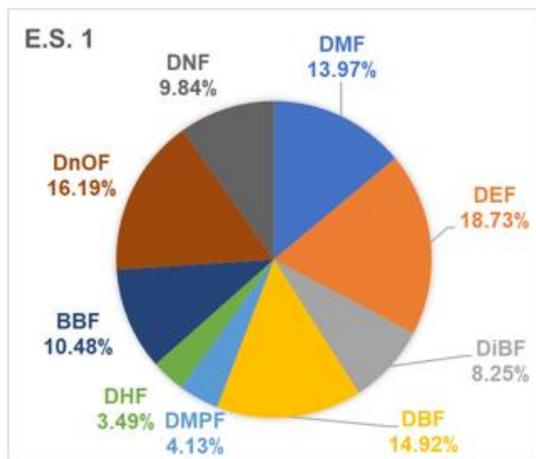
**Tabla 19. Resultados de la concentración corregida en  $\mu\text{g/g}$  de ftalatos en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

ESTACIÓN	DMF	DEF	DiBF	DBF	DMPF	DPF	DHF	BBF	DcHF	DEHF	DnOF	DNF	$\Sigma$ FTALATOS
E.S. 1	0.044	0.059	0.026	0.047	0.013	1.2	0.011	0.033	0.059	61.0	0.051	0.031	62.6
E.S. 2	0.041	0.051	0.024	0.058	0.010	1.9	0.010	0.055	2.1	64.8	0.032	0.032	69.1
E.S. 3	0.040	0.049	0.024	0.044	0.011	1.6	0.0093	0.062	1.9	59.1	0.024	0.029	62.9
E.S. 4	0.039	0.046	0.020	0.032	0.010	1.4	0.0095	0.058	1.8	56.6	0.023	0.027	60.1
E.S. 5	0.042	0.056	0.026	0.054	0.016	2.9	0.012	0.11	3.6	71.9	0.054	0.041	78.8
E.S. 6	0.040	0.048	0.021	0.042	N.D.	2.5	n.d.	0.092	3.2	66.7	0.027	0.035	72.7
E.S. 7	0.042	0.057	0.026	0.098	N.D.	3.2	0.0094	0.12	3.7	73.9	0.049	0.037	81.2
E.S. 8	0.041	0.050	0.024	0.070	N.D.	1.8	n.d.	0.065	1.7	58.0	0.028	0.023	61.8
E.S. 9	0.041	0.052	0.022	0.053	N.D.	2.1	n.d.	0.035	2.2	62.1	0.025	0.030	66.7
E.S. 10	0.044	0.060	0.025	0.073	0.010	2.9	0.0096	0.11	3.3	70.3	0.048	0.034	76.9
E.S. 11	0.041	0.051	0.023	0.057	N.D.	2.1	n.d.	0.081	2.2	60.0	0.035	0.027	64.6
Promedio	0.041	0.053	0.024	0.057	0.010*	2.1	0.0096*	0.074	2.3	64.0	0.032*	0.031	68.9
Desviación estándar	0.0015	0.0048	0.0020	0.018	0.0038**	0.66	0.0014**	0.030	1.1	5.9	0.024**	0.0050	7.5
$\Sigma$ Concentración	0.456	0.579	0.263	0.630	0.0680	23.5	0.070	0.819	25.7	705	0.396	0.345	757
Mínimo	0.039	0.046	0.020	0.032	0.010	1.2	0.0093	0.033	0.059	56.6	0.023	0.023	60.1
Máximo	0.044	0.060	0.026	0.098	0.016	3.2	0.012	0.12	3.7	73.9	0.054	0.041	81.2

N.D. No Determinado, n.d. no detectado ( $<0.0095 \mu\text{g/g}$ ), \*mediana, \*\* rango intercuartil

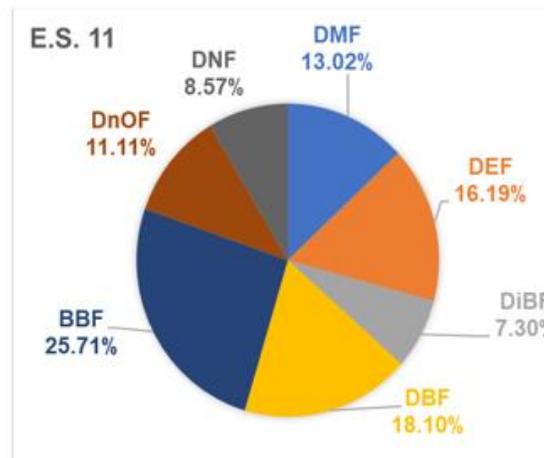
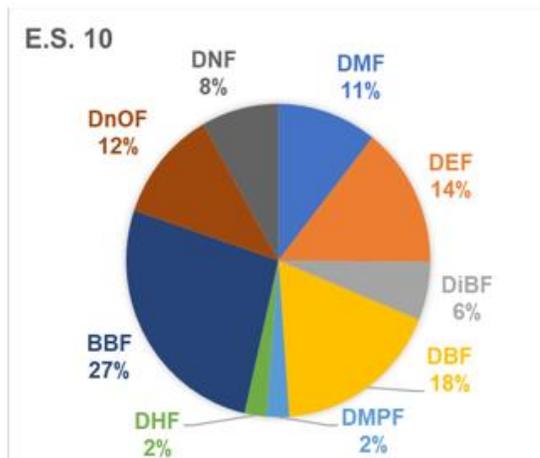
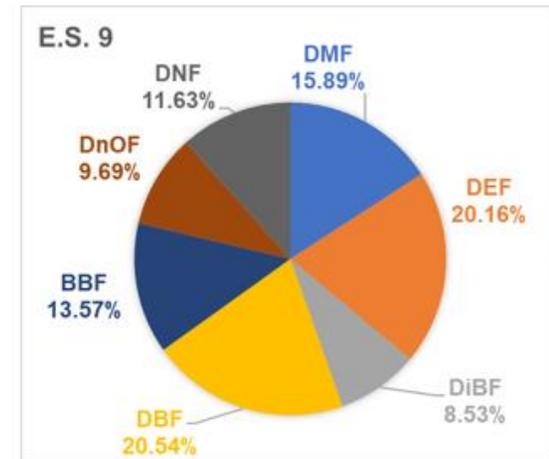
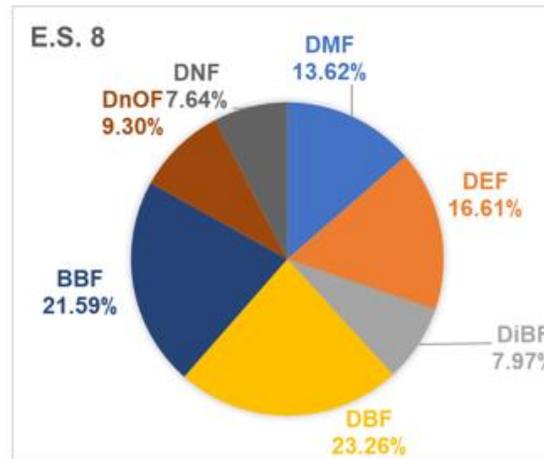
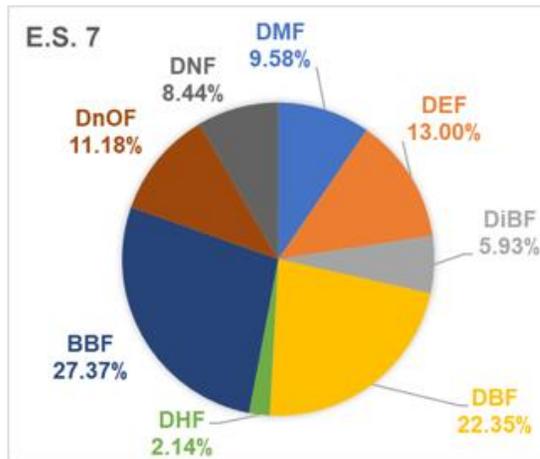


8.2.2.1 Gráficos de la distribución de los ftalatos en las diferentes estaciones de monitoreo ambiental en la laguna de Sontecomapan, Ver., establecidas en octubre de 2019





## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



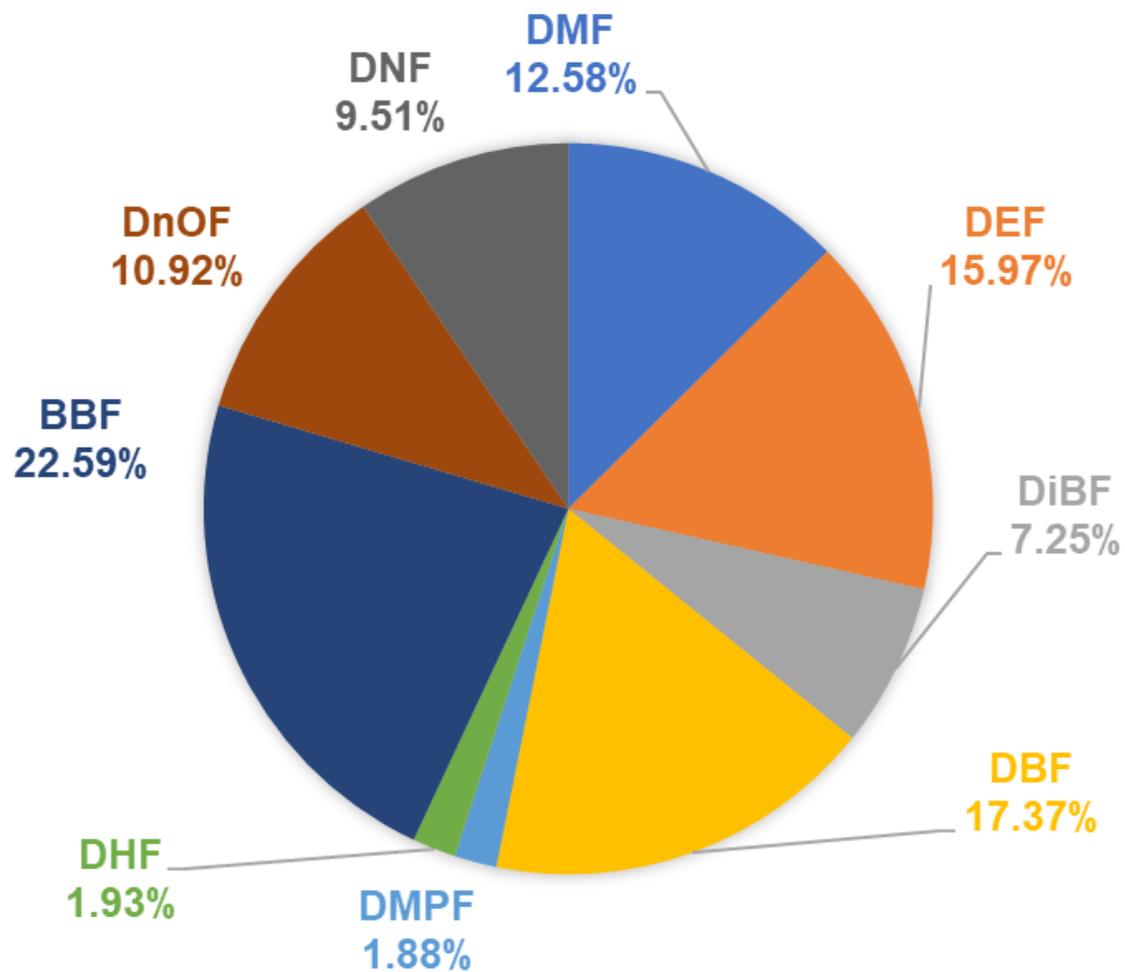
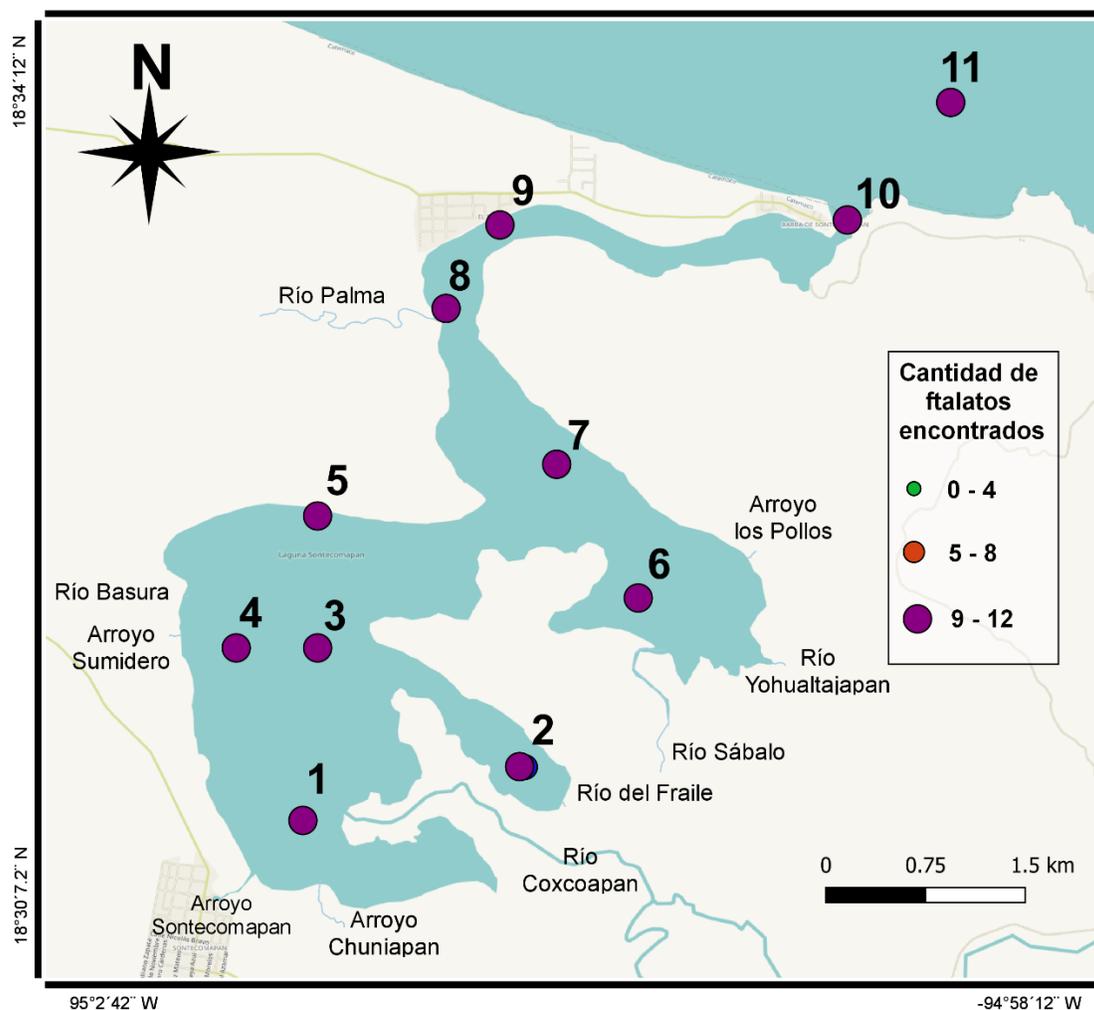


Gráfico 1. Porcentaje de la contribución individual de cada ftalato en la concentración total de ftalatos presentes en los sedimentos superficiales en la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.



**Figura 17. Distribución de los ftalatos identificados en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

Como primer análisis de los datos calculados de la concentración estimada para las muestras de sedimento superficial, se realizó la prueba de Shapiro Wilk con apoyo del programa Soft STATISTICA para comprobar si los datos tuvieron un comportamiento normal, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 20.



**Tabla 20. Resultados de la prueba de Shapiro Wilk (evaluado a un valor  $p < 0.05$ ) para la concentración estimada de ftalatos y la suma de las concentraciones de los ftalatos para cada estación en sedimentos superficiales de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

<b>FTALATO</b>	<b>S. W.<sub>p</sub></b>
DMF	0.185
DEF	0.451
DiBF	0.352
DBF	0.409
DMPF	0.030
DPF	0.688
DHF	0.013
BBF	0.579
DcHF	0.23
DEHF	0.394
DnOF	0.041
DNF	0.998
$\Sigma$ FTALATOS	0.214

Los resultados mostraron que 9 de los 12 ftalatos presentaron un comportamiento de distribución normal al obtener un valor S.W.<sub>p</sub> mayor a 0.05, los ftalatos que no tuvieron este comportamiento fueron el DMPF, DHF y DnOF, que tuvieron un valor S.W.<sub>p</sub> < 0.05 haciendo que los datos para estos compuestos sean no paramétricos, de la misma forma, la suma de las concentraciones de la familia de ftalatos asociado a cada estación mostró un comportamiento normal al obtener un valor de S.W.<sub>p</sub> >0.05

Observando los resultados de la Tabla 19 y con base en los resultados del LD, se demuestra que varios de los ftalatos estudiados están presentes en todas las estaciones lagunares, con las excepciones del DHF, el cual no se detectó en las



zonas 6, 8, 9 y 11; el DMPF no se pudo determinar en los sitios 6, 7, 8, 9 y 11. Estos resultados no significan que no estén presentes, sino que, la respuesta que se obtuvo para el blanco del método fue mayor que la respuesta de las muestras, como el caso del DMPF, mientras que para el DHF las estaciones donde no se detectó fue debido a que no se presentó una respuesta en el equipo (respuesta experimental).

Previamente se hizo mención que el DMF y el DEF fueron los únicos analitos que se pudieron cuantificar de forma confiable debido a su bajo CV y a un porcentaje de recobro aceptable que presentaron los blancos fortificados y es justamente este último valor, el que hizo que la semi-cuantificación de la concentración estimada de los demás compuestos en las muestras de este trabajo no se pudiera llevar a cabo de una manera confiable, debido a valores que superaron el 250 % de recobro, pese a que se demostró que todas las concentraciones experimentales estuvieron por encima del LC (ver sección 12.5.2 dentro del anexo) no fue posible evitar caer en una sobreestimación en la concentración real estimada para las muestras de sedimento superficial de la laguna de Sontecomapan, Ver.

Con lo anterior mencionado y aceptando los resultados obtenidos, el DMF y DEF tuvieron concentraciones que variaron entre 0.039 a 0.044  $\mu\text{g/g}$  para el DMF y 0.046 y 0.060  $\mu\text{g/g}$  para el DEF; ahora bien, la concentración más alta para el DMF se encuentra en la estación uno (E.S. 1) ubicada en la parte más interna de la laguna también conocida como cabezal lagunar, la cual tiene interacción con los arroyos Sontecomapan y Chuniapan y con el río Coxcoapan los cuales son vías principales para la descarga de aguas residuales provenientes principalmente de la localidad de Sontecomapan; la estación 10 (E.S. 10) fue la que obtuvo una mayor concentración de DEF, este sitio se encuentra ubicado en la boca de la laguna interactuando principalmente con el Golfo de México. Por otro lado, la zona lagunar que mostró una menor concentración fue la E.S. 4 tanto para DMF (0.039  $\mu\text{g/g}$ ) como para DEF (0.046  $\mu\text{g/g}$ ), se encuentra situada cerca del río Basura y el arroyo Sumidero, ambos cuerpos de agua son más pequeños que los que tienen interacción con la estación 1 (E.S. 1), por lo que su contribución es menor y al no



tener un asentamiento humano cercano sus fuentes de contaminación también disminuyen (Fig. 9).

Dentro de los resultados mostrados en la Tabla 19, las estaciones 5 y 7 (E.S. 5 y E.S. 7) fueron las que registraron una mayor presencia de los ftalatos: DBF, DMPF, DPF, DHF, BBF, DcHF, DEHF, DnOF y DNP; en la E.S. 4 se encontraron la mayoría de los ftalatos (DMF, DEF, DBF, DMPF, DEHF y DnOF) en la mínima concentración; la E.S.1 también contuvo al DPF, BBF y DcHF con la mínima concentración, mientras que el DiBF tuvo el mismo comportamiento que el DMF, su concentración máxima se localizó en la estación 1 (E.S. 1) y la mínima en la estación 4 (E.S. 4); en el caso del DHF su concentración más baja fue localizada en la estación 3 (E.S. 3); finalmente el DNF tuvo la concentración más pequeña en el sitio 8 (E.S. 8).

La suma de los ftalatos mostró que la laguna de Sontecomapan, Ver., tuvo una concentración promedio de  $68.9 \pm 7.5 \mu\text{g/g}$ , siendo la estación 7 (E.S. 7) la que presentó la mayor concentración ( $81.2 \mu\text{g/g}$ ); este dato ejemplifica nuevamente el comportamiento de los ftalatos: DBF, DPF, BBF, DcHF y DEHF, los cuales también presentaron su concentración máxima en esta zona lagunar. Por otra parte, el sedimento lagunar con el menor valor de concentración ( $60.1 \mu\text{g/g}$ ) fue el recolectado en el área de muestreo número 8 (E.S. 8), esta observación fue similar a la del DNF, quien también registro su menor concentración en este sitio.

Como ya se ha mencionado, el DMF fue el compuesto que presentó los parámetros más aceptables dentro de la validación parcial, propiciando que las concentraciones reportadas en este trabajo sean confiables, es por ello que para este estudio, se propone al DMF como un *marcador geoquímico* de la contaminación generada por ftalatos en la laguna de Sontecomapan, Veracruz, esto debido a que estuvo presente en todos los sitios de la red de monitoreo lagunar, su concentración promedio fue la séptima más elevada, de la misma manera su valor máximo de concentración fue el octavo y contribuyó con un promedio del 12.58 % a la contaminación total por los ftalatos en el muestreo realizado en octubre del año 2019.



### 8.2.3 Correlación entre materia orgánica y ftalatos

Con los resultados que se obtuvieron del porcentaje de la materia orgánica y de la concentración estimada de los ftalatos, así como, la prueba de normalidad que se le hizo a cada parámetro, sirvió como primer paso para determinar una posible relación entre estas dos variables aplicando el análisis de correlación de Pearson en el programa Soft STATISTICA (prueba para datos paramétricos) que permite argumentar la correlación entre dos variables con un comportamiento estadístico normal; los resultados se pueden observar en la Tabla 21.

**Tabla 21. Correlación de Pearson (r) entre materia orgánica, concentración estimada de ftalatos y la suma de la concentración de ftalatos para cada estación (evaluado a un valor  $p < 0.05$ ) para los sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

FTALATO	MO (r)
DMF	0.160
DEF	0.011
DiBF	0.087
DBF	-0.332
DMPF	-0.203
DPF	-0.567
DHF	0.033
BBF	-0.544
DcHF	-0.637
DEHF	-0.218
DnOF	-0.117
DNF	0.021
Σ FTALATOS	-0.313



Los criterios de la correlación de Pearson se resumen en:

- $r \approx 1$  hay una fuerte correlación directa
- $r \approx -1$  hay una fuerte correlación inversa
- $r = 1$  ó  $r = -1$  hay una correlación funcional
- $r \approx 0$  no existe una correlación lineal

Con lo anterior mencionado hay tres ftalatos (DPF, BBF y DcHF) que mostraron tener una ligera correlación inversa al obtener valores por debajo de -0.5, lo que indica que, a menores concentraciones de MO la concentración de estos ftalatos aumenta, mientras que para el resto de los compuestos y para la suma de ftalatos no se presentó una correlación significativa entre el porcentaje de la materia orgánica y la concentración de los analitos de interés; este comportamiento es común ya que en otros estudios como los de Hassanzadeh *et al.* (2014) y Zhang *et al.* (2020), también obtuvieron una falta de correlación entre estos dos parámetros; sin embargo, para tener un sustento del comportamiento que se observó en las estaciones 5 y 7 (E.S. 5 y E.S. 6), que fueron las que presentaron una mayor cantidad de contaminantes y las que tuvieron mayores concentraciones (Tabla 19), se evaluó la correlación entre la textura del sedimento para cada estación y la concentración estimada para los ftalatos; esta prueba se realizó en el programa Sotf STATISTICA, y los resultados se presentan en la Tabla 22; cabe mencionar que los datos de gravimetría que dan finalmente la textura de los sedimentos, fueron obtenidos de Cepeda (2022, en proceso), ya que tanto ese proyecto de maestría como el presente trabajo de tesis de licenciatura, son investigaciones que forman parte del proyecto integrado PAPIIT IN206720.



**Tabla 22. Correlación de Pearson (evaluado a un valor de  $p < 0.05$ ) entre textura sedimentaria, concentración de ftalatos y suma de la concentración de ftalatos para cada estación para los sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Ver., recolectados en octubre de 2019.**

<b>Ftalato</b>	<b>Arenas (r)</b>	<b>Limos (r)</b>	<b>Arcillas (r)</b>
DMF	0.462	-0.435	-0.53
DEF	0.651	-0.662	-0.662
DiBF	0.389	-0.488	-0.410
DBF	0.564	-0.608	-0.543
DMPF	0.426	-0.524	-0.368
DPF	0.654	-0.639	-0.631
DHF	0.342	-0.430	-0.212
BBF	0.421	-0.313	-0.455
DcHF	0.466	-0.444	-0.447
DEHF	0.567	-0.666	-0.540
DnOF	0.598	-0.642	-0.584
DNF	0.403	-0.551	-0.348
$\Sigma$ FTALATOS	0.581	-0.658	-0.554

Primeramente, los valores para los ftalatos DMPF, DHF y DnOF, así como los datos del tipo de textura de los sedimentos, fueron transformados a datos paramétricos con apoyo del programa Minitab; considerando lo anterior, los resultados mostraron que los ftalatos DEF, DBF, DPF, DEHF y DnOF tuvieron una ligera correlación ( $> 0.5$ ) con los sedimentos que presentaron un mayor porcentaje de arenas así como una pobre correlación inversa ( $< -0.5$ ) en relación al tamaño más pequeño de partícula (limos y arcillas), este comportamiento también fue apreciado en la suma de la concentración estimada de los ftalatos asociados a cada estación ( $\Sigma$ Ftalatos),



mientras que para el resto de los ftalatos no se encontró una correlación significativa; estos contaminantes emergentes previamente nombrados (DEF, DBF, DPF, DEHF y DnOF) fueron también los que se encontraron en mayor concentración en las estaciones E.S. 5 y E.S. 7, con excepción del DEF en donde, la estación E.S. 10 fue la que presentó la mayor concentración; lo que caracteriza a estos tres sitios lagunares es un sedimento con un porcentaje alto de arenas, este comportamiento es poco común, debido a que se esperaría que las concentraciones más elevadas de ftalatos se encontraran en partículas más finas como los lodos, o bien que no hubiera una correlación (Arfaeina *et al.*, 2019; Lin *et al.*, 2022); sin embargo, Kang *et al.* (2015) obtuvieron una correlación similar a la de este estudio, en donde los sedimentos provenientes del lago Chaohu en China tuvieron una correlación significativa con las muestras que presentaron un mayor porcentaje de arenas (valores > 0.38 evaluados a un valor de significancia de 0.01), el motivo de esta observación no está bien esclarecida por lo que sería relevante estudiar las características sedimentarias que presenta la laguna de Sontecomapan, así como, determinar otros parámetros como puede ser el contenido de ácido húmico, el cual está relacionado con la cantidad de materia orgánica, y a su vez es un factor que afecta la adsorción de contaminantes hidrofóbicos; en este aspecto, Xu *et al.* (2021) mencionan que al aumentar la materia orgánica se beneficia el proceso de adsorción y también reportan que la materia orgánica puede inhibir este proceso en fármacos y productos de cuidado personal cuando se incrementa la concentración de ácido húmico.

#### **8.2.4 Comparación de trabajos realizados en sedimentos para determinar la presencia de ftalatos.**

Para tener un punto de comparación, la Tabla 23 recopila los datos obtenidos en este estudio junto con otros ensayos que estudiaron la presencia de ftalatos en sedimentos.



**Tabla 23. Recopilación de resultados obtenidos de ftalatos en sedimentos en concentraciones de µg/g de diversos autores.**

FTALATO	DMF	DEF	DiBF	DBF	DMPF	DPF	DHF	BBF	DcHF	DEHF	DnOF	DNF
CONC. MÁX	0.044	0.06	0.026	0.098	0.012	3.2	0.012	0.12	3.7	73.9	0.054	0.041
CONC. MÍN.	0.039	0.046	0.020	0.032	0.010	1.2	0.0093	0.033	0.059	56.6	0.023	0.023
Referencia: Este estudio laguna de Sontecomapan, Veracruz, México												
CONC. MÁX	0.0064	0.0041	0.043	0.53	N.R.	0.012	0.028	n.d.	0.012	8.3	n.d.	N.R.
CONC. MÍN.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	N.R.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0036	n.d.	N.R.
Referencia: Lee <i>et al.</i> (2019), Lago Asan, Corea												
CONC. MÁX	N.R.	N.R.	N.R.	19.02	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	43.12	N.R.	N.R.
CONC. MÍN.	N.R.	N.R.	N.R.	0.12	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.25	N.R.	N.R.
Referencia: Hassanzadeh <i>et al.</i> (2014) Humedal de Anzali, Irán												
CONC. MÁX	21.702 concentración total tomando en cuenta al DMF, DEF, DBF, BBF, DEHF y DnOF											



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

CONC. MÍN.	3.565 concentración total tomando en cuenta al DMF, DEF, DBF, BBF, DEHF y DnOF											
Referencia: Borges <i>et al.</i> (2019), Canal urbano Ria, Campeche, México												
CONC. MÁX	N.R.	0.142	0.394	0.0824	N.R.	N.R.	N.R.	0.0425	N.R.	5.24	N.R.	N.R.
CONC. MÍN.	N.R.	0.0644	0.152	0.0423	N.R.	N.R.	N.R.	n.d.	N.R.	4.15	N.R.	N.R.
Referencia: Jebara <i>et al.</i> (2021), Mahdia, Túnez												
CONC. MÁX	0.014	0.0337	0.0695	0.259	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	21.599	N.R.	N.R.
CONC. MÍN.	n.d.	0.0093	0.0219	0.0373	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.572	N.R.	N.R.
Referencia: Chen <i>et al.</i> (2017), Puerto de Kaohsiung, Taiwán												
CONC. MÁX	1.267	0.071	0.702	0.799	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	0.021	1.573	N.R.	0.748
CONC. MÍN.	0.0016	0.0025	0.124	0.0073	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	n.d.	0.296	N.R.	0.0011
Referencia: Hu <i>et al.</i> (2020), Bahías de Hangzhou, Taizhpu y Wenzhpu, China												

---

N.R. No Reportado, n.d. no detectado



Teniendo en consideración los resultados de la tabla anterior, se puede observar que el ftalato que estuvo presente en una concentración mayor para todos los estudios es el DEHF, lo que significa que este contaminante debe ser de prioridad en estudios posteriores dada su alta concentración y presencia. De los resultados mostrados, una comparación directa recae en los primeros cuatro ensayos, incluyendo esta tesis, Lee *et al.* (2019) investigaron la presencia de 10 de los 12 analitos de interés en el Lago Asan en Corea, y comparando con esta tesis, en este trabajo se determinó la presencia de 8 de 10 ftalatos a una concentración mayor que la de Lee y colaboradores (2019). El tercer estudio realizado por Hassanzadeh *et al.* reportado en (2014), se llevó a cabo en una zona catalogada como sitio Ramsar (Humedal de Anzali, Irán) al igual que la de interés en este trabajo; en ella, estos autores solamente reportaron concentraciones para DBF y DEHF, en el caso del primer ftalato la concentración reportada por estos investigadores fue mayor para el nivel máximo que la encontrada en el presente trabajo, que a su vez fue la quinta concentración más elevada entre los 12 ftalatos estudiados, mientras que la concentración del DEHF para esta investigación fue mayor que el valor reportado por Hassanzadeh *et al.* (2014); finalmente, Borges *et al.* (2019) también realizaron un estudio de sedimentos en México, en el Canal urbano Ria, Campeche, donde encontraron la presencia de DMF, DEF, DBF, BBF, DEHF y DnOF los cuales también fueron identificados en esta investigación; otro aspecto que se contempló en este trabajo de tesis es que cinco de las ocho concentraciones más elevadas correspondieron a los ftalatos más reportados (DMF, DEF, DBF, BBF y DEHF) lo cual refleja la problemática existente con este grupo particular de contaminantes.

Un punto más de comparación que se pudo tener es con la legislación que se describe en el apartado 2.2.6; en esta sección se mencionó que la USEPA, la agencia de protección ambiental de Estados Unidos de Norteamérica, junto a países de la Unión Europea y China consideran al DMF, DEF, DBF, BBF, DEHF y DnOF como contaminantes prioritarios que deben estar en monitoreo principalmente en contenedores que entren en contacto con alimentos, bebidas o bien en juguetes, dispositivos médicos y productos de cuidado personal. Esa lista de ftalatos fue



identificada en todas las estaciones de esta investigación; por otra parte, en México no se tiene una legislación de estos compuestos en dichas matrices de consumo o contacto humano y mucho menos en las ambientales; lo que si se tiene es la NOM-010-STPS-2014 que establece límites máximos de exposición en el ambiente laboral, dicha norma incluye al DMF, DEF, DBF y DEHF como el único grupo de ftalatos legislados siendo el límite de exposición de  $5 \text{ mg/m}^3$ .

Los plásticos cambiaron el estilo de vida al hacerlo más práctico, sin embargo, no hay que dejar de lado la problemática que generan estos productos y las sustancias que los componen, en el caso particular de los contaminantes de interés en esta tesis al ser ampliamente encontrados en una variedad de productos, principalmente el DEHF, hace que la interacción con ellos sea de forma fácil y constante, de la misma manera hace que su desecho después de usarlos llegue principalmente a cuerpos de agua como canales, ríos, arroyos, para terminar en sistemas lagunares y al océano.

Al momento de ingresar en el ecosistema acuático, los ftalatos interactúan con partículas suspendidas, fitoplancton, algas o animales marinos, en otras palabras, con las propiedades que tienen este grupo de contaminantes como lo son una baja solubilidad y un valor del coeficiente de distribución octanol-agua ( $\log K_{ow}$ ) considerablemente elevado provocando que su relación estrecha con el medio ambiente sea con los compartimentos o matrices que compartan características hidrofóbicas. Cuando ocurre la interacción y absorción de estos contaminantes con y por parte de los organismos, los analitos ingresan directamente a la cadena trófica y dado el constante aporte exógeno por parte de las poblaciones humanas, industrias o campos de agricultura, hace que los contaminantes se bioacumulen en el medio ambiente.

Como se ha mencionado, los ftalatos son catalogados como perturbadores endócrinos, que no sólo se ha demostrado sus posibles afectaciones en los seres humanos como son, diabetes, cáncer en órganos reproductivos tanto femeninos como masculinos, trastornos de glándulas como tiroides, suprarrenales, entre otros,



sino también, en peces e invertebrados causando afectaciones en el metabolismo, en el estrés oxidativo, así como en el mecanismo inmunológico.

Estos son algunos de los motivos los que hace que investigaciones como esta tomen relevancia al sustentar con evidencia analítica una problemática que se está suscitando en todo el mundo y que mejor que partiendo del estudio sobre este tipo de contaminantes en una zona protegida mexicana como lo es la laguna de Sontecomapan en Veracruz que puede servir como una referencia de un sitio natural el cual no tiene un gran impacto humano en comparación con otros lugares de nuestro país y aun así, la evidencia encontrada señala que los ftalatos tienen presencia en esta zona costera veracruzana, por lo que, los datos que se obtuvieron pueden servir para atender un problema que debe ser manejado antes de que escale a niveles mayores provocando daños más graves al medio ambiente y a la salud humana.



## 9. CONCLUSIONES

- La metodología implementada (UAE-SPE-GC-MS) permitió la identificación de los ftalatos: DMF, DEF, DiBF, DBF, DMPF, DHF, DPF, BBF, DcHF, DEHF, DnOF y DNF en sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Veracruz.
- Los extractos purificados de las muestras sirvieron para la caracterización y obtención de la proporción estimada de los analitos de interés en los sedimentos de la laguna de Sontecomapan, Veracruz.
- Se obtuvieron los primeros registros semi-cuantitativos de ftalatos en sedimentos lagunares de Sontecomapan, Veracruz.
- La validación parcial mostró una linealidad aceptable al obtener valores  $> 0.97$  para todos los ftalatos, un elevado porcentaje de recobro ( $> 250\%$ ) para 10 de los 12 analitos de interés, mientras que los límites de detección ( $0.0047-0.021\ \mu\text{g/g}$ ) y límites de cuantificación ( $0.014-0.062\ \mu\text{g/g}$ ) permitieron determinar a nivel traza ( $\mu\text{g/g}$ ) de manera semi-cuantitativa la proporción de los ftalatos en sedimentos lagunares.
- Con base en los resultados obtenidos se demostró que el DEHF fue el contaminante más abundante, lo cual es congruente con otras investigaciones, evidenciando la problemática de contaminación por este compuesto relacionado intrínsecamente con los plásticos.
- El DEHF fue el ftalato con una mayor concentración en todos los sedimentos analizados al registrar valores estimados entre 19 y 6000 veces superiores al resto de los ftalatos, convirtiéndolo en el compuesto más relevante para futuras investigaciones.
- Con los datos aportados por este trabajo, se propuso al DMF como un marcador geoquímico de la contaminación provocada por los ftalatos.
- No se encontró relación significativa entre la concentración de los ftalatos y el contenido de materia orgánica sedimentaria. Solamente se registró una



correlación incipiente con el sedimento de tipo arenoso, la cual deberá tener una continua investigación para conocer la causa de este comportamiento.

- Este trabajo contribuye con evidencia hacia la ubicuidad de los ftalatos, al ser encontrados en los sedimentos lagunares de un sitio protegido, evidenciando su gran capacidad de distribución ambiental por sus propiedades fisicoquímicas, lo que representa un alto riesgo de exposición ecosistémico.



---

---

## 10. PERSPECTIVAS

Como propuestas para mejorar el estudio de los ftalatos en matrices ambientales y basándose en los resultados obtenidos en este trabajo se propone lo siguiente:

- Investigar las fuentes principales de contaminación por ftalatos en la laguna de Sontecomapan, Veracruz.
- Debido a que el DEHF presentó la mayor concentración, se propone como un experimento complementario monitorear específicamente la presencia de este contaminante en otras matrices ambientales.
- Implementar un estudio que tenga como objetivo estudiar la distribución de los ftalatos en diversos compartimentos (agua, aire y biota) dentro de la misma área de estudio.
- En el caso de que el sistema de calibración sea adecuado, se propone calcular el orden de dilución que se debe realizar para que las concentraciones de las muestras de interés estén dentro del intervalo de medición, esto en caso de que las mediciones superen el intervalo de calibración.
- Implementar el método realizado con la incorporación de un estándar interno.
- Con la finalidad de estudiar la correlación entre el tamaño de partícula sedimentaria y la concentración de ftalatos, se propone plantear una serie de experimentos que abarquen, la distribución de los contaminantes en diferentes épocas del año, implementar el método para determinar a los analitos en diversas fracciones de sedimento, así como investigar las características y otras propiedades fisicoquímicas de los sedimentos lagunares como el contenido de ácido húmico, que permitan una mayor descripción del ambiente sedimentario y de la posible interacción con este tipo de contaminantes.



## 11. REFERENCIAS

- Albero, B., Sánchez-Brunete, C., García-Valcárcel, A., Pérez, R., y Tadeo, J. (2015). Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 71, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.015>
- Andrade-Eiroa, A., Canle, M., Leroy-Cancellieri, V., y Cerdà, V. (2016). Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part II. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 80, 655-667. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.014>
- Arfaeinia, H., Fazlzadeh, M., Taghizadeh, F., Saeedi, R., Spitz, J., y Dobaradaran, S. (2019). Phthalate acid esters (PAEs) accumulation in coastal sediments from regions with different land use configuration along the Persian Gulf. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169, 496-506. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.033>
- Arlos, M., Parker, W., Bicudo, J., Law, P., Hicks, K., Fuzzen, M., Andrews, S., y Servos, M. (2018). Modeling the exposure of wild fish to endocrine active chemicals: Potential linkages of total estrogenicity to field-observed intersex. *Water Research*, 139, 187-197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.005>
- Barrios-Estrada, C., de Jesús Rostro-Alanis, M., Muñoz-Gutiérrez, B., Iqbal, H., Kannan, S., y Parra-Saldívar, R. (2018). Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. *Science of the Total Environment*, 612, 1516-1531. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.013>
- Bataineh M., Schymanski E. L., y Gallampoi C. M. J. (2021). Recent analytical methods for risk assessment of emerging contaminants in ecosystems. En Mohamed A., Paleologos E. y Howari F. *Pollution Assessment for Sustainable Practices in Applied Sciences and Engineering* (pp. 746-765). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809582-9.00014-1>



- Bendicho, C., De La Calle, I., Pena, F., Costas, M., Cabaleiro, N., y Lavilla, I. (2012). Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 31, 50-60. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.018>
- Benjamin, S., Masai, E., Kamimura, N., Takahashi, K., Anderson, R., y Faisal, P. (2017). Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 360-383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.036>
- Boas, M., Feldt-Rasmussen, U., y Main, K. (2012). Thyroid effects of endocrine disrupting chemicals. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 355(2), 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.mce.2011.09.005>
- Borges Ramirez, M., Dzul Caamal, R., y Rendón von Osten, J. (2019). Occurrence and seasonal distribution of microplastics and phthalates in sediments from the urban channel of the Ria and coast of Campeche, Mexico. *Science of the Total Environment*, 672, 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.472>
- Briones Venegas A. (2020). *Determinación de contaminantes organoclorados en el Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano y las características sedimentológicas que influyen su distribución.* [Tesis]. <http://132.248.9.195/ptd2020/septiembre/0803459/Index.html>
- Burgos-Aceves, M., Abo-Al-Ela, H., y Faggio, C. (2021). Impact of phthalates and bisphenols plasticizers on haemocyte immune function of aquatic invertebrates: A review on physiological, biochemical, and genomic aspects. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126426>
- Calva B. L. G., y Torres Alvarado R. (2000). Distribución de carbohidratos, carbono y nitrógeno orgánico en sedimentos de tres lagunas costeras del Golfo de México. *Hidrobiológica*, 10(2), 101-114
- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233. [https://doi.org/10.1016/s0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/s0584-8547(03)00072-7)



- Castellanos-Páez M. G., Garza-Mouriño G., y Benítez- Díaz Mirón M. I. (2018). Literature review and update checklist for the biota of Sontecomapan Lagoon. En M. E. Castellanos-Páez, A. Herrera, J. Aldeco-Ramírez y M. Pagano (Eds.), *Ecology of the Sontecomapan Lagoon Veracruz* (pp. 37-41 y 61-64). IRD Editions.
- Cepeda Aldana K. (En proceso). *Contaminantes organoclorados en sedimentos y organismos de la laguna de Sontecomapan, Veracruz, México*. [Tesis].
- Chen, C., Chen, C., Ju, Y., y Dong, C. (2017). Determination and assessment of phthalate esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 124(2), 767-774. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.064>
- Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A.C. Guía de Guía de validación de Métodos Analíticos (2002). [Archivo PDF]. <https://colegioqfb.org.mx/recurso/g/>
- Crisp, T., Clegg, E., Cooper, R., Wood, W., Anderson, D., Baetcke, K., Hoffmann, J., Morrow, M., Rodier, D., Schaeffer, J., Touart, L., Zeeman, M., y Patel, Y. (1998). Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. *Environmental Health Perspectives*, 106, 11-18. <https://doi.org/10.2307/3433911>
- Damstra, T. (2002). Potential Effects of Certain Persistent Organic Pollutants and Endocrine Disrupting Chemicals on the Health of Children. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 40(4), 457-465. <https://doi.org/10.1081/CLT-120006748>
- De la Lanza-Espino G., y F. J. Gutiérrez-Mendieta. 2017. Intervalos de parámetros no-conservativos en sistemas acuáticos costeros de México. *Hidrobiológica* 27 (3), 369-390. [10.24275/uam/izt/dcbs/hidro/2017v27n3/Delalanza](https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbs/hidro/2017v27n3/Delalanza)
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., y Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442-448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>



- Dévier, M., Mazellier, P., Aït-Aïssa, S., y Budzinski, H. (2011). New challenges in environmental analytical chemistry: Identification of toxic compounds in complex mixtures. *Comptes Rendus Chimie*, 14(7-8), 766-779. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2011.04.006>
- Dhanirama, D., Gronow, J., y Voulvoulis, N. (2012). Cosmetics as a potential source of environmental contamination in the UK. *Environmental Technology*, 33(14), 1597-1608. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.640353>
- Díaz Flores L. A. (2019). *Implementación de técnicas de preparación de muestras miniaturizadas y su aplicación en el análisis ambiental y biológico: agua, sedimento y pescado*. [Tesis]. <http://132.248.9.195/ptd2018/diciembre/0783667/Index.html>
- Durán Álvarez J. C. (2009). *Cuantificación de doce contaminantes emergentes, provenientes del agua residual empleada para riego, en suelos del Distrito de Riego 03 "Tula", Hidalgo*. [Tesis]. <http://132.248.9.195/ptd2009/febrero/0640017/Index.html>
- Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). [Archivo PDF]. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
- Fairbairn, D., Karpuzcu, M., Arnold, W., Barber, B., Kaufenberg, E., Koskinen, W., Novak, P., Rice, P., y Swackhamer, D. (2015). Sediment–water distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed. *Science of the Total Environment*, 505, 896-904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.046>
- Fernández M. A., Gómara B. y González M. J. (2011). Occurrence of Phthalates and Their Metabolites in the Environment and Human Health Implications. En Barceló D. *Emerging Organic Contaminants and Human Health*. (pp. 307-336). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-2127-7\\_12](https://doi.org/10.1007/978-90-481-2127-7_12)
- Gaudette, H. E., Flight, W. R., Toner, L. y Folger, D. W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments.



- Journal of Sedimentary Research*, 44(1), 249–253. <https://doi.org/10.1306/74D729D7-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., y Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Giebułtowicz J., Kucharski D., y Drzewicz P. (2021). Soil and sediment analysis. En Inamuddin, Boddula R. y Asiri A. M. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* (pp. 85-101). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821883-9.00013-8>
- Godfray, H., Stephens, A., Jepson, P., Jobling, S., Johnson, A., Matthiessen, P., Sumpter, J., Tyler, C., y McLean, A. (2019). A restatement of the natural science evidence base on the effects of endocrine disrupting chemicals on wildlife. *Proceedings of the Royal Society B Biological Sciences*, 286(1897), 1-11. <https://doi.org/10.1098/rspb.2018.2416>
- Gómez M. F. (2003). Ficha Informativa de los Humedales de Ramsar (FIR) [Archivo PDF]. <https://rsis.ramsar.org/RISapp/files/RISrep/MX1342RIS.pdf?language=es>
- González-Fierro A., Vázquez-Botello A., Villanueva-Fragoso S., y Ponce-Vélez G. (1994). Presencia de metales en sedimentos recientes y organismos de la laguna Sontecomapan, Veracruz, México. *Hidrobiológica*, 4(1-2), 35-43
- Guerra-Martínez S. L., y Lara-Villa M. A. (1996). “Florecimiento” de *Ceratium furca* (Peridinales: Ceratiaceae) en un ambiente salobre: Laguna de Sontecomapan, México. *Revista de Biología Tropical*, 44(1), 23-30
- Hannon, P., y Flaws, J. (2015). The Effects of Phthalates on the Ovary. *Frontiers in Endocrinology*, 6, 1-19. <https://doi.org/10.3389/fendo.2015.00008>
- Hassanzadeh, N., Esmaili Sari, A., Khodabandeh, S., y Bahramifar, N. (2014). Occurrence and distribution of two phthalate esters in the sediments of the Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). *Marine Pollution Bulletin*, 89(1-2), 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.017>



- Hauser, R., Duty, S., Godfrey-Bailey, L., y Calafat, A. (2004). Medications as a source of human exposure to phthalates. *Environmental Health Perspectives*, 112(6), 751-753. <https://doi.org/10.1289/ehp.6804>
- Hauser, R. y Calafat A. (2005). Phthalates and human health. *Occupational and Environmental Medicine*, 62(11), 806-818. <https://doi.org/10.1136/oem.2004.017590>
- Hernández-Quiroz M., Ruiz-Meza D., Rojo-Callejas F., y Ponce de León-Hill C. (2019). Determinación de la distribución de contaminantes emergentes en agua intersticial en sedimentos de humedal mediante la optimización y validación de un método analítico. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 35 (2) 407-419. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.12>
- Herrera A. E. y Soto Castor R. (2018). Physicochemical characteristics. En M. E. Castellanos-Páez, A. Herrera, J. Aldeco-Ramírez y M. Pagano (Eds.), *Ecology of the Sontecomapan Lagoon Veracruz* (pp. 9-16). IRD Editions
- Hlisníková, H., Petrovičová, I., Kolena, B., Šidlovská, M., y Sirotkin, A. (2020). Effects and Mechanisms of Phthalates' Action on Reproductive Processes and Reproductive Health: A Literature Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 73, 386-404. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186811>
- Hu, H., Fang, S., Zhao, M., y Jin, H. (2020). Occurrence of phthalic acid esters in sediment samples from East China Sea. *Science of the Total Environment*, 722, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137997>
- Huang, P., Tien, C., Sun, Y., Hsieh, C., y Lee, C. (2008). Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere*, 73(4), 539-544. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.019>
- Jebara, A., Albergamo, A., Rando, R., Potortì, A., Lo Turco, V., Mansour, H., y Di Bella, G. (2021). Phthalates and non-phthalate plasticizers in Tunisian marine samples: Occurrence, spatial distribution and seasonal variation. *Marine Pollution Bulletin*, 163, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111967>



- Kabir, E., Rahman, M., y Rahman, I. (2015). A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(1), 241-258. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009>
- Kanda R. (2019). Reproductive Impact of Environmental Chemicals on Animals. En P. Comizzoli, J. L. Brown y W. V. Holt (Eds.), *Reproductive Sciences in Animal Conservation* (pp. 57-70). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23633-5>
- Kang, L., Wang, Q., He, Q., He, W., Liu, W., Kong, X., Yang, B., Yang, C., Jiang, Y., y Xu F. (2015). Current status and historical variations of phthalate ester (PAE) contamination in the sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11), 10393-10405. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5173-4>
- Kim, S., Lee, Y., y Moon, H. (2020). Occurrence, distribution, and sources of phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from semi-enclosed bays of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 151, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110824>
- Kratochvil, I., Hofmann, T., Rother, S., Schlichting, R., Moretti, R., Scharnweber, D., Hintze, V., Escher, B., Meiler, J., Kalkhof, S., y Bergen, M. (2019). Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) and mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP) but not di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) bind productively to the peroxisome proliferator-activated receptor  $\gamma$ . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(S1), 75-85. <https://doi.org/10.1002/rcm.8258>
- Lee, Y., Lee, J., Choe, W., Kim, T., Lee, J., Kho, Y., Choi, K., y Zoh, K. (2019). Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea. *Environment International*, 126, 635-643. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.059>
- Li, X., Yin, P., y Zhao, L. (2016). Phthalate esters in water and surface sediments of the Pearl River Estuary: distribution, ecological, and human health risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19), 19341-19349. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7143-x>



- Lin, K., Chen, C., Chen, C., Lim, Y., Kao, C., y Dong, C. (2022). Seasonal Variation of Phthalate Esters in Urban River Sediments: A Case Study of Fengshan River System in Taiwan. *Sustainability*, 14(1), 2-14. <https://doi.org/10.3390/su14010347>
- Liu, H., Cui, K., Zeng, F., Chen, L., Cheng, Y., Li, H., Li, S., Zhou, X., Zhu, F., Ouyang, G., Luan, T., y Zeng, Z. (2014). Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 83(1), 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.038>
- Liu, Y., He, Y., Zhang, J., Cai, C., Breider, F., Tao, S., y Liu, W. (2020). Distribution, partitioning behavior, and ecological risk assessment of phthalate esters in sediment particle-pore water systems from the main stream of the Haihe River, Northern China. *Science of the Total Environment*, 745, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141131>
- Loring D. H. y Rantala R. T. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, 32, 235-283
- Lu, C. (2009). Prediction of Environmental Properties in Water–Soil–Air Systems for Phthalates. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83(2), 168-173. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9728-2>
- Luna Martínez M. A. (2004). *Desarrollo de una metodología para la determinación de ésteres de ftalato en leche y derivados*. [Tesis]. <http://132.248.9.195/ppt2004/0331194/Index.html>
- Mackintosh, C., Maldonado, J., Hongwu, J., Hoover, N., Chong, A., Ikonomou, M., y Gobas, F. (2004). Distribution of Phthalate Esters in a Marine Aquatic Food Web: Comparison to Polychlorinated Biphenyls. *Environmental Science & Technology*, 38(7), 2011-2020. <https://doi.org/10.1021/es034745r>
- Malem, F., Soonthondecha, P., Khawmodjod, P., Chunchakorn, V., Whitlow, H., y Chienthavorn, O. (2019). Occurrence of phthalate esters in the eastern coast



- of Thailand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(10), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7785-5>
- Martínez, M., Rovira, J., Prasad Sharma, R., Nadal, M., Schuhmacher, M., y Kumar, V. (2018). Comparing dietary and non-dietary source contribution of BPA and DEHP to prenatal exposure: A Catalonia (Spain) case study. *Environmental Research*, 166, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.008>
- Mbusnum, K., Malleret, L., Deschamps, P., Khabouchi, I., Asia, L., Lebarillier, S., Menot, G., Onguene, R., y Doumenq, P. (2020). Persistent organic pollutants in sediments of the Wouri Estuary Mangrove, Cameroon: Levels, patterns and ecotoxicological significance. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111542>
- Mearns, A., Reish, D., Oshida, P., Morrison, A., Rempel-Hester, M., Arthur, C., Rutherford, N., y Pryor, R. (2016). Effects of Pollution on Marine Organisms. *Water Environment Research*, 88(10), 1693-1807. <https://doi.org/10.2175/106143016x14696400495695>
- Miller J. N. y Miller J. C. (2002). Métodos de calibración en análisis instrumental: regresión y correlación. En Miller J. N. y Miller J. C, *Estadística y quimiometría para química analítica* (pp. 111-155). Prentice Hall.
- Mirnaghi, F., Goryński, K., Rodriguez-Lafuente, A., Boyacı, E., Bojko, B., y Pawliszyn, J. (2013). Microextraction versus exhaustive extraction approaches for simultaneous analysis of compounds in wide range of polarity. *Journal of Chromatography A*, 1316, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.084>
- Monneret, C. (2017). What is an endocrine disruptor? *Comptes Rendus Biologies*, 340(9-10), 403-405. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2017.07.004>
- Mukhopadhyay, M., Sampath, S., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., y Chakraborty, P. (2020). Plasticizers and bisphenol A in Adyar and Cooum riverine sediments, India: occurrences, sources and risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(9), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00516-3>



- Naidu, R., Arias Espana, V., Liu, Y., y Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, 350-357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>
- Namieśnik, J., y Górecki T. (2001). Preparation of environmental samples for the determination of trace constituents. *Polish Journal of Environmental Studies* 10(2), 77-84.
- National Institutes of Health (NIH), PubChem (s.f.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-2014 [Secretaría del Trabajo y Previsión Social]. Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral- Reconocimiento, evaluación y control. 28 de abril de 2014
- Ortíz, L., Sánchez, E., y Gutiérrez, M. (1993). Análisis de suelos, fundamentos y técnicas. *Parte I. Universidad Autónoma del Estado de Morelos*.
- Pérez-Feás, C., Barciela-Alonso, M., Sedes-Díaz, A., y Bermejo-Barrera, P. (2010). Phthalates determination in pharmaceutical formulae used in parenteral nutrition by LC-ES-MS: importance in public health. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(2), 529-535. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3337-0>
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R., Tyagi, R., y Surampalli, R. (2011). Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.014>
- Pintado-Herrera, M., González-Mazo, E., y Lara-Martín, P. (2016). In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A*, 1429, 107-118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
- Priego-Capote, F., y Luque de Castro, M. (2004). Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 23(9), 644-653. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.06.006>
- Ramsar Sites Information Service, Ramsar (s.f.). <https://rsis.ramsar.org/ris/1342>



- Sánchez Campos M. A. (2021). *Contaminación por microplásticos en agua, zooplancton y sedimentos de la Laguna de Sontecomapan, Veracruz*. [Tesis]. <http://132.248.9.195/ptd2021/junio/0813116/Index.html>
- Santos, F., y Galceran, M. (2003). Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1000(1-2), 125-151. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)00305-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)00305-4)
- Sardiña, P., Leahy, P., Metzeling, L., Stevenson, G., y Hinwood, A. (2019). Emerging and legacy contaminants across land-use gradients and the risk to aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 695, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133842>
- Scientific Committee on Consumer Products (SCCP). Health and Consumer Protection DG. (2007). *Opinion on phthalates in cosmetic products* [Archivo PDF]. [https://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_sccp/docs/sccp\\_o\\_106.pdf](https://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_106.pdf)
- Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks (SCHEER). (2019). *Guideline on the benefit-risk assessment of the presence of phthalates in certain medical devices covering phthalates which are carcinogenic, mutagenic, toxic to reproduction (CMR) or have endocrine-disrupting (ED) properties* [Archivo PDF]. [https://ec.europa.eu/health/sites/default/files/scientific\\_committees/scheer/docs/scheer\\_o\\_015.pdf](https://ec.europa.eu/health/sites/default/files/scientific_committees/scheer/docs/scheer_o_015.pdf)
- Servicio de Información sobre Sitios Ramsar. (2021). Manglares y humedales de la Laguna de Sontecomapan. <https://rsis.ramsar.org/es/ris/1342?language=es>
- Skoog, Douglas A., F. James Holler y Stanley R. Crouch. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición. (p. 799). CENGAGE Learning.
- Sousa, J., Ribeiro, A., Barbosa, M., Pereira, M., y Silva, A. (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 146-162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>



- Tadeo, J., Sánchez-Brunete, C., Albero, B., García-Valcárcel, A., y Pérez, R. (2012). Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples. *Central European Journal of Chemistry*, 10(3), 480-520. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0157-9>
- Tobiszewski, M., Mechlińska, A., Zygmunt, B., y Namieśnik, J. (2009). Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 28(8), 943-951. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.06.001>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2021). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>
- Vargas-Berrones, K., Bernal-Jácome, L., Díaz de León-Martínez, L., y Flores-Ramírez, R. (2020). Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. *Science of the Total Environment*, 726, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>
- Vázquez, M., Gutiérrez, R., Pérez, J., Escobar, A., Rivera, J., y Vega, S. (2017). Presencia de ftalatos en agua embotellada comercializada en la Ciudad de México y su migración durante el almacenamiento a diferentes temperaturas. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 8(5), 91-103. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2017-05-06>
- Vilela, C., Bassin, J., y Peixoto, R. (2018). Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. *Environmental Pollution*, 235, 546-559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.098>
- Wen H. J., Huang H. B., Tsai T. L., y Wang S. L. (2020). Phthalates. En R. P. Kishi y P. Grandjean. *Health Impacts of Developmental Exposure to Environmental Chemicals* (pp. 375-404). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-0520-1\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-15-0520-1_15)



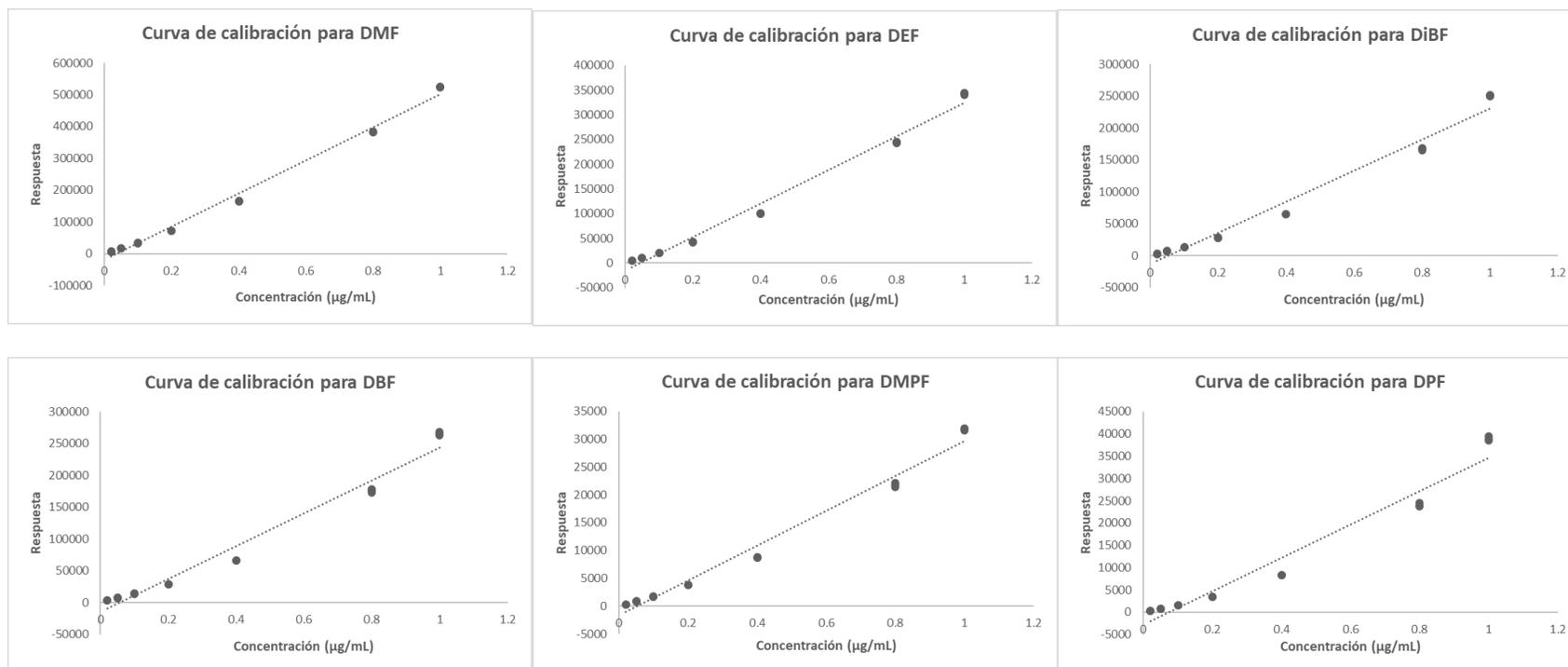
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., y Guo, X. (2021). Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 753, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141891>
- Yilmaz, B., Terekeci, H., Sandal, S., y Kelestimur, F. (2019). Endocrine disrupting chemicals: exposure, effects on human health, mechanism of action, models for testing and strategies for prevention. *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, 21(1), 127-147. <https://doi.org/10.1007/s11154-019-09521-z>
- Yousefi, Z., Ala, A., Babanezhad, E., y Ali Mohammadpour, R. (2019). Evaluation of exposure to phthalate esters through the use of various brands of drinking water bottled in polyethylene terephthalate (PET) containers under different storage conditions. *Environmental Health Engineering and Management*, 6(4), 247-255. <https://doi.org/10.15171/ehem.2019.28>
- Zhang, B., Gao, Y., Lin, C., Yang, W., Liu, T., Liu, X., y Wang, Y. (2020). Spatial distribution of phthalate acid esters in sediments of the Laizhou Bay and its relationship with anthropogenic activities and geochemical variables. *Science of the Total Environment*, 722, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137912>
- Zhang, Y., Jiao, Y., Li, Z., Tao, Y., y Yang, Y. (2021). Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies. *Science of the Total Environment*, 771, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145418>
- Zhao, X., Shen, J., Zhang, H., Li, X., Chen, Z., y Wang, X. (2020). The occurrence and spatial distribution of phthalate esters (PAEs) in the Lanzhou section of the Yellow River. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(16), 19724-19735. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08443-7>
- Żwir-Ferenc A. y Biziuk M. (2006). Solid Phase Extraction Technique-Trends, Opportunities and Applications. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(5), 677-690.

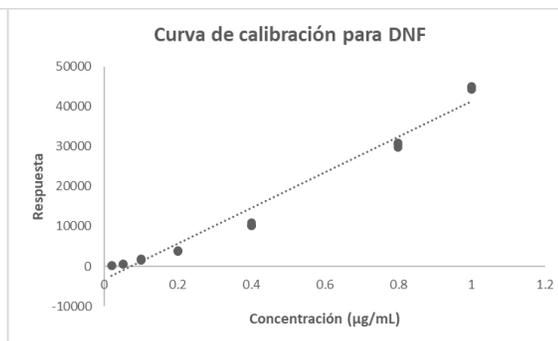
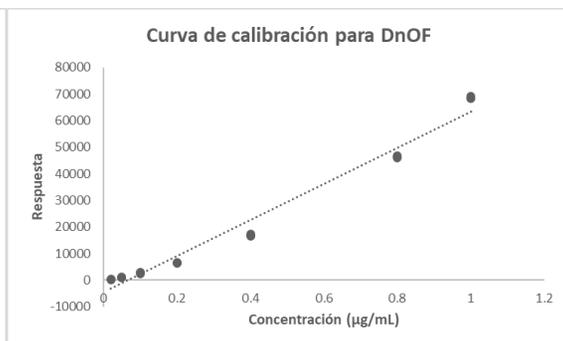
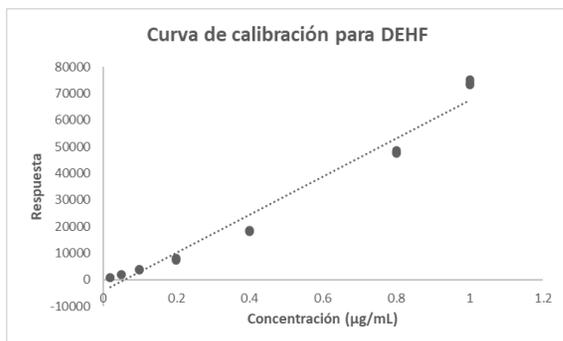
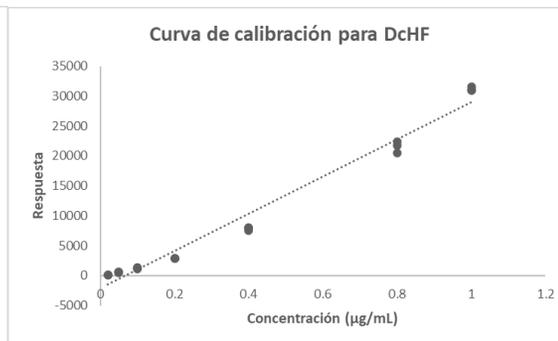
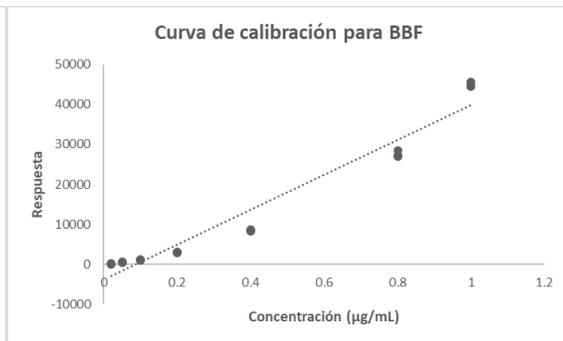
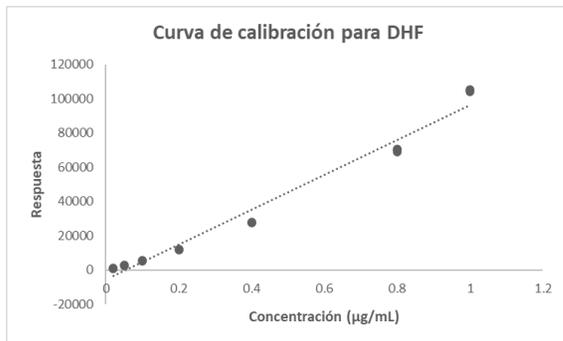


## 12. ANEXOS

### 12.1 Comparación entre curvas de calibración

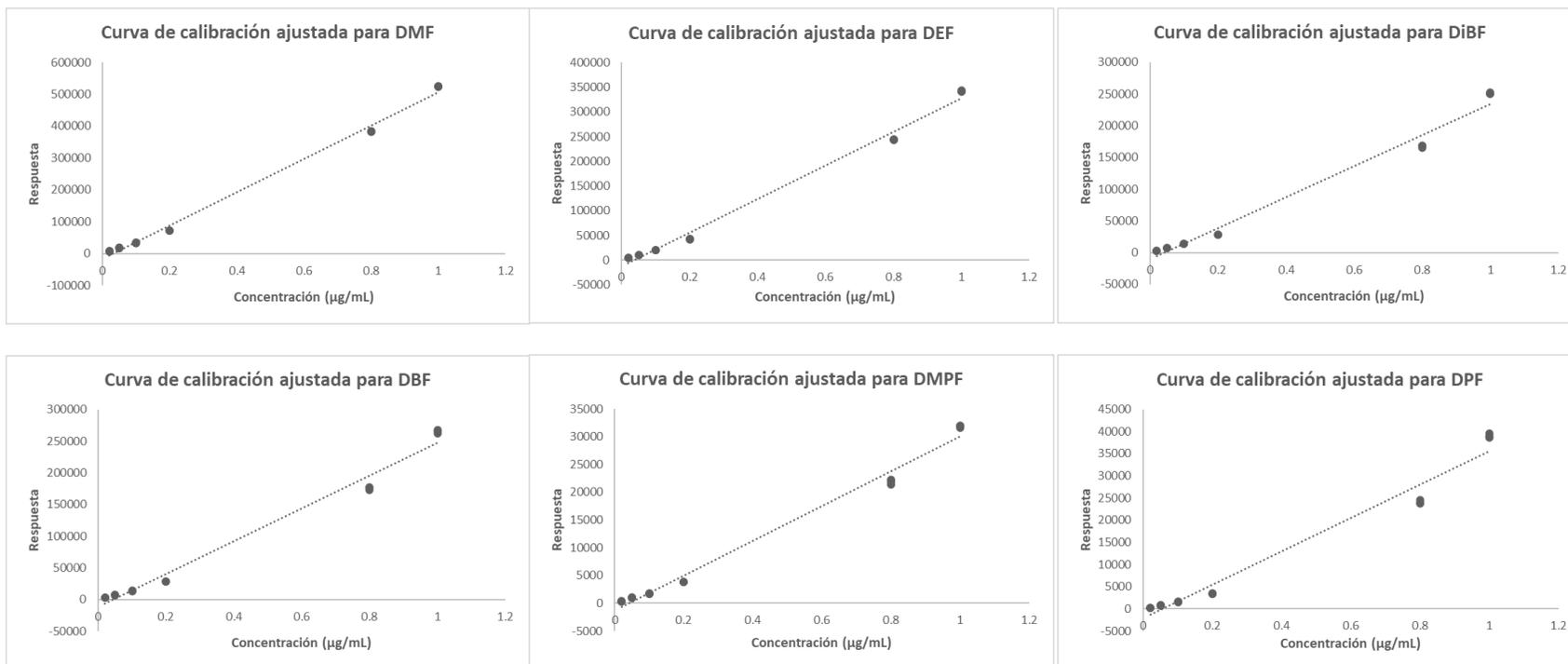
#### 12.1.1 Curva de calibración original

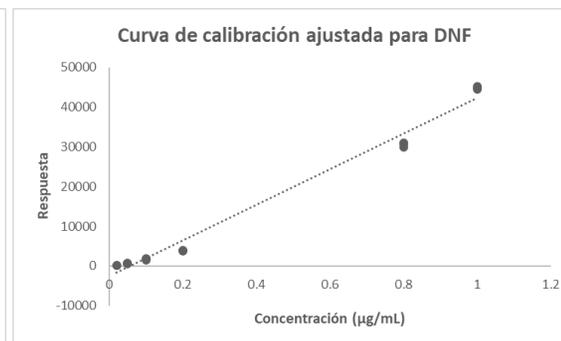
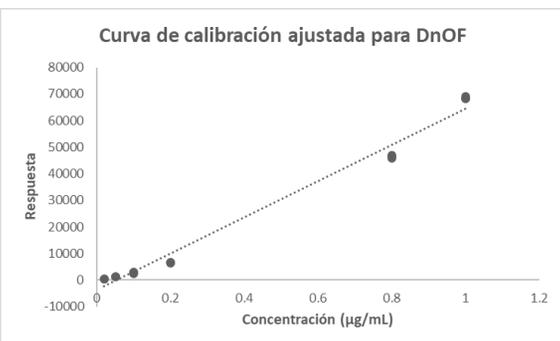
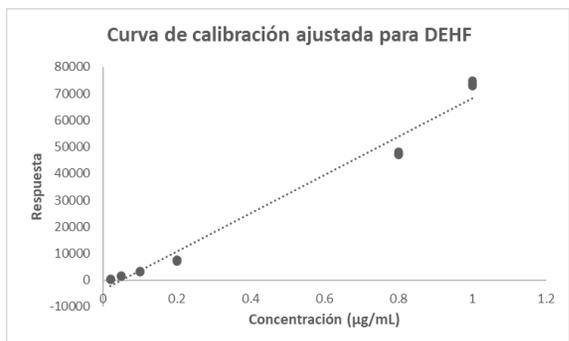
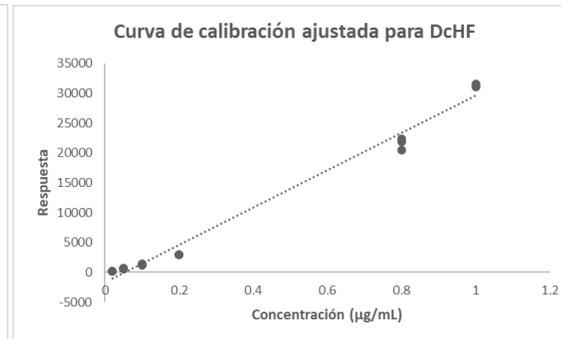
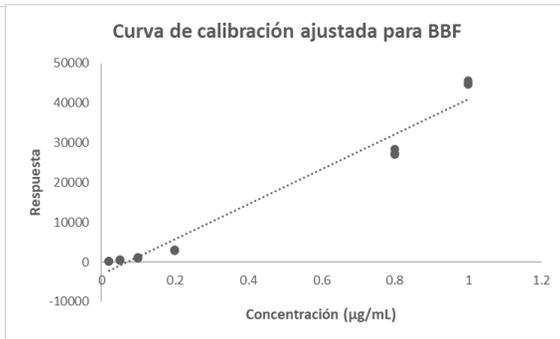
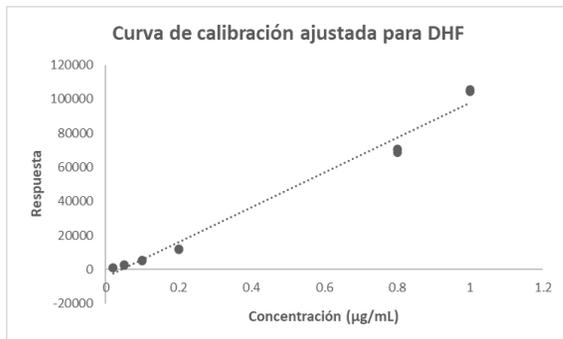






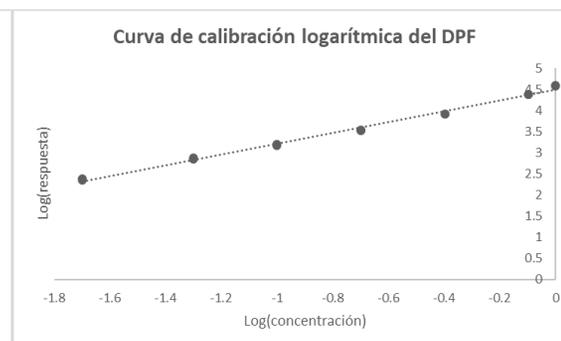
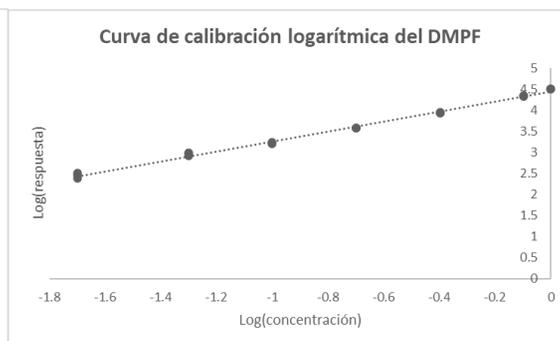
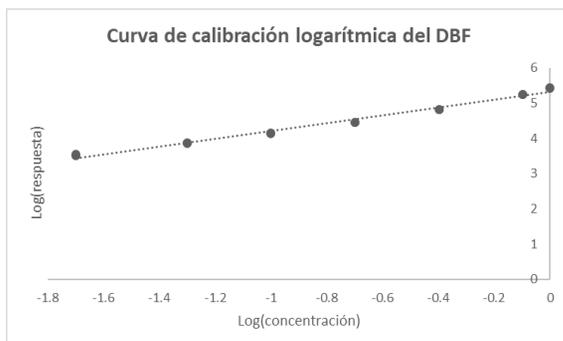
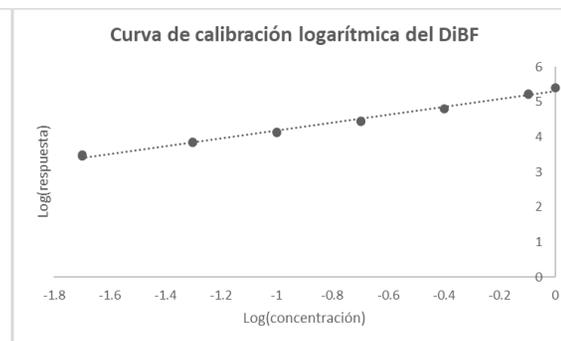
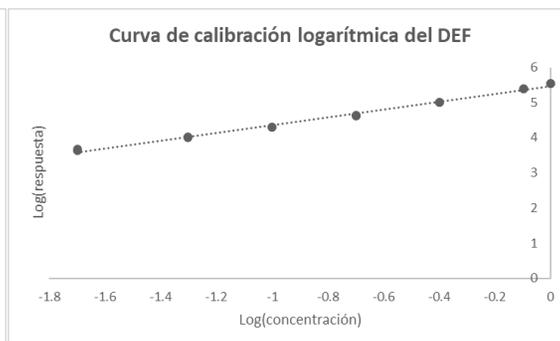
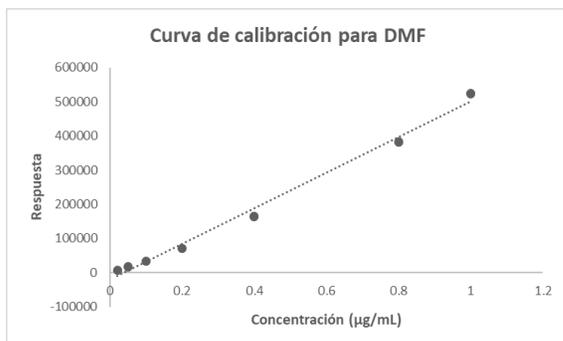
### 12.1.2 Curva de calibración ajustada a seis puntos

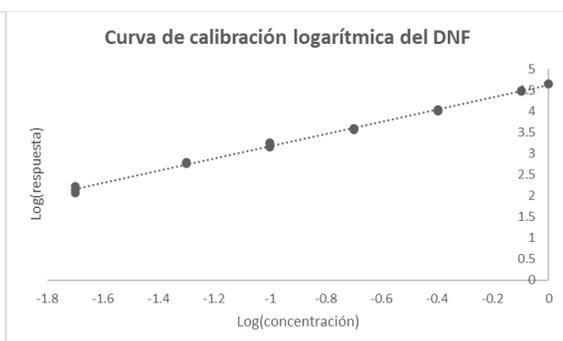
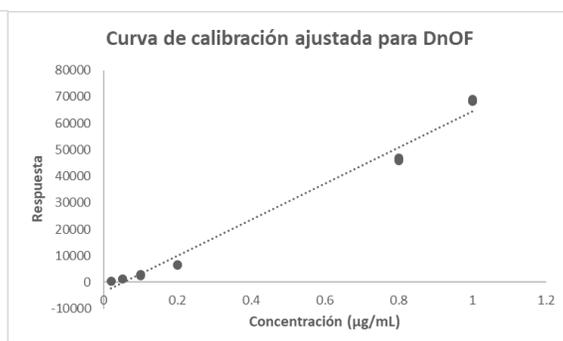
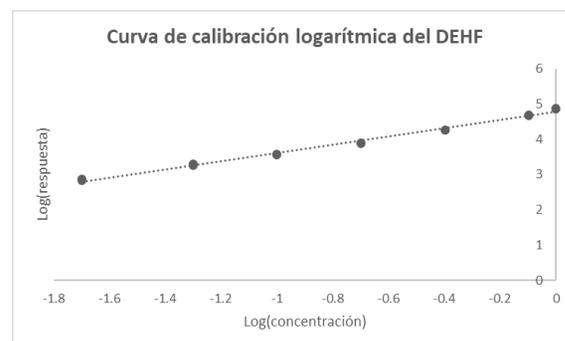
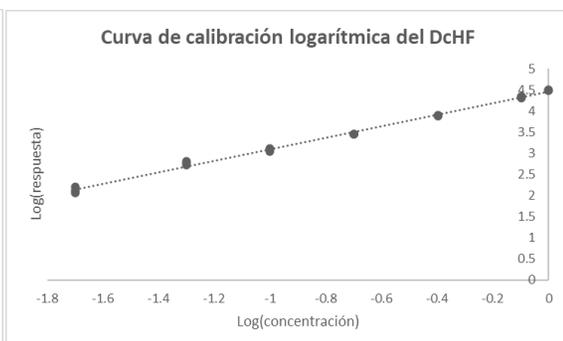
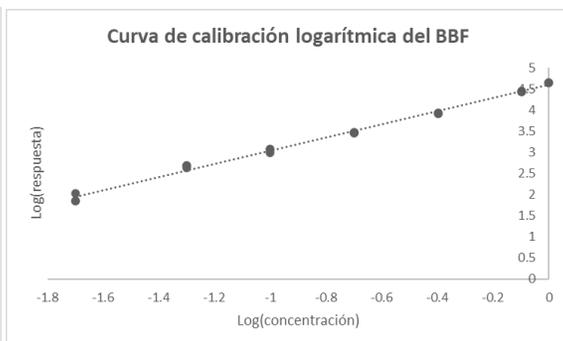
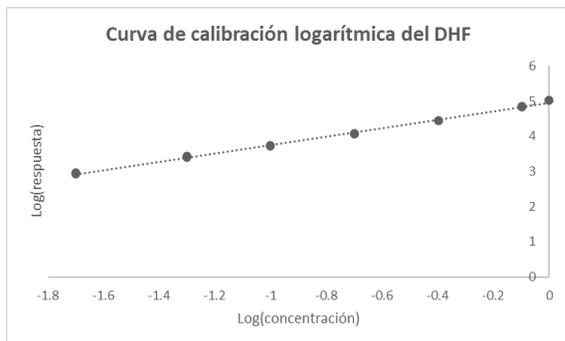






### 12.1.3 Curva de calibración logarítmica







## 12.2 Regresión lineal

### 12.2.1 Curva de calibración original

FTALATO	PARÁMETRO			
	m	b	r	R <sup>2</sup>
DMF	520775.4	-19678.4	0.996	0.992
DEF	339154.4	-15320.8	0.994	0.988
DiBF	243968.4	-13096.1	0.989	0.978
DBF	258046.0	-14588.4	0.987	0.974
DMPF	31204.8	-1606.1	0.991	0.983
DPF	37449.5	-2718.9	0.979	0.959
DHF	102279.3	-5663.3	0.989	0.979
BBF	43680.0	-3810.4	0.976	0.954
DcHF	31101.5	-2081.9	0.989	0.979
DEHF	71634.4	-4216.6	0.986	0.972
DnOF	67808.7	-4560.2	0.989	0.978
DNF	44590.4	-3251.4	0.988	0.975

**12.2.2 Curva de calibración ajustada a seis puntos**

FTALATO	PARÁMETRO			
	m	b	r	R <sup>2</sup>
DMF	521787.4	-16048.8	0.997	0.995
DEF	340012.9	-12345.9	0.996	0.993
DiBF	244796.2	-10126.9	0.993	0.986
DBF	258995.3	-11557.3	0.992	0.984
DMPF	31294.2	-1224.7	0.994	0.989
DPF	37617.1	-2053.9	0.987	0.973
DHF	102599.9	-4453.8	0.993	0.986
BBF	43899.0	-2988.4	0.985	0.971
DcHF	31208.5	-1633.6	0.994	0.987
DEHF	71893.3	-3694.6	0.990	0.981
DnOF	68048.5	-3641.4	0.993	0.986
DNF	44766.1	-2556.8	0.993	0.986



---

---

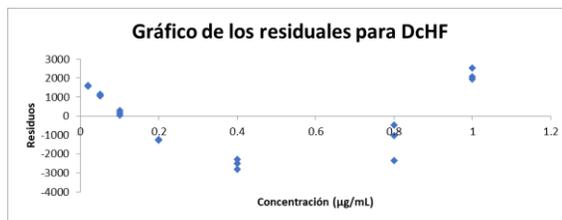
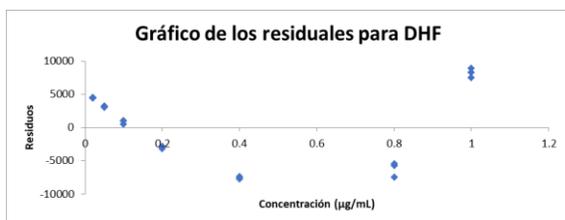
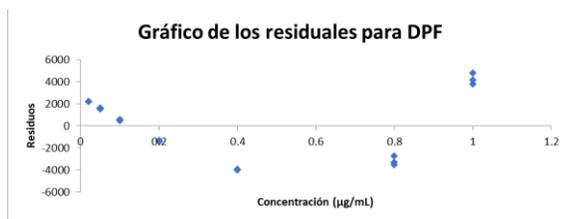
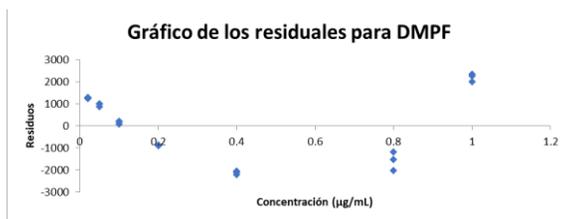
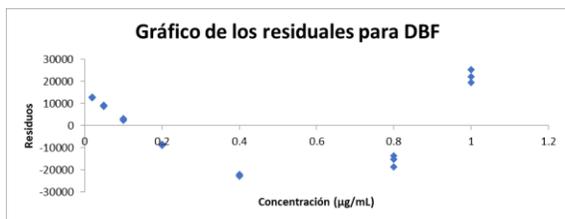
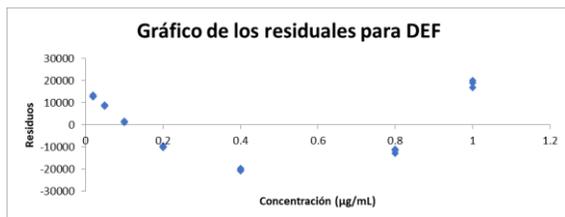
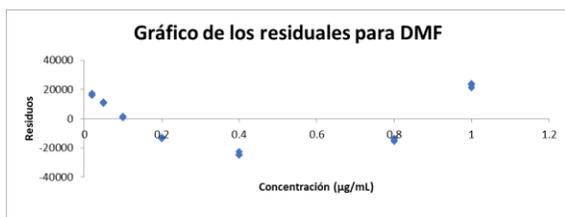
### 12.3 Coeficientes de correlación para cada modificación a la curva de calibración

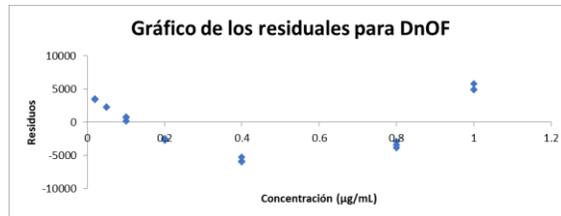
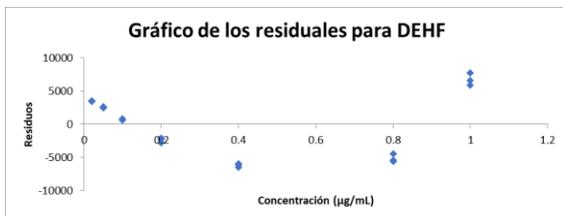
<b>FTALATO</b>	<b>CURVA DE CALIBRACIÓN ORIGINAL</b>	<b>CURVA DE CALIBRACIÓN AJUSTADA A SEIS PUNTOS</b>	<b>CURVA DE CALIBRACIÓN CON AJUSTE LOGARÍTMICO</b>
DMF	0.996	0.997	0.998
DEF	0.994	0.996	0.997
DiBF	0.989	0.993	0.996
DBF	0.987	0.992	0.994
DMPF	0.991	0.994	0.998
DPF	0.979	0.987	0.997
DHF	0.989	0.993	0.998
BBF	0.976	0.985	0.997
DcHF	0.989	0.994	0.998
DEHF	0.986	0.990	0.996
DnOF	0.989	0.993	0.999
DNF	0.988	0.993	0.999



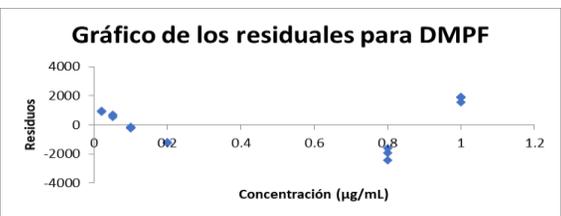
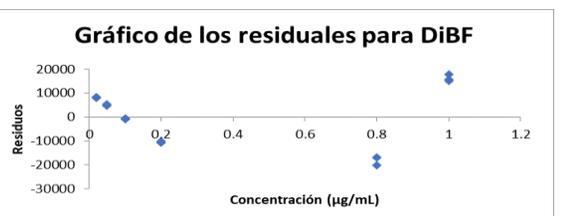
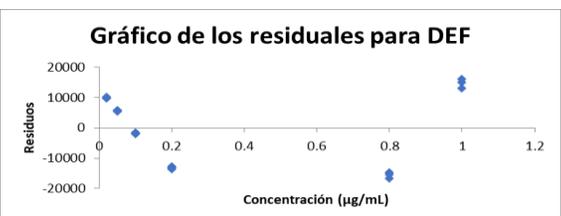
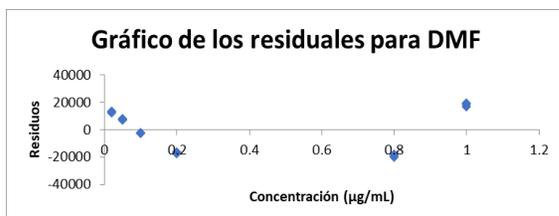
## 12.4 Gráfico de los residuales

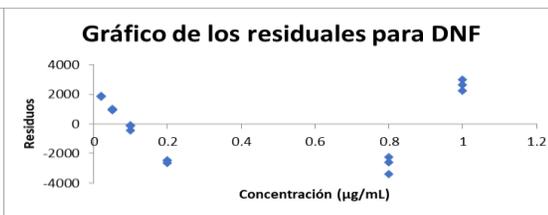
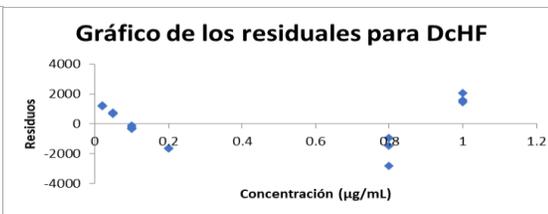
### 12.4.1 Residuales para la curva de calibración original



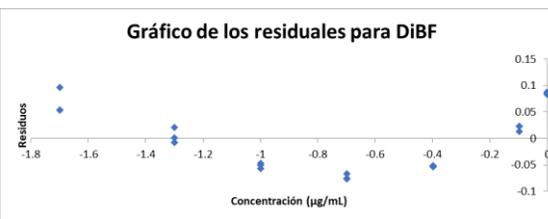
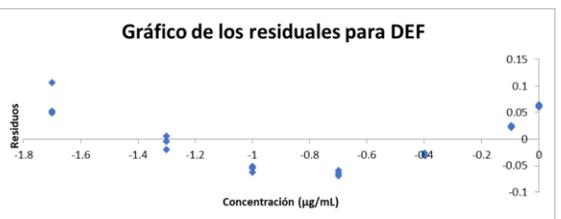
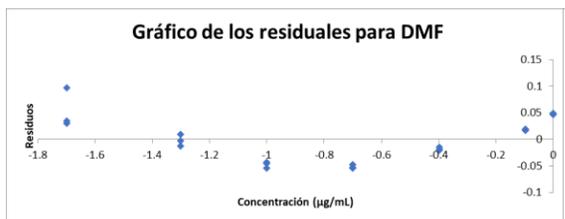


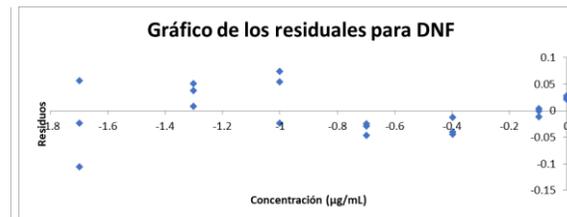
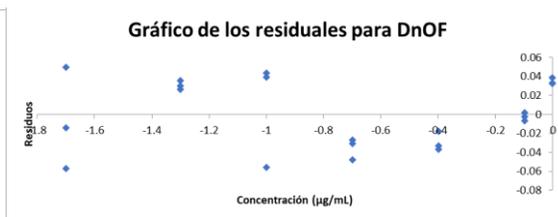
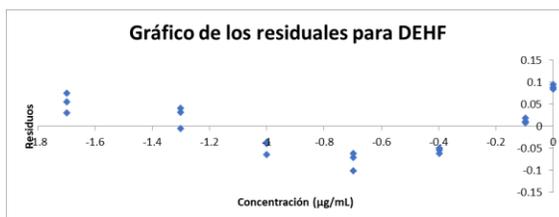
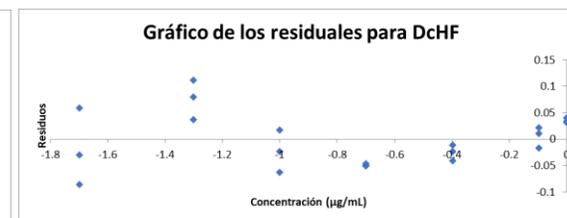
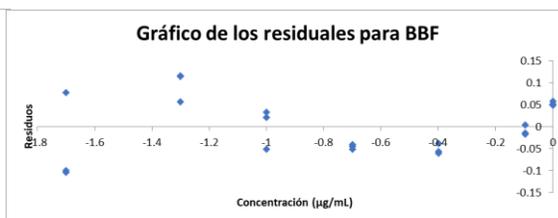
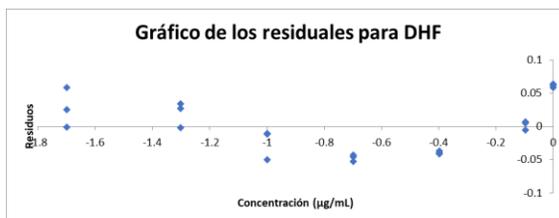
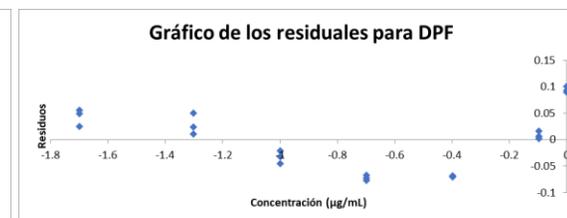
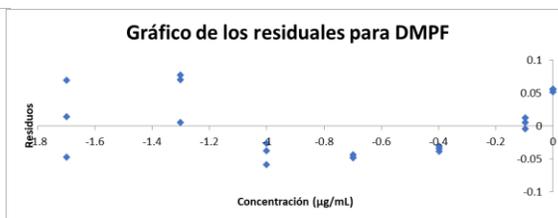
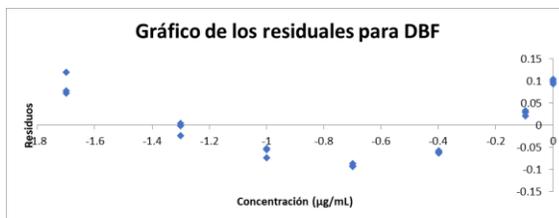
### 12.4.2 Residuales para la curva de calibración ajustada a seis puntos





### 12.4.3 Residuales para la curva de calibración logarítmica







## 12.5 Resultados experimentales

### 12.5.1 Respuesta experimental corregida

ESTACIÓN	DMF	DEF	DiBF	DBF	DMPF	DPF	DHF	BBF	DcHF	DEHF	DnOF	DNF
E.S. 1	3112	11213	4376	25504	520	122230	989	6002	18786	474932951	23318	12683
E.S. 2	1170	7314	2943	34522	20.6	191796	281	12636	751366	504509728	13126	12955
E.S. 3	1074	6491	3162	22985	140	160983	101	14667	671888	459816203	8739	11380
E.S. 4	573	5115	523	12811	6.3	148094	229	13710	624368	440431593	8271	10425
E.S. 5	1716	9800	4295	31239	1022	299984	1630	27588	1268803	559749339	25340	17364
E.S. 6	1005	6206	1197	20710	N.D.	258286	n.d.	23724	1131105	519241547	10351	14390
E.S. 7	1864	10276	4297	68527	N.D.	335316	129	32747	1316362	574889744	22151	15460
E.S. 8	1439	7225	2794	45140	N.D.	183389	n.d.	15604	618371	451137479	10783	8565
E.S. 9	1498	7926	1413	30711	N.D.	220508	n.d.	6562	763303	483155248	9085	12113
E.S. 10	2817	11561	3754	47280	15.2	302613	290	29905	1163037	546956551	22073	14063
E.S. 11	1320	7646	2189	34100	N.D.	213447	n.d.	20448	790927	466638491	14705	10296

N.D. No Determinado, n.d. no detectado (<0.0095 µg/g)

**12.5.2 Concentración experimental ( $\mu\text{g/g}$ )**

ESTACIÓN	DMF	DEF	DiBF	DBF	DMPF	DPF	DHF	BBF	DcHF	DEHF	DnOF	DNF
E.S. 1	0.044	0.078	0.072	0.15	0.068	3.3	0.065	0.23	0.67	6630	0.41	0.36
E.S. 2	0.040	0.067	0.066	0.19	0.052	5.2	0.058	0.38	24.2	7043	0.26	0.36
E.S. 3	0.039	0.064	0.067	0.15	0.056	4.4	0.056	0.42	21.7	6419	0.20	0.33
E.S. 4	0.039	0.060	0.056	0.11	0.052	4.0	0.058	0.40	20.1	6148	0.19	0.31
E.S. 5	0.041	0.074	0.071	0.18	0.084	8.1	0.071	0.72	40.9	7814	0.44	0.46
E.S. 6	0.040	0.063	0.059	0.14	N.D.	7.0	n.d.	0.63	36.4	7249	0.22	0.40
E.S. 7	0.041	0.075	0.071	0.32	N.D.	9.0	0.057	0.84	42.4	8025	0.39	0.42
E.S. 8	0.041	0.067	0.065	0.23	N.D.	5.0	n.d.	0.44	19.9	6298	0.23	0.27
E.S. 9	0.041	0.069	0.060	0.18	N.D.	6.0	n.d.	0.24	24.6	6745	0.20	0.35
E.S. 10	0.043	0.079	0.069	0.24	0.052	8.1	0.058	0.77	37.5	7635	0.39	0.39
E.S. 11	0.040	0.068	0.063	0.19	N.D.	5.8	n.d.	0.56	25.5	6514	0.28	0.30

N.D. No Determinado, n.d. no detectado ( $<0.0095 \mu\text{g/g}$ )



## 12.6 Pruebas de contraste

### 12.6.1 Contraste de Dixon

Para esta prueba se evaluó la posible anomalía del quinto nivel asociado a la concentración de 4 µg/mL para cada réplica de la curva original (siete puntos), a un valor de  $\alpha = 0.05$ , en donde el valor crítico de Q es 0.507.

FTALATO	Q CALCULADA		
	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3
DMF	0.185	0.178	0.180
DEF	0.174	0.167	0.168
DiBF	0.150	0.145	0.147
DBF	0.147	0.141	0.143
DMPF	0.159	0.156	0.161
DPF	0.128	0.126	0.126
DHF	0.152	0.152	0.153
BBF	0.120	0.124	0.128
DcHF	0.162	0.150	0.165
DEHF	0.143	0.147	0.141
DnOF	0.148	0.154	0.157
DNF	0.142	0.146	0.156



### 12.6.2 Contraste de Grubbs

Para esta prueba se evaluó la posible anomalía del quinto nivel asociado a la concentración de 4 µg/mL para cada réplica de la curva original (siete puntos), a un valor de  $\alpha = 0.05$ , en donde el valor crítico de  $G$  es 1.94.

FTALATO	G CALCULADA		
	CURVA 1	CURVA 2	CURVA 3
DMF	0.027	0.037	0.037
DEF	0.062	0.073	0.073
DiBF	0.115	0.123	0.124
DBF	0.128	0.142	0.143
DMPF	0.088	0.090	0.090
DPF	0.179	0.183	0.190
DHF	0.099	0.108	0.108
BBF	0.221	0.215	0.211
DcHF	0.126	0.131	0.114
DEHF	0.125	0.136	0.140
DnOF	0.136	0.131	0.121
DNF	0.166	0.159	0.135



## 12.7 Prueba de Levene

<b>FTALATO</b>	<b><i>p</i>-valor</b>
DMF	0.787
DEF	0.397
DiBF	0.571
DBF	0.102
DMPF	0.158
DPF	0.122
DHF	0.424
BBF	0.401
DcHF	0.159
DEHF	0.301
DnOF	0.722
DNF	0.429